

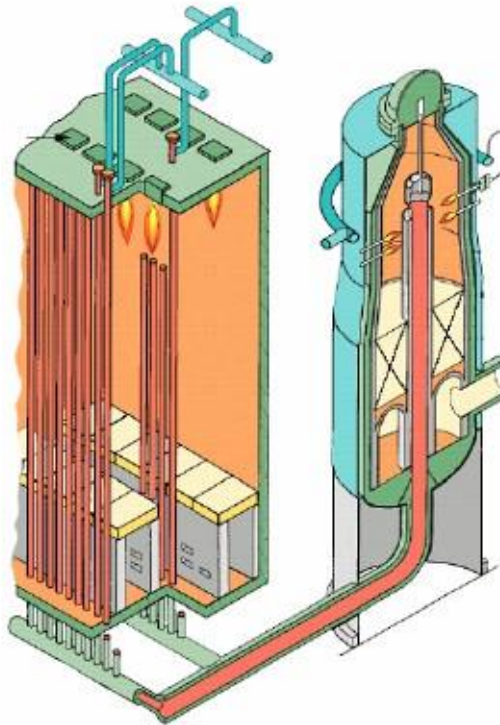
AVRUPA KOMİSYONU



Entegre Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü

Büyük Çapta İnorganik Kimyasalların Üretimi(Amonyak-Asit-Gübre) İçin En Uygun Teknikler Hakkında Kaynak Belge

Ağustos 2007



Bu belge aşağıda öngörülen belgelerden oluşmaktadır (Belgelerin bir kısmı tamamlanmamıştır.)

En Uygun Tekniklere İlişkin Kaynak Belge	Code
Geniş Yakma Tesisleri	LCP
Madeni Yağ ve Gaz Rafinerileri	REF
Dmir-Çelik Üretimi	I&S
Demirli Metaller İşleme Sanayi	FMP
Demirsiz Metal Sanayi	NFM
Demirhane ve Dökümhane Sanayi	SF
Metallerin ve Plastiklerin Yüzey Islahı	STM
Çimento ve Kireç Üretim Sanayi	CL
Cam Üretim Sanayi	GLS
Seramik Üretim Sanayi	CER
Büyük Hacimli Organik Kimyasal Sanayi	LVOC
İnce Kimyasal Maddelerin Üretimi	OFC
Polimerlerin Üretimi	POL
Klor – Alkali Üretim Sanayi	CAK
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar- Amonyak, Asit ve Gübre Sanayi	LVIC-AAF
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar- Katı ve Diğer Sanayi	LVIC-S
Özel Uygulama İnorganik Kimyasalların Üretimi	SIC
Kimya Sektöründe Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri	CWW
Atık Arıtma Sanayi	WT
Atık Yakma	WI
Madencilik Faaliyetlerinde Atıkların ve Atık Kayaların Yönetimi	MTWR
Kağıt Hamuru ve Kağıt Sanayi	PP
Tekstil Sanayi	TXT
Derilerin ve Postların Tabaklanması	TAN
Mezbahalar ve Hayvan Yan Ürünleri Sanayi	SA
İçecek ve Süt Sanayi	FDM
Kümes Hayvanlarının ve Domuzların Yoğun Bir Şekilde Yetiştirilmesi	ILF
Organik Çözeltilerin Kullanılmasıyla Zemin Islahı	STS
Endüstriyel Soğutma Sistemleri	CV
Depodan Çıkan Salınım	ESB
Kaynak Belge	
Denetlemeye İlişkin Genel Prensipler	MON
Finansman Çapraz Medya Etkileri	ECM
Enerji Verimliliği Teknikleri	ENE

Taslağın elektronik versiyonu ve tamamlanan belgeler aşağıda yer alan web adresine yayımlanmaktadır.

<http://eippcb.jrc.es>

İDARİ ÖZET

“Büyük Çapta İnorganik Kimyasalların Üretimi İçin En Uygun Teknikler Kaynak Belgesi” başlıklı BAT(En Uygun Teknikler) Kaynak Belgesi(BREF), Konsey’in 96/61/EC(IPPC Direktifi)nin 16.Maddesinin 2.Fıkrası uyarınca yapılan bilgi değişikliğini ortaya koyar. Bu idari özet, ana bulguları, BAT sonuçlarının başlıca özetlerini, ilgili tüketim ve salınım seviyelerinin bir tanımını içerir. Bu içerik, Bu belgenin hedeflerini, bu hedeflerin nasıl uygulanması gerektiğini ve yasal yükümlülükleri açıklayan önsöz ile birlikte okunmalıdır. Sıradan bir belge olarak da okunabilir ancak bir özet olarak bu belgenin karmaşıklığını yansıtmaz. Bu yüzden BAT Karar alma mekanizmasında bir vasıta olarak bu belgenin yerine kullanılması amaçlanmamaktadır.

Bu belgenin Kapsamı

Bu belge, IPPC Direktifinin 1.Ekinde aşağıdaki gibi yer alan maddeleri esas alır.

4.2(a) amonyak, hidrojen florid

4.2(b) hidroflorik asit, fosforik asit, nitrik asit, sülfürik asit, oleum

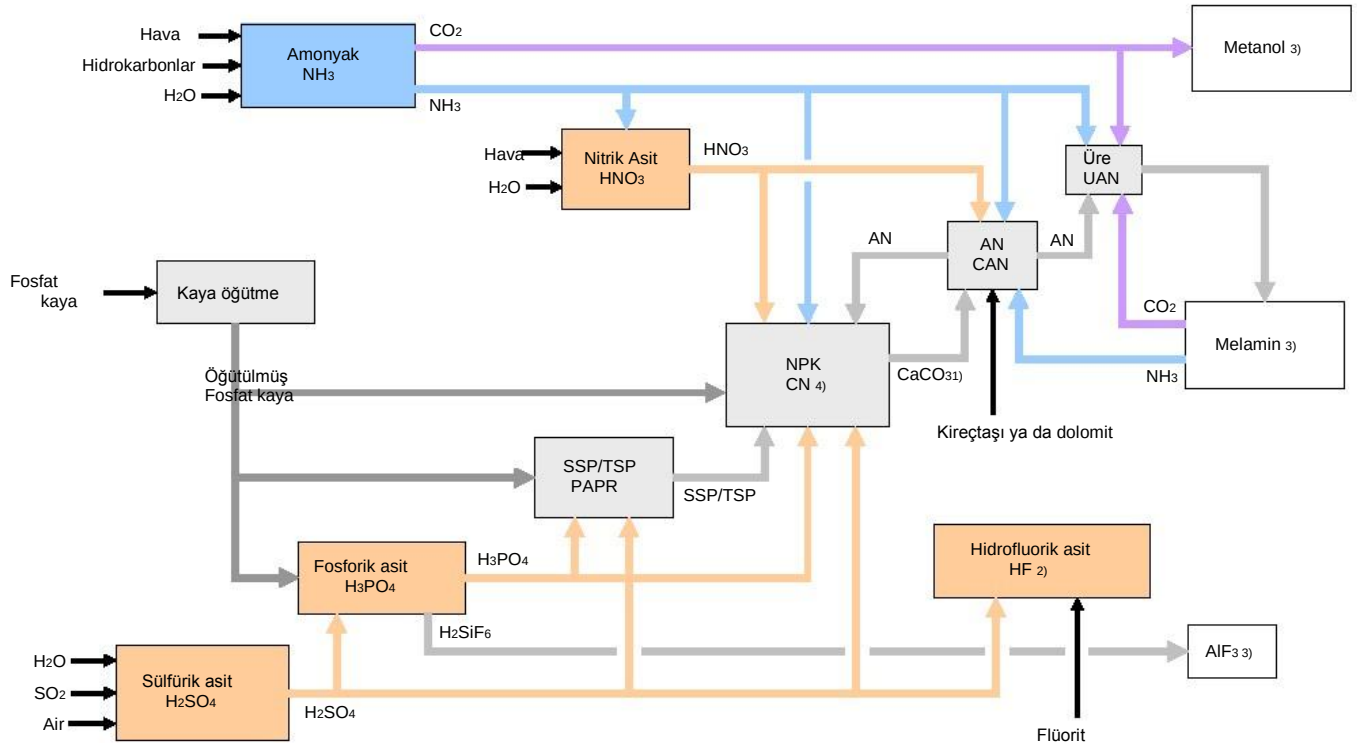
4.3 fosfor-nitrojen-ya da potasyum bazlı gübreler(basit ya da bileşik gübreler)

Amonyakın, nitrik asidin, sülfürik asit ve fosforik asidin başlıca kullanım amacı gübre üretimi olmasına rağmen, bu belgenin kapsamı gübre dozu ürünlerinin üretimi ile sınırlandırılmaz. Yukarıdaki liste göz önünde bulundurulursa, bu belge amonyak üretimi için sentez gaz üretimini ve kullanılan asitlerin yenilenmesi ya da demirsiz metal üretiminde ortaya çıkan SO₂ gibi çeşitli işlemler sonucu ortaya çıkmış SO₂ gazı temelli sülfürik asidin üretimini de kapsar. Ancak demirsiz metallerin üretimi ile ilgili detaylı bilgi Demirsiz Metal Sanayi Kaynak Belgesi’nde(BREF) bulunabilir.

I.Genel Açıklama

Gübre sanayi, bitkilerde uygun biçimlerde bulunan nitrojen,fosfor ve potasyum ana maddelerinin tedariki ile yakından ilgilidir. Nitrojen elementsel formda N harfi ile gösterilir fakat fosfor ve potas oksit olarak(P₂O₅K₂o)olarak ya da (P,K)olarak gösterilir. Ayrıca sülfür, süperfosfat ve amonyumsülfat içeriğinde bulunan üretimlerde mevcut olan sülfatlar tarafından büyük oranlarda elde edilir. İkincil öğeler(Kalsiyum, magnezyum, sodyum ve sülfür) üretim işlemi sonucunda ya da ham maddelerinden kazara elde edilebilir. Mikro-öğeler(boron, kobalt, bakır, demir, manganez, molibden, çinko) ana gübrelere dahil edilebilir ya da özel üretim için tedarik edilebilir. Nitrojen içerikli gübrelerin %97’si amonyaktan ve fosfat içerikli gübrelerin %70’i fosforik asitten elde edilmektedir. NH₃, HNO₃, H₂SO₄ ve H₃PO₄ nicelik bakımında en önemli sanayi kimyasallarıdır ve gübre yapımında temel olarak kullanılmakla birlikte diğer çeşitli işlemlerde de kullanılmaktadır. Ancak, HF üretiminin gübre üretimi ile alakası yoktur ve ana uygulamalar demir, cam ve kimya sanayinde florokarbonların üretiminde ham madde gibidir.

Resim I LVIC-AAF sanayileri arasındaki ilişkiyi ve bunun sınırlarını göstermektedir. Bununla ilgili olarak, üretimlerin birleşmesi(sadece gübre değil) nitrojen yada fosfat bazlı gübrelerin üretimine odaklanan entegre bir tesiste gerçekleşir.



Şekil I: LVIC-AAF sanayileri arasındaki bağın ve sınırların gözden geçirilmiş şekli

1) yalnızca nitrofosfat döngüsünün kullanıldığı NPK üretiminde

2) gübre tesislerinde üretilmez td on fertiliser sites

4) CN Ca(NO₃)₂, dır ve HNO₃ nin kireçle nötrleştirilmesi sonucunda üretilir(bu belgede açıklanmamıştır)

3) Bu belgede açıklanmamıştır

II. Üretim ve Çevresel Konular

Genel olarak, LVIC-AAF üretimi uzun yıllar alan bir gelişme sonucunda kaydedilen özel işlemler ve ekipmanlar ile gerçekleştirilir. Ancak, NPK, AN/CAN ve fosfat gübreleri aynı ekipman ve indirim sistemi ile üretilebilir. Üretim kapasitesi günde 100'ler den 3000 tona kadar çıkabilir. Nitrojen bazlı gübre tesisleri kompresör, pompa ve elektrikli motorlar gibi farklı ekipmanların çalıştırılması için mekanik enerji ve ısıtma gereksinimlerini karşılamak için gerekli olan enerjinin büyük bir kısmını tüketmektedir. Genellikle, büyük ekipmanlar buhar türbinleri, küçük ekipmanlar ise elektrik motorları aracılığıyla çalıştırılır. Elektrik ortak şebekeden ya da tesiste yapılan üretin sonucu elde edilir. Buhar, buhar tesisleri, yakma tesisleri aracılığıyla sağlanırken, amonyak, nitrik asit yada sülfürik asit üretiminden elde edilen enerjiyi kullanan atık ısı kazanında üretilir. Gübre üretimi toplam küresel enerji tüketiminin %2-3 üne denk gelmektedir. Batı Avrupa için, bu oran %1 dir. Nitrojen bazlı gübreler bu tüketimin büyük bir bölümüne denk gelmektedir. Gübre üretimi için gerekli enerjinin büyük bir bölümü amonyak üretimi için atmosferik nitrojenin sabitlenmesi ile sağlanır. Büyük orandaki enerji amonyağın üreye dönüştürülmesi için de gerekmektedir. LVIC-AAF sanayileri arasında sülfürik asit ve nitrik asit yüksek, orta dereceli, düşük basınçlı buhar ya da sıcak su olarak enerjinin ihraç edilmesi için bir seçenektir. Bilirli bir kaynağa dayanan ve havaya salınan ana kirlenimler NO_x , SO_2 , HF, NH_3 VE toz büyük oranlarda salınır. HNO_3 'ün üretiminde büyük oranda N_2O sera gazı üretilir. Fosfoalçı gibi bazı yan ürünlerin üretimi büyük miktarlarda olmaktadır. Bu yan üretimler kıymetinin artması için gerekli potansiyele sahiptir ancak, taşıma ücretleri, katışıkların kirliliği doğal kaynaklarla rekabet gibi faktörler başarılı bir pazarlama faaliyetini sınırlandırmaktadır. Bu sebeple, aşırı miktarların ortaya çıkması durumunda boşaltım işlemi gerçekleştirilecektir.

III. En Uygun Teknikler

Ortak Konular

BAT, önemli performans parametrelerini kontrol etmek, P_2O_5 , buhar, su ve CO_2 ve nitrojen için kütle balansını sağlamak için tüm üretim alanında düzenli enerji denetimlerini gözden geçirmek için oluşturulmuştur. Enerji kayıplarının en aza indirilmesi için enerji tüketmeden buhar basıncının düşürülmemesi ya da aşırı buhar üretimini asgari düzeye indirmek için tüm buhar sisteminin adapte edilmesi gerekmektedir. Aşırı termal enerji tesis içinde ve dışında kullanılabilir, yerel faktörler buna engel oluşturuyorsa, son seçenek olarak buhar yalnızca elektrik üretiminde kullanılır.

BAT, geri dönüşüm, buharların yönünün değiştirilmesi, ekipmanın etkin bir şekilde paylaşımı, ısı entegrasyonunun artırılması, yanma havasının önceden ısıtılması, ısı değişimi yeterliliğinin sağlanması, atık su hacimlerinin düşürülmesi, geri dönüşüm kondensatlarının yüklenmesi, sulu fırçalama işlemi, ileri işleme kontrol sistemleri gibi işlemlerin bir araya gelmesi ile üretim tesisinin performansını artırmayı amaçlar.

Amonyak Üretimi

Yeni tesisler için BAT, olağan dönüşüm, azaltılmış birincil düzeltim ya da ısı değişimi ototermal dönüşümü uygulamak için oluşturulmuştur. Tablo I'de gösterilen NO_x konsantrasyon salınımı seviyelerine ulaşmak için Birincil dönüşümde SCNR gibi teknikler(fırın, gerekli sıcaklık/alıkonma süresi penceresine izin verdiği takdirde), düşük NO_x ocakları, amonyağın pürjden ve ani basınç düşmesiyle oluşan gazdan arındırılması ya da oto termal ısı değişikliği dönüşümü için düşük dereceli kükürtsüzleştirme uygulanmalıdır.

BAT rutin enerji denetimlerini yapmak için oluşturulmuştur. Tablo II de yer alan enerji tüketim seviyelerine ulaşmak için gerekli teknikler hidrokarbon beslemenin önceden ısıtılması, yakma havasının önceden ısıtılması, ikinci gaz üretme tribününün kurulması, ocak yakmadaki değişiklikler(gaz tribününün ocaklara göre eşit şekilde dağılımı), konveksiyon borusunun tekrar ayarlanması ve ilave yer, uygun bir buhar tasarruflu proje ile bağlantılı olarak tekrar düzenleme gibi işlemlerdir. Diğer işlemler ise geliştirilmiş CO_2 'in giderilmesi, düşük dereceli kükürtsüzleştirme, izotermik dönüştürme(yeni tesisler için) amonyak dönüştürmelerde katalizör partiküllerinin kullanılması, düşük basınçlı amonyak sentez katalizörleri, kısmen oksitlenme sebebiyle meydana gelen sentez gazının dönüşüm reaksiyonu için sülfüre dayanıklı katalizörün kullanımı, amonyak sentez reaktörün dolaylı olarak soğutulması, amonyak sentezin pürj gazından elde edilen hidrojen, ya da ileri işleme kontrol sisteminin uygulanmasıdır. Kısmi oksitlenmede BAT ile ilgili salınım seviyelerine ulaşmak için ya da Petrol ve Gaz Rafinerileri le ilgili Kaynak Belge(BREF)de sıralanan verimlilik kriterlerini yerine getirmek için Claus ünitesinin artık gaz ıslahı ile birleştirilmesi aracılığıyla sülfür baca gazlarından arındırılmaktadır. BAT NH_3 'ü sıyırma gibi işlemlerle kondansatörlerden ayırmaktır. NH_3 kapalı bir çemberde pürjden ve ani basınç düşmesiyle oluşan gazdan ayrıştırılır. Metnin tümü açma/kapama ve diğer olağanüstü işletimsel şartlar konusunda nasıl hareket edilmesi gerektiğini gösterir.

Nitrik Asit Üretimi

BAT, yenilenebilir enerji üretimi için oluşturulmuştur: kojenerasyon sistemli buhar/elektrik gücü. BAT, N_2O salınımlarını düşürmek ve aşağıdaki yöntemlerin uygulanmasıyla Tablo III' de gösterilen salınım yoğunluk seviyeleri ve emisyon faktörlerine ulaşmak için oluşturulmuştur:

-Ham maddelerin en iyi şekilde filtrelenmesi

-Ham maddelerin en iyi şekilde karıştırılması

Gaz dağılımını katalizörlerden yapılması

Katalizör performansının denetlenmesi ve çalışma süresinin ayarlanması

NH_3 /hava oranının en iyi şekilde ayarlanması

Oksitlenme aşamasında basıncın ve sıcaklığın iyi ayarlanması

Yeni tesislerde reaktör haznesinin genişletilerek N_2O 'nin ayrıştırılması

Reaktör haznesinde katalizör N_2O ayrıştırılması

Bileşik NO_x ve N_2O artık gaz indirme

Genel Bakış: Sanayi kuruluşları ve Üye Devletlerden biri mevcut tesisler için BAT uygulamalarına ilişkin N_2O salınım seviyelerini kabul etmemektedirler. Bunu sebebi, 3.4.6 ve 3.4.7 bölümlerinde mevcut olan De- N_2O teknikleri ile sınırlı olması, daha önce belirlenen pilot tesislerden alınan sonuçlardaki çeşitliliğidir. Teknik ve işletme konusundaki çekinceler bu tekniklerin bugün Avrupa'daki nitrik ve asit tesislerinde uygulanmasını engelliyor. Bu çekincelere sahip olan kuruluşlara göre uygulanan katalizörler bugün piyasada yer alsada dahi hala gelişimini tamamlamamış durumdadır. Sanayi kuruluşları da seviyelerin- bugün süresi bilinmemekle beraber- De- N_2O katalizörlerinin yaşam süresi boyunca sağlanan ortalamaya uygun olması gerektiğini iddia etmektedir. Sanayi kuruluşu ve Üye Devletlerden biri BAT aralığının mevcut tesisler için 2,5kg N_2O ton HNO_3 %100 olması gerektiğini iddia etmektedir.

BAT, açma/kapama durumlarında salınımı düşürmek için oluşturulmuştur. BAT, aşağıdaki tekniklerin bir ya da birden fazlasının uygulanması ile TABLO IV'de gösterilen salınım seviyelerine ulaşmayı ve NO_x salınımlarını azaltmayı amaçlar:

Soğrulma seviyesinin en iyi biçimde olması

Bileşik NO_x ve N_2O artık gaz indirme

SCR

H_2O_2 'nin adsorpsiyon aşamasına dahil edilmesi

Sülfürik Asit Üretimi

BAT, geri kazanılabilir enerjiyi kullanmak için oluşturulmuştur: kojenerasyon buhar, elektrik, sıcak su. Tablo V'de yer alan salınım seviyeleri ve dönüşüm oranlarına ulaşmak için uygulanacak seçenekler çift kontak/çift soğurma, tek kontak/tek soğurma, 5. Katalizör yatağı, 4. Veya 5. Yatakta sezyum destekli katalizör kullanımı, tekli adsorpsiyondan çift adsorpsiyona geçiş, ıslak ya da bileşik ıslak/kuru işlemler, düzenli görüntüleme ve katalizörün yerleştirilmesi,(özellikle 1 numaralı katalizör yatağı), volta döşeme dönüştürücülerinin paslanmaz çelik dönüştürücülerle değiştirilmesi, ham gaz temizliğindeki gelişmeler(metalurjik tesisler) iki aşamalı filtreleme ile(sülfür yakma) hava filtresinin ıslahı, filtrelerin parlatılması ile(sülfür yakma) sülfür filtresinin ıslahı, eşanjör verimliliğini korunması ya da artık gaz sıyırma(yan ürünlerin tesis içinde geri dönüşüme kazandırılması şartıyla) dır.

BAT, SO_2 salınım ve SO_2 dönüşüm seviyelerini belirlemek için gerekli olan SO_2 seviyelerini düzenli olarak denetler.

BAT, SO₂ salınım ve SO₂ dönüşüm seviyelerini belirlemek için gerekli olan SO₂ seviyelerini düzenli olarak denetler. SO₃/H₂SO₄ duman salınım seviyelerine ulaşmak için uygulanabilir seçenekler(bkz. Tablo VI) katışıklı içeriğin sülfür ile kullanımı(sülfür yakma durumunda), giriş gazının kurutulması ve hava yakımı(kuru kontak işlemleri için) yeterli oranda asit dağılımı ve dolaşımı, daha büyük bir yoğunlaşma alanının kullanılması(yalnızca ıslak katalizör işlemlerinde), soğurmanın ardından mum filtresinin işleme dahil edilmesi, adsorberin sıcaklık derecesinin kontrol edilmesi, ıslak işlemlerde ESP ve WESP gibi ıslah/azaltım tekniklerini ya da sulu fırçalama tekniğinin kullanılmasıdır. BAT, NO_x salınımlarının azaltılması ya da asgari düzeye indirilmesini amaçlar. BAT, kontak işleminde sıyırma yöntemi ile H₂SO₄ üretimi gazlardan atık gazları dönüştürmeyi amaçlar.

Fosfat kaya öğütme ve kaya tozunun dağılmasını engelleme

BAT, toz salınım seviyelerini 2.5 – 10 mg/Nm³ seviyesinde tutabilmek için kumaş ya da seramik filtreler kullanarak kaya öğütme faaliyetleri sonucu ortaya çıkan tozun salınımını engellemeyi amaçlar. BAT, taşıyıcı kuşak kullanarak, iç depo, tesisin yerlerini ve rıhtımı temizleme/süpürme gibi faaliyetlerle fosfat kaya tozunun dağılmasını engellemeyi amaçlar.

Fosforik Asidin Üretimi

Islak işlem uygulayan mevcut tesisler için BAT, aşağıda yer alan teknikleri uygulayarak P₂O₅ etkinliğini % 94.0 – 98.5 seviyesinde tutmayı amaçlamaktadır:

- ☐ Dihidrat işlemi ya da geliştirilmiş dihidrat işlemi
- ☐ Kalma süresinin uzatılması
- ☐ Tekrar kristalleştirme işlemi
- ☐ Tekrar hamur haline getirme
- ☐ Çift kademeli filtreleme
- ☐ Fosfoalçı yığımından suyun geri dönüşüme kazandırılması
- ☐ Fosfat kayanın belirlenmesi

Yeni tesisler için BAT, çift kademeli filtreleme yöntemi ile yarı-dihidrat tekrar kristalleştirme işlemini uygulayarak P₂O₅ seviyesini %98.0 ya da daha yüksek oranda tutmayı amaçlamaktadır. Islak işlem için BAT, sıkışma ayırıcı(flash soğutucu ve/veya vakumlu buharmakinalarının kullanıldığı yerlerde), sıvı pompa halkası(sıvı halkalarının da işleme dahil edilmesi ve geri dönüşüm) ya da temizleme sıvısının geri dönüşüme kazandırılarak temizlenmesi gibi teknikler uygulanarak P₂O₅ salınımlarını en aza indirmeyi amaçlar.

BAT, HF’de belirtildiği gibi florid salınım seviyelerini 1 – 5 mg/Nm³ oranında tutmayı amaçlar. Bunun yanı sıra, uygun temizleme sıvıları ile temizlik işlemini gerçekleştirerek florid salınımını en aza indirmeyi hedefler. Islak işlem için ise BAT, üretilen fosfoalçı ya da fosilik asitlerinin pazarlanmasını, eğer Pazar imkanı yoksa, ortadan kaldırmayı amaçlar. Fosfoalçının depolanması için ihtiyatı önlemlerin alınması ve bu yığınlardan elde edilen suyu geri dönüştürülmesi gerekmektedir. Islak işlem için BAT, dolaylı kondensatör sistemini uygulamak, geri dönüşüm işlemiyle temizlemek gibi işlemlerle florid salınımlarının suya karışmasını engellemeyi ya da temizlenen sıvıyı pazarlamayı amaçlar. BAT, atık suyun ıslah edilmesi için aşağıda belirtilen tekniklerin uygulanmasını hedefler:

- ☐ Kireçle nötrleştirme
- ☐ Filtreleme ve tercihe bağlı olarak çöktürme
- ☐ Fosfoalçı yığımındaki katı maddelerin geri dönüşüme kazandırılması

Tesis içeriği	NO ₂ gibi NO _x salınımları
	mg/Nm ₃
İleri derecede klasik dönüştürme işlemleri ve düşük birincil dönüştürme işlemleri	90 – 230 x
Isı değişimi oto termal dönüştürme	a) 80 b) 20
a) Proses havası ısıtıcı b) Yedek kazan xAlt sınıf sıralaması: var olan işletmeciler ve yeni tesisler	
Konsantrasyon seviyeleri ile salınım faktörleri arasında doğrudan bir bağlantı kurulmaz. Ancak 0.29 – 0.32 kg/ton NH ₃ salınım faktörleri dönüştürme işleminde ve düşük birincil dönüştürme işlemlerinde baz alınabilir. Isı değişim oto termal dönüştürmede, 0.175 kg/ton NH ₃ salınım faktörü temel ölçüt olarak kabul edilebilir.	

Tablo I: Amonyak üretimi için BAT'a ilişkin NO_x salınım seviyeleri

Tesis içeriği	Net enerji tüketimi x
	GJ(LHV)/ton NH ₃
Klasik dönüştürme işlemleri, düşük birincil dönüştürme işlemleri ya da ısı değişimi oto termal dönüştürme	27.6 – 31.8
x Belirlenen enerji tüketim seviyelerinin yorumlanması için, lütfen tüm metni göz önünde bulundurunuz. Sonuç olarak, seviyeler ± 1.5 GJ 'ye kadar değişiklik gösterebilir. Genellikle kalıcı durum faaliyetleri ile ilgili seviyeler tahmini kapasitede yenilemeler ya da değişiklikleri takip eden performans testi süresince gözlemlenebilir	

Tablo II: Amonyak üretimi için BAT'a ilişkin enerji tüketim seviyeleri

		N ₂ O salınım seviyesi x	
		kg/ton 100 % HNO ₃	ppmv
M/M, M/H ve H/H	Yeni tesisler	0.12 – 0.6	20 – 100
	Mevcut tesisler	0.12 – 1.85	20 – 300
L/M tesisleri		Sonuç belirtilmemiş	
* Oksidan katalizörlerin yaşam süresinde kaydedilen ortalama salınım seviyeleri			

Tablo III: N₂O HNO₃ üretimi için BAT'ın uygulanması ile ilgili salınım seviyeleri

Not: Mevcut tesisler için salınım seviyelerinin genel bir tanımı burada bulunmaktadır.(bkz. Yukarıdaki metin)

NO ₂ gibi NO _x salınım seviyeleri		
	kg/ton 100 % HNO ₃	ppmv
Yeni tesisler	--	5 – 75
Mevcut tesisler	--	5 – 90 x
SCRden NH ₃ sapma	--	<5
x AN çökeltilerine bağlı olarak güvenlik durumu SCR'nin etkisini sınırladığı ya da SCR'nin yerine H ₂ O ₂ 'nin kullanıldığı 150 ppmv'ye kadar		

Dönüştürme işleminin türü		Günlük Ortalama	
		SO ₂ in	mg/Nm ³ dönüştürme oranı
Sülfür yakma, çift kontak/çift soğurma	Mevcut tesisler	99.8 – 99.92 %	30 – 680
	Yeni tesisler	99.9 – 99.92 %	30 – 340
Diğer çift kontak/çift soğurma tesisleri Tek kontak/tek soğurma		99.7 – 99.92 %	200 – 680
			100 – 450
diğerleri			15 – 170
^x Dönüştürme ile ilgili soğurma kulesi de dahil olmak üzere bu dönüştürme oranları artık gaz temizlemenin etkilerini içermez ^{xx} Bu seviyeler artık gaz temizleme işleminin etkisini kapsar.			

Tablo V: H₂SO₄ üretiminde BAT'a ilişkin dönüştürme oranları ve SO₂ salınımı seviyeleri

	H ₂ SO ₄ salınım seviyeleri
Tüm işlemler	10 – 35 mg/Nm ³
	Yıllık ortalama

Tablo VI: H₂SO₄ üretimi için BAT'a ilişkin SO₃/H₂SO₄ salınım seviyeleri

	GJ/ton HF	Not
Ocak ısıtmak için yakıt	4 – 6.8	Mevcut tesisler
		Yeni tesisler, anhidrik HF'nin üretimi
	4–5	
	4.5 – 6	Yeni tesisler, anhidrik HF üretimi ve HF çözeltileri

Tablo VII: HF üretimi için BAT'a ilişkin elde edilebilir tüketim seviyeleri

	kg/ton HF	mg/Nm ³	Not
SO ₂	0.001 – 0.01		Yıllık ortalama
Fluorid (HF)		0.6 – 5	

Tablo VIII: HF üretimi için BAT'a ilişkin salınım seviyeleri

	Parametre	Seviye	Yok etme yüzdesi %
		mg/Nm ³	
Fosfat kaya parçalama, kum yıkama, CNTH filtreleme	NO ₂ gibi NO _x	100 – 425	
	HF olarak Fluorid	0.3 – 5	
Nötrleştirme, granülasyon, kurulama, kaplama, soğutma	NH ₃	5 – 30 ^x	
	HF olarak Fluoride	1 – 5 ^{xx}	
	Toz	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	
^x Sıralamanın en düşük kısmı temizleme seviyesinde nitric asit ile sağlanmıştır. Sıralamanın en yüksek kısmı ise temizleme seviyesinde digger asitlerle sağlanmıştır. ^{xx} GerçekNPKya bağlı olarak çok aşamalı tezimleme ile bir aşama oluşturulmuştur (e.g. DAP) H ₃ PO ₄ ılır çoklu aşama temizlik işlemi ile DAP üretiminde daha yüksek seviyede salınım ortaya çıkması tahmin edilmektedir. 10 mg/Nm ³ ye kadar olan bir seviye			

Tablo IX: NPK üretimi için BAT'ın uygulanmasına ilişkin hava ile ilgili salınım seviyeleri

Hidroflorik asit

Tablo VII de belirtilen yakıt tüketim seviyelerine ulaşmak için mevcut seçenekler H_2SO_4 ön ısıtma besleme, en iyi seviyeye çıkarılmış fırın tasarımı, döner fırın kontrolü için optimize edilmiş ısı, reactor öncesi system, fırın ısıtmasonucu ortaya çıkan enerjinin düzenlenmesi, ya da spat yakmadır.

Fluorspat işlemiyle ortaya çıkan artık gazların ıslahı için sulu temizleme ve/veya alkaline temizleme gibi işlemler uygulanır. Ve Tablo VIII'de gösterilen salınım seviyelerine ulaşmak için BAT fluorspat kurulama ile ortaya çıkan toz salınımlarını artırmayı, nakletmeyi, depolamayı ve toz salınımlarını $3 - 19 \text{ mg/Nm}^3$ seviyesinde tutmayı hedefler.

Genel açıklama: Bir kısım sanayi kuruluşları, talep edilen toz salınım seviyelerine ulaşamadığını iddia etmektedir çünkü kumaş filtre torbalarının yılda birden fazla değiştirilmesinin ekonomik açıdan mümkün olmadığını belirtmektedirler.

Kireçle nötrlenmiş ıslak temizleme ile ortaya çıkan atık su pıhtılaşma, filtreleme ve çökertme vasıtasıyla ıslah edilir. Fluorspat işlemi için BAT, ortaya çıkan anhidrik ve flosilik asidin pazarlanmasını, Pazar imkanı yoksa, düzenli depolama işlemi gibi bir işlemle ortadan kaldırılmasını amaçlar.

NPK Gübrelerinin Üretimi

BAT, plaka üretim soğutmayı, sıcak havanın geri dönüştürülmesini, uygun ebatla ekranların ve millerin seçilmesini(döner ya da zincirli miller) granülasyon geri dönüşümünün kontrolü için kantar altı silosunu, granülasyon geri dönüşümünün kontrolü için çevrim içi üretim boyutu dağıtım önlemlerini uygulayarak bitiş bölümünde çevresel performansı artırmayı hedefler. BAT, NO_x ısı kontrolü, kaya/asit oranı, fosfat kaya seçimi ya da işlemle ilgili diğer parametreleri kontrol ederek fosfat kaya sindiriminden kaynaklanan artık gazların yükünü azaltır.

BAT, çoklu seviye temizleme işlemlerinin uygulanması ile fosfat kaya sindirimi sonucu ya da kum yıkama ve CNTH filtreleme gibi işlemlerle birlikte ortaya çıkan ve havaya karışan salınımların en aza indirilmesini amaçlar. BAT, Tablo IX'de gösterilen salınım seviyelerine ulaşmak ve Tablo IX'de gösterilen yok etme yetkinliğine yetiştirmek için aşağıda belirtilen teknikleri uygulayarak nötrleştirme, granülasyon, kurutma, kaplama ve soğutma işlemler sonucu havaya karışan salınım seviyelerini düşürmeyi hedefler: Teknikler şunlardır:

- ☐ Tozun giderilmesi, (siklon ve/veya kumaş filtreler)
- ☐ Sulu temizlik (birleşik temizleme)

BAT su geri dönüştürme, yıkama, kurutma ve işlemlere çözeltilerin de yıkanması dahil edilerek ve atık su buharlaştırma için rezidüel hava kullanarak atık su hacmini azaltmayı amaçlar. BAT, geri kalan atık su miktarlarını da arındırmayı etmeyi hedefler.

Üre ve UAN Üretimi

BAT plaka üretim soğutma, üre tozunu konsantre üre çözeltilisine dönüştürme, uygun ekranların ve millerin seçilmesi(döner ya da zincirli mil) granülasyon geri dönüşümünün kontrolü için kantar altı silosununun uygulanması , üretim boyutu dağıtım önlemlerinin uygulanması ya da kontrol edilmesiyle bitiş bölümünde çevresel performansı artırmayı amaçlar. BAT, aşağıda belirtilen tekniklerin bir ya da birkaçının uygulanmasıyla üre üretiminde tüketilen toplam enerjiyi asgari düzeye indirmeyi amaçlar:

- ☐ Mevcut sıyırma tesisleri için sıyırma teknolojilerinin uygulanmaya devam edilmesi, for new installations,
- ☐ Toplam geri dönüşüm sıyırma işlemlerinin uygulanması
- ☐ Mevcut Konvansiyonel toplam geri dönüşüm tesisleri için yalnızca belirli üre tesisi için kapasitenin artırılması ve sıyırma teknolojilerine uyumlu olarak
- ☐ Sıyırma tesislerinin ısı entegrasyonunun artırılması
- ☐ Birleşik yoğunlaşma ve reaksiyon teknolojilerinin uygulanması

BAT, en düşük patlama sınırını da göz önünde bulundurarak temizleme işlemi ile atık gazları ıslak bölümlerden ayırmayı ve işleme dahil olan amonyak çözeltilerinin geri dönüşüme kazandırmayı amaçlar.

BAT, prilleştirme ve granülizasyon sonucu ortaya çıkan amonyağı ve toz salınımlarını 3 – 35 mg/Nm³ olarak azaltmayı (temizleyerek ya da prilleme kulesinin işletim koşullarını optimize ederek) ve tesiste gaz temizleme sıvılarını tekrar kullanmayı amaçlar. Gaz temizleme sıvısının tekrar kullanılması durumunda asitle yada suyla temizleme tercih edilebilir. Salınım seviyelerinin yukarıdaki değerler oranında optimize edilmesinde, suyla temizleme olsa bile toz salınım seviyeleri 15 –55 mg/Nm³ olarak hesaplanmıştır.

Arındırılan ya da arındırılmayan işletim suyu tekrar kullanılmazsa, BAT işletim suyunun desorpsiyon ya da hidrolizasyon ile ıslah edilmesini ve TABLO X’de yer alan seviyelere ulaşmayı amaçlar. Şayet mevcut tesiste beklenen seviyelere ulaşılamadıysa, gerekli biyolojik atık suyu ıslah etmek BAT’ın görevidir. Ayrıca BAT, metnin tümünde belirtilen ana performans parametrelerini denetler.

		NH ₃	Üre	
İşlem sonrası su arındırma	Yeni tesisler	1	1	ppm w/w
	Mevcut tesisler	<10	<5	

Tablo X:Üre üretiminde ortaya çıkan işletim suyunun arıtılması için BAT seviyeleri

AN/CAN Üretimi

BAT aşağıda belirtilen tekniklerin uygulanması ile nötreştirme/buharlaştırma işlemlerini optimize etmeyi amaçlar:

- ☐ HNO₃ nin tekrar ısıtılması ve/veya NH₃ u buharlaştırmak için reaksiyon ısısının kullanılması
- ☐ Yükselmiş basınçta nötreştirme ve ihraç sistemi
- ☐ ANS nin buharlaştırılması için üretilmiş buharın kullanılması
- ☐ İşletim suyunu soğutmak için artık ısının iyileştirilmesi
- ☐ İşlem kondensatörünün iyileştirilmesi için üretilen buharın kullanılması
- ☐ İlave su buharı için reaksiyon ısısının kullanılması

BAT; pH’ı, akışı ve dereceyi etkin ve güvenilir bir şekilde kontrol eder. Bitiş bölümünde çevresel performansın artırılması için mevcut bazı seçenekler plaka üretim soğutmanın uygulanması sıcak suyun dönüştürülmesi, uygun ekranların ve millerin seçilmesi(döner ya da zincirli) granülasyon geri dönüşümünün kontrolü için kantar altı silsonun uygulanmasını ya da üretim boyutu dağıtımına yönelik önlemleri ve kontrolleri sağlayarak gerçekleştirilir.

BAT, kumaş filtreler kullanarak dolomit öğütme sonucunda ortaya çıkan toz salınımlarını <10 mg/Nm³ seviyesine düşürmeyi amaçlar. Yetersiz very sebebiyle, nötreştirme, granülasyon, prilleme, kurutma, soğutma ve bakım işlemleri sonucu ortaya çıkan salınımlar ile ilgili bir sonuca varılamamıştır.

BAT işlem suyunun tesis içinde ve dışında geri dönüştürülmesini ve yeterli seviyeye ulaşmak için diğer teknikleri kullanarak biyolojik iyileştirme tesisinde geri kalan atık suyu iyileştirmeyi amaçlar.

SSP/TSP'nin Üretimi

BAT Kimya Sektöründe Genel Atık Su ve Atık Gaz Islahı/Yönetim Sistemleri Kaynak Belgesinde(BREF) belirtilen BAT'I uygulamak amacıyla atık su ıslahı için oluşturulmuştur. BAT, aşağıdaki tekniklerin bir ya da birden fazlasının uygulanmasıyla bitiş bölümünün çevresel performansını artırmayı hedefler:

- ☐ Plaka üretim soğutma uygulaması
- ☐ Sıcak suyun geri dönüştürülmesi
- ☐ Uygun ekranların ve millerin(döner ya da zincirli) seçilmesi
- ☐ Granülasyon geri dönüşüm kontrolü için kantar altı silosunun uygulanması
- ☐ Granülasyon geri dönüşüm kontrolü için çevrim içi üretim dağıtım önlemlerinin uygulanması

BAT, uygun temizleme sıvı ları ile florid salınımını düşürmeyi ve HF 'deki gibi 0.5 – 5 mg/Nm³ seviyesine tutmayı amaçlar. BAT, temizleme sıvılarının geri dönüşümü ile atık su hacimlerini azaltmayı hedefler. Bunun yanı sıra SSP ya da TSP üretiminde mayhoş fosfat kaya(PAPR) üretilir. SSP/TSP üretimi ve çok amaçlı üretim için BAT, Tablo XI'de gösterilen oratadn kaldırma etkinliği ve salınım seviyelerine ulaşmak için aşağıdaki teknikleri uygulayarak nötrleştirme, granülasyon, kurutma, kaplama ve soğutma gibi işlemler sonucunda ortaya çıkan salınımın azaltılmasını amaçlamaktadır.

- ☐ Siklonlar ve/veya kumaş filtreler
- ☐ Sulu temizleme, (birleşik temizleme).

	Parametre	Seviye	Ortadan kaldırma yüzdesi %
		mg/Nm ³	
Nötrleştirme, granülasyon, kurutma, kaplama, soğutma	NH ₃	5 – 30 x	
	HF olarak Fluorid	1 – 5 xx	
	Toz	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	
*En düşük seviyelere temizleme işlemi ile nitrik asit vasıtasıyla ulaşılmıştır. En yüksek seviyelere ise temizleme işlemi ile diğer asitler vasıtasıyla ulaşılmıştır. Asıl NPK'ya ve üretilen sınıfa bakıldığında(DAP) çoklu aşama temizleme işlemleri uygulanmasına rağmen yüksek oranda salınım seviyelerinin ortaya çıkacağı tahmin edilmektedir . xx H₃PO₄ ile temizleme esnasında DAP üretiminde 10 mg/Nm³ lik seviyeye ulaşılması beklenmektedir.			

Tablo XI: SSP/TSP üretiminde BAT'ın uygulanması ile havaya karışan salınım seviyeleri

IV. Sonuç

Büyük Çapta İnorganik Kimyasal Üretiminde -Amonyak-Asit-Gübre- Kullanılacak En Uygun Teknikler ile ilgili bilgi değişimi 2001 to 2006 yılları arasında olmuştur. Bu belge, ilk taslak üzerinde oluşturulan 600 yorum ve ikinci taslak üzerinde oluşturulan 1100 yorum ve bu projeyi bitirmek için yapılan toplantılar sonucunda meydana gelmiştir. Sonuç olarak, fikir birliğine varılmıştır. İki adet genel özet oluşturulmuştur.

EC RTD programları ile temizlik teknolojileri, etkili yönetim ve geri dönüşüm teknolojileri ve yönetim stratejileri geliştirmeye yönelik bir dizi proje oluşturmuş ve uygulamaya geçirmiştir. Bu projeler, gelecekteki BREF yorumlarına büyük katkı sağlayacaktır. Bu belgenin kapsamı içinde olan EIPPCB araştırma sonuçları hakkında okuyucuya bilgi verilmesi amaçlanmıştır.(bkz. Önsöz)

ÖNSÖZ

1. Bu belgenin statüsü

Aksi belirtilmediği takdirde, bu belgedeki “Direktif” kelimesine yapıla atıf entegre kirliliğinin önlenmesi ve kontrolü ile ilgili Konseyin 96/61/EC sayılı kararı anlamına gelir. Direktif, iş alanında sağlık ve güvenlik açısından Topluluk kurallarını uygularken, bu belge de aynı işlevi görmektedir.

Bu belge, en uygun teknolojiler(BAT) ile ilgili AB Üye Devletleri arasındaki bilgi alışverişinin, ilgili denetlemenin sağlanması ve bu alandaki gelişmelerin sonuçlarını göstermektedir. Bu belge, Direktifin 16(2). Maddesi uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayımlanmıştır ve “en uygun teknolojiler” belirlenirken Direktifin IV. Maddesi göz önünde bulundurulmalıdır.

2. IPPC Direktifinin ilgili yasal zorunlulukları ve BAT’ın tanımı

Bu belgede taslak biçiminde olan yasal içeriğin okuyucu tarafından anlaşılması için “en uygun teknikler” teriminin tanımı da dahil olmak üzere IPPC Direktifi ile çok yakından ilgili kısımları bu önsözde açıklanmıştır. Bu tanım tam bir tanım değildir ve sadece bilgi amaçlıdır. Yasal bir değeri yoktur ve Direktifin esas yükümlülüklerini hiçbir şekilde değiştirmez.

Direktifin amacı, çevrenin bir bütün olarak etkin bir şekilde korunması ve EK I de belirtilen faaliyetlerden kaynaklanan kirliliğin önlenmesi ve kontrolünün sağlanmasıdır. Direktifin yasal dayanağı çevresel korumadır. Direktifin uygulamasında Topluluktaki mevcut sanayinin birbiriyle rekabeti gibi Topluluğun hedefleri göz önünde bulundurulmalıdır.

Özellikle bu direktif hem işletmecilerin hem de denetimcilerin tüketim ve kirlilik sorunlarına daha fazla önem vermelerini gerektiren sanayi kuruluşlarına ilişkin izin sistemlerini kapsar. Bu entegre yaklaşımın amacı, çevrenin bir bütün olarak yüksek seviyede korunmasını sağlamak amacıyla sanayi işlemlerinin kontrolünün ve yönetiminin geliştirilmesi olmalıdır. Bu yaklaşımın merkezinde Madde 3’te yera alan genel prensipler yer almaktadır. Bu prensipler, çevresel performansın artırılmasını sağlayan en uygun tekniklerin uygulanmasıyla kirliliğe karşı işletmecilerin almaları gereken ihtiyati tedbirlerin tümünü kapsar.

Direktifin 2(11) Maddesinde tanımı yapılan “en uygun teknikler”, “ faaliyetlerin geliştirilmesinde etkili ve ileri bir aşama ve salınımların engelenemiyorsa en aza indirilmesi için sınır değerleri yaratmak ve kaynak oluşturmak ve çalışma metotlarını belirlemektir.” 2(11) Maddesi bu açıklayıcı aşağıdaki gibi aktarmıştır:

“teknikler” kullanılan teknolojiyi ve tesislerin hangi yollarla tasarlandığı, inşa edildiği, yönetildiği, işletildiği ve kaldırıldığını açıklar

“uygun” ekonomik ve teknik açıdan geçerli şartlar altında ilgili sanayi sektöründe uygulanabilir olan ve belirli ölçüde geliştirilen tekniklerdir. Bu teknikler belirlenirken, Üye Devlet sınırları içerisinde belirlense bile işletimci için makul düzeyde ulaşılabilir olan ücretleri ve avantajları göz önünde bulundurulur. “en” çevrenin bir bütün olarak yüksek düzeyde korunmanın en iyi şekilde sağlanması anlamına gelir.

Bunun yanı sıra, Direktifin IV. Eki en uygun teknikler belirlenirken göz önünde bulundurulması gereken özel durumların da bir listesini ortaya koymuştur “tedbir ve önlem prensipleri ve önlemlerin maliyeti ve karını göz önünde bulundurarak”. Bu düşünceler 16(2) maddesi uyarınca Komisyon tarafından yayımlanan bilgileri içerir.

İzin verme yetkisi bulunan yetkili kuruluşlar izin şartlarını belirlerken Madde 3’te belirtilen genel prensipleri göz önünde bulundurmalıdır. Bu şartlar eş parametrelerle ya da teknik önlemlerle değiştirilen salınım sınır değerlerini içerir. Direktifin 9(4) maddesine göre, bu salınım sınır değerleri, eş parametreler ve teknik önlemler çevresel kalite standartları ile çelişmeyecek şekilde herhangi bir yöntem ya da teknoloji belirtilmeyerek ancak ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konumu ve yerel çevresel şartları göz önünde bulundurularak en uygun tekniğe göre belirlenir. Her koşulda, izin şartları uzun mesafelerin kısaltılması ile ilgili ya da sınır ötesi kirlilik ile ilgili hükümleri içerimelidir ve bir bütün olarak çevrenin yüksek düzeyde korunmasını sağlamalıdır.

Direktifin 11. Maddesine göre Üye Devletler en uygun teknikler hakkında ilgili gelişmelerden yetkili kurumları haberdar etmek zorundadır.

3. Bu Belgenin Amacı

Direktifin 16(2) maddesi Komisyon tarafından Üye Devletler ve sanayi kuruluşları arasında en uygun teknikler ile ilgili bilgi alışverişinin sağlanmasını ve bu konudaki gelişmeleri takip etmeyi ve değişiklikler ile ilgili sonuçları yayımlamayı gerektirir.

Direktifin 25. Kızunda belirtilen bilginin amacı: “Bilgi alışverişi ve bilginin Topluluk düzeyinde en uygun tekniklere göre geliştirilmesi Topluluktaki teknolojik dengesizlikler ortadan kaldırmaya yardımcı olacaktır, Topluluktaki tekniklerin ve sınır değerlerinin dünya çapında dağılımını sağlanması ve bu Direktifin etkin bir şekilde Üye Devletler tarafında uygulanması amaçlanmaktadır.

(Çevre DG) Komisyon, 16(2) maddesinde yer alan işe destek sağlamak için (IEF) bilgi alışverişi forumu kurmuştur. Bunun yanı sıra IEF çatısı altında birçok teknik çalışam grupları kurulmuş ve bu teknik çalışma grupları 16(2) maddesinde öngörüldüğü gibi Üye Devletlerin temsilcilerinden oluşmaktadır.

Bu belge dizisinin amacı madde 16(2) de öngörüldüğü gibi bilgi alışverişinin doğru bir şekilde yapıldığını bildirmek ve izin şartları belirlenirken izin veren kuruluşa kaynak bilgi sunmaktır. En uygun tekniklerle ilgili bilgiyi aktarırken bu belgeler çevresel performansı yönetecek kıymetli araçlar olarak vazife görmektedir.

4. Bilgi Kaynakları

Bu belge, Topluluğun üstlendiği göreve yardımcı olmak için kurulan uzman grup dahil olmak üzere birçok kaynaktan derlenen ve Komisyon tarafından doğrulanan bilginin bir özetini içerir. Bu konuda sağlanacak destekler memnuniyetle kabul edilir.

5. Bu Belge Nasıl Anlaşılmalı ve Nasıl Kullanılmalıdır

Bu belgede yer alan bilgiler özel durumlarda BAT'ın belirlenmesi için oluşturulmuştur. BAT ve BAT kaynaklı izin şartları belirlenirken, bir bütün olarak çevrenin yüzsek düzeyde korunması için belirlenecek hedefler göz önüne alınmalıdır.

Bu bölümün geri kalanı belgenin her bir kısmında yer alan bilginin türünü ortaya akoyar.

X.1 X.2 Bölümleri ilgili sanayi sektörü ve sektör içi endüstriyel işlemler hakkında bilgiyi içerir.

X.3 bölümü belgenin oluşturma süresi boyunca mevcut tesislerdeki durumu yansıtarak mevcut salınım ve tüketim seviyeleri ile ilgili verileri ve belgeleri kapsar.

X.4 Bölümü emsiyon azaltımının, BAT ve BAT kaynaklı izin şartlarının belirlenmesi için en uygun olarak görülen diğer tekniklerin daha detaylı tanımını içerir. Bu bilgi teknikler kullanılarak ulaşılabilir salınım ve tüketim seviyelerini, teknikle ilgili çapraz meyda konularını ve tutarları ve bu tekniklerin yeni, var olan, büyük ya da küçük tesislerin IPPC izinlerine göre uygulanmalarını kapsar. Kullanılmayan eskimiş teknikler kapsam dışı tutulmuştur.

X.5 Bölümü, genel anlamda BAT 'a uygun görülen teknikler, salınım ve tüketim seviyelerini ortaya koyar. Amaç, BAT kaynaklı izin şartlarının belirlenmesinde yardımcı olacak uygun bir referans noktası olarak görülebilen ve salınım/tüketim seviyeleri ilgili olan genel bulguları sağlamak ve 9(8) Maddesindeki bağlayıcı genel kuralları oluşturmaktır. Ancak, bu belgenin salınım sınır seviyelerini ileri sürmek gibi bir amacı olmadığını belirtmekte fayda vardır. Uygun izin şartlarının belirlenmesi, ilgili tesisin teknik özellikleri gibi yerel, tesise özgü faktörlerin, tesisin coğrafi konumunun ve yerel çevresel koşulların göz önünde bulundurulmasını kapsar. Mevcut tesislerde, bu faktörlerin geliştirilmesi için ekonomik ve teknik geçerlilik de göz önünde bulundurulmalıdır. Bir bütün olarak çevrenin yüksek düzeyde korunması için ortaya konulan tek bir hedef bile çevresel etkinin farklı türleri arasında değiş tokuş kararının alınmasını kapsar ve bu kararlar genel olarak yerel mülahazalardan etkilenir.

Bu konuları ele almak için girişimlerde bulunulsa da, hepsinin bu belge içinde yer alması mümkün değildir. Bölüm 5'te yer alan teknikler ve seviyeler tüm tesisler için geçerli olmamaktadır. Bunun yanı sıra, uzun mesafe ya da sınır ötesi kirliliğin azaltılması dahil olmak üzere yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama zorunluluğu, izin şartlarının yalnızca yerel düzeyde görülmemesi gerektiğini belirtir. Bu yüzden bu belgede yer alan bilginin yetkili kuruluşlar tarafından göz önüne alınması büyük bir önem arz etmektedir.

En uygun teknikler zamanla değiştiğinden dolayı, bu belge gerekli görüldüğünde gözden geçirilecek ve güncellenecektir. Yorumlar ve öneriler için:

European IPPC

Bureau at the Institute for Prospective Technological Studies

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

Telefon: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

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

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Büyük Çapta İnorganik Kimyasalların Üretimi ile İlgili En Uygun Teknikler Kaynak Belgesi (Amonyak, asit, Gübre)

İDARİ ÖZET	I
ÖNSÖZ.....	XI
KAPSAM	XXV
1 LVIC-AAF ÜRETİMİNİN GÖZDEN GEÇİRİLMESİ	1
1.1 Genel Bilgi.....	1
1.1.1 Tanıtım.....	1
1.1.2 Çevresel Konular.....	3
1.1.2.1 Enerji tüketimi ve sera gazlarının salınımı	3
1.1.2.2 Enerji ihracı.....	3
1.1.2.3 Yüksek artık gaz akışı.....	4
1.1.2.4 Büyük hacimli yan ürünler	4
1.1.2.5 Ham maddedeki kirlilikten kaynaklanan durumlar.....	5
1.1.2.6 Güvenlik hususu	5
1.2 Entegre üretim tesisleri.....	7
1.2.1 Tanıtım	7
1.2.2 Örnekler	7
1.2.2.1 Buhar ve Elektrik Tedariği	10
1.2.3.1 Buhar tribünleri ve buhar şebekesi.....	10
1.2.3.2 Entegre Üretim Alanında İhracatçılar ve Tüketiciler	11
1.3 Salınım ve Tüketim Seviyelerinin Gözden Geçirilmesi.....	12
1.4 BAT'ın Belirlenmesinde Genel Teknikler.....	12
1.4.1 İşlem Entegrasyonundaki Artış (1)	13
1.4.2 İşlem Entegrasyonundaki Artış (2)	15
1.4.3 Aşırı Buharla Başa Çıkma.....	16
1.4.4 Eski PRDS valflerinin değişimi.....	17
1.4.5 Vakumlu pompaların optimizasyonu/bakımı.....	18
1.4.6 Kütle Balansı.....	19
1.4.7 NO _x nın artık gazlardan arındırılması.....	21
1.4.8 Bu belgede belirtilen teknikler	23
1.4.9 Çevresel yönetim araçları.....	24
1.5 Genel BAT	32
1.5.1 LVIC-AAF sanayileri için genel BAT.....	33
1.5.2 Çevresel yönetim için BAT.....	34
2 AMONYAK.....	35
2.1 Genel bilgi	35
2.2 Uygulanmış işlemler ve teknikler.....	37
2.2.1 Tanıtım	37
2.2.2 Amonyak üretiminden sağlanan veri.....	38
2.2.2.1 Amonyak	38
2.2.2.2 Karbondioksit	38
2.2.2.3 Sülfür	38
2.2.2.4 Buhar	38
2.2.3 Konvansiyonel buhar dönüştürme.....	39
2.2.3.1 Kükürtsüzleştirme	39
2.2.3.2 Birincil dönüştürme.....	40
2.2.3.3 İkincil dönüştürme.....	41
2.2.3.4 Dönüşüm reaksiyonu.....	41
2.2.3.5 CO ₂ 'in ortadan kaldırılması	41
2.2.3.6 Metanlaşma	42
2.2.3.7 Sıkıştırma	42
2.2.3.8 NH ₃ sentez	43
2.2.3.9 Buhar ve enerji sistemi.....	43
2.2.4 Kısmi oksitlenme.....	44
2.2.4.1 Hava ayırma tesisi.....	44

2.2.4.2Ağır karbonların gazlaştırılması	45
2.2.4.3İs ayırma.....	45
2.2.4.4Kömürün gazlaştırılması.....	45
2.2.4.5Sülfür yoketme	46
2.2.4.6Dönüşüm reaksiyonu	46
2.2.4.7CO ₂ yoketme.....	46
2.2.4.8Sıvı nitrojen yıkama.....	47
2.2.4.9Amonyak sentez.....	47
2.2.4.10Sıkıştırma, buhar ve enerji sistemi.....	47
2.2.5Açma/kapatma ve katalizör değişimi.....	47
2.2.6Malzemenin depolanması ve nakli.....	48
2.3Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri.....	49
2.3.1Enerji tüketimi.....	49
2.3.1.1Enerji tüketim değerlerinin karşılaştırılması.....	49
2.3.2NO _x salınımları.....	52
2.3.3Diğer tüketim seviyeleri.....	54
2.3.4Diğer salınım seviyeleri	55
2.4 BAT'ın belirlenmesi için teknikler	58
2.4.1İleri düzey konvansiyonel işlemler.....	58
2.4.2 Düşük birincil dönüştürme işlemleri ve artırılmış proses havası	60
2.4.3Isı değişimi oto termal dönüşüm	62
2.4.4Yenileme: enerji verimliliğini ve kapasitesini artırma.....	64
2.4.5Dönüşüm öncesi.....	66
2.4.6Enerji bütçesi.....	67
2.4.7İleri düzey işlem kontrolü.....	70
2.4.8Proses hava kompresörünü çalıştırmak için gaz tribününün kullanılması	71
2.4.9Kombine kloz ünitesi ve artık gaz ıslahı.....	72
2.4.10 Birincil dönüştürmede SNCR	73
2.4.11Geliştirilmiş CO ₂ ayırma sistemleri.....	75
2.4.12Yakma havasının önceden ısıtılması.....	76
2.4.13Düşük derece kükürtsüzleştirme.....	77
2.4.14İzotermal dönüşüm reaksiyonu.....	78
2.4.15Amonyak dönüşümünde küçük katalizör partiküllerinin kullanılması.....	79
2.4.16Sıyırma ve kondansatörlerin geri dönüşümü	80
2.4.17Amonyak sentez için düşük basınçlı katalizör.....	81
2.4.18Kısmi oksitlenmeden sentez gazının dönüşüm reaksiyonu için sülfüre dayanlı katalizör kullanımı....	82
2.4.19Sentez gazının son kez arındırılması için sıvı nitrojen ile yıkama.....	83
2.4.20 Amonyak sentez reaktörünün dolaylı soğutulması.....	84
2.4.21 Amonyak sentezi çemberinden pürj gazının hidrojeninden ayrılması	85
2.4.22 Kapalı çember içinde amonyakın pürj ve flash gazdan ayrılması.....	86
2.4.23Düşük NO _x ocakları	87
2.4.24Metal kazanımı ve kullanılmış katalizörlerin kontrollü tahliyesi	88
2.4.25Başlama/bitirme ve olağanüstü işletim koşulları.....	89
2.4.26 Su elektrolizinden hidrojen kullanarak amonyak üretme	91
2.5Amonyak için BAT	92
 3 NİTRİK ASİT.....	95
3.1Genel bilgi.....	95
3.2Uygulanmış işlemler ve teknikler.....	96
3.2.1Genel bakış.....	96
3.2.2Ham madde hazırlanması.....	96
3.2.3 NH ₃ oksidasyonu	96
3.2.4 NO oksidasyonu ve H ₂ O'daki soğurma	97
3.2.5Atık gaz özellikleri ve salınımın azaltılması	99
3.2.6Enerji ihracı.....	99
3.2.7Konsantre nitrik asit üretimi.....	100
3.3Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri.....	101
3.4BAT'ın belirlenmesine yönelik teknikler.....	110
3.4.1Oksidasyon katalizör performansı ve yaşam süresi	110
3.4.2Oksidasyon aşamasının optimize edilmesi.....	113
3.4.3Alternatif oksidasyon katalizörleri	115
3.4.4Soğurma aşamasının optimize edilmesi	117
3.4.5Reaktör haznesinin genişletilmesiyleN ₂ O'nin ayrıştırılması	121

3.4.6	Oksidasyon reaktöründe N_2O Katalizörü	123
3.4.7	Kombine NO_x ve N_2O artık gazlarda azaltma.....	127
3.4.8	Artık gazlarda NO_x ve N_2O nin seçmesiz katalizör azaltımı.....	130
3.4.9	NO_x (SCR)nin seçmeli katalizör azaltımı	132
3.4.10	H_2O_2 nin son soğurma aşamasına dahil edilmesi	135
3.4.11	Başlama/bitirme süresi boyunca NO_x nin azaltılması.....	137
3.5	Nitrik asit için BAT.....	140
3.6	Nitrik asit için yeni geliştirilen teknikler.....	142
3.6.1	Kombine NO_x ve N_2O nın hidrokarbonlar eklenerek azaltılması	142
4	SÜLFÜRİK ASİT	145
4.1	Genel bilgi.....	145
4.2	Uygulanmış işlemler ve teknikler.....	151
4.2.1	Genel bakış	151
4.2.2	Katalizörler	155
4.2.3	Sülfür kaynakları ve SO_2 üretimi	156
4.2.3.1	Sülfür yakma.....	156
4.2.3.2	Harcanmış asitlerin yeniden üretilmesi.....	156
4.2.3.3	Prit kavurma.....	157
4.2.3.4	TiO_2 üretimi sonucu harcanmış asit ve metal sülfatların kavrulması	157
4.2.3.5	Demirsiz metallerin üretimi.....	158
4.2.3.6	Diğer ham gaz kaynakları.....	159
4.2.4	Üretilen H_2SO_4 iyileştirmesi	161
4.3	Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri.....	162
4.4	BAT ın belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak teknikler	171
4.4.1	Tek kontak/tek soğurma işlemi	171
4.4.2	Çift kontak/çift soğurma işlemi	173
4.4.3	5. yatağın çift kontak işlemine eklenmesi	176
4.4.4	Cs-teşvikli katalizörlerin uygulanması	178
4.4.5	Çift soğurmada tek soğurmaya geçiş.....	181
4.4.6	Volta döşeme dönüştürücülerinin yerinin değiştirilmesi.....	182
4.4.7	İç gazın O_2/SO_2 oranını artırmak	183
4.4.8	Isalk katalizör işlemi.....	185
4.4.9	Kombine ıslak/kuru katalizör işlemi	187
4.4.10	SCR kombinasyonu ve ıslak katalizör	188
4.4.11	Ham gaz arındırma.....	189
4.4.12	Katalizör faaliyet kaybının önlenmesi.....	191
4.4.13	Isı değiştirici verimliliğinin korunması.....	193
4.4.14	SO_2 seviyelerinin gözlemlenmesi	194
4.4.15	Enerji geri kazanımı ve ihraç.....	195
4.4.16	SO_3 salınımlarının minimize edilmesi.....	200
4.4.17	NO_x salınımlarının minimize edilmesi.....	202
4.4.18	Atık su ıslahı.....	203
4.4.19	NH_3 ile artık gaz temizleme.....	204
4.4.20	ZnO ile artık gaz temizleme	205
4.4.21	Atık gaz ıslahı: Sülfasit işlemi	206
4.4.22	H_2O_2 ile artık gaz temizleme	207
4.4.2	Hg yi işlem gazlarından ayırma	209
4.5	Sülfirik asit için BAT.....	211
5	FOSFORİK ASİT.....	213
5.1	Genel bilgi.....	213
5.2	Uygulanmış işlemler ve teknikler.....	214
5.2.1	Genel bakış	214
5.2	Islak işlem	214
5.2.1	Ham maddeler.....	216
5.2.2	Öğütme.....	220
5.2.2.3	Yeniden kristalleştirme	220
5.2.2.4	Buharlaştırma.....	220
5.2.2.5	Fosfoalçı yan ürün.....	221
5.2.2	Fosilik asit yan ürün.....	221
5.3	Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri.....	222
5.4	BAT in belirlenmesi için teknikler	226
5.4.1	Dehidrasyon (DH).....	226

5.4.2Hemidehidrasyon işlemi (HH)	228
5.4.3Hemidehidrasyon tekrar kristalleştirme işlemi, tek aşamalı filtreleme	230
5.4.4Hemidehidrasyon tekrar kristalleştirme işlemi, çift aşamalı filtreleme	232
5.4.5Çift hemihidrat tekrar kristalleştirme işlemi, çift aşamalı filtreleme	234
5.4.6Tekrar hamurlaştırma.....	236
5.4.7Fluorid geri kazanım ve azaltım	238
5.4.8Kaya öğütme işlemi sonrasında çıkan tozun geri kazanımı ve azaltılması	240
5.4.9Fosfat kaya seçimi (1)	241
5.4.10Fosfat kaya seçimi(2)	243
5.4.11Dönüşüm reaksiyonu ile H_3PO_4 kadmiyumdan arındırma	244
5.4.12Sürüklenen maddelerin ayrılmasında kullanılan seperatörler	246
5.4.13Fosfoalçı için kıymetlendirme ve boşatım seçenekleri.....	247
5.4.14Fosfoalçının yükseltilmesi.....	249
5.4.15Termal işlem	251
5.5Fosforik asit için BAT.....	255
6 HİDROFLORİK ASİT	257
6.1Genel bilgi	257
6.2Uygulanmış işlemler ve teknikler.....	258
6.2.1 Genel bakış.....	258
6.2.2Fluorspat	258
6.2.3Reaksiyon aşaması ve kapasite artırımı için seçenekler.....	259
6.2.4Proses gazı ıslahı	261
6.2.5Tail gas treatment.....	262
6.2.6 Anhidrit yan ürün	262
6.2.7Ürünün depolanması ve idaresi.....	262
6.3Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri.....	263
6.3.1Tüketim seviyeleri.....	263
6.3.2Havaya karışan salınımların seviyesi	264
6.3.3Sıvı ve katı atıklar.....	266
6.4 BAT ın belirlenmesi ile ilgili teknikler.....	267
6.4.1Isı transferi tasarlama.....	267
6.4.2Ocak yakma sonucu enej geri kazanımı.....	269
6.4.3İnhidriti kıymetlendirme	270
6.4.4Flosilik aside kıymetlendirme	271
6.4.5Spat yakma.....	272
6.4.6Artık gazların temizlenmesi: floridler.....	273
6.4.7Artık gazların temizlenmesi: SO_2 , CO_2 ve floridler.....	275
6.4.8Kurutma, nakil ve depolama işlemi sonrası ortaya çıkan toz salınımlarının azaltılması.....	277
6.4.9Atık su ıslahı.....	279
6.4.10Flosilik asit işlemi	280
6.5Hidroflorik asit için BAT	282
7 NPK VE CN	283
7.1Genel bilgi	283
7.2Uygulanmış işlemler ve teknikler.....	285
7.2.1Genel bakış.....	285
7.2.2Fosfat kaya öğütme	286
7.2.2.1Nitrofosfat	286
7.2.3Doğrudan nötrleştirme (boru reaktör)	287
7.2.4Nötrleştirme öncesi	287
7.2.5Amonyaklaştırma ile Silindir granülasyonu	287
7.2.6Partikül oluşumu ve bakım.....	287
7.2.7 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ nın AN ye ve kirece dönüşmesi.....	288
7.2.8Amonyum fosfat üretimi.....	288
7.2.9Artık gaz ıslahı ve havaya karışan salınımlar.....	288
7.3Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri.....	290
7.4BAT'ın belirlenmesi için teknikler.....	297
7.4.1 NO_x formasyonunun minimize edilmesi	297
7.4.2Partikül formasyonu (1): siferodöküm	298
7.4.3Partikül formasyonu (2): silindir granülasyonu	300
7.4.4Partikül formasyonu (3): pril kulesi.....	302
7.4.5Plaka üretim soğutma.....	304
7.4.6Sıcak havanın geri dönüştürülmesi.....	307

7.4.7	Geri dönüşüm oranının granülasyona optimize edilmesi	309
7.4.8	Ca(NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O nin CN'ye dönüştürülmesi.....	310
7.4.9	NO _x içerikli artık gazların çok aşamalı temizliği.....	312
7.4.10	Nötrleştirme/buharlaştırma ve granülasyon sonucu artık gazların combine olarak iyileştirilmesi	314
7.4.11	Yıkama çözümlerinin ve temizliğin iyileştirilmesi	317
7.4.12	Atık su iyileştirme	319
7.5	BAT for NPK gübreleri için BAT.....	320
8	ÜRE VE UAN	323
8.1	Genel bilgi.....	323
8.2	Uygulanmış işlemler ve teknikler	324
8.2.1	Üre	324
8.2.1.1	Partikül formasyonu	326
8.2.2	UAN	326
8.3	Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri	327
8.4	BAT.'ın belirlenmesine yönelik teknikler	337
8.4.1	Konvansiyonel total geri dönüşüm işlemi.....	337
8.4.2	CO ₂ sıyırma işlemi	339
8.4.3	NH ₃ sıyırma işlemi.....	341
8.4.4	İzobarik çifte geri dönüşüm işlemi (IDR)	343
8.4.5	Katı atıklardan NH ₃ ün güvenli bir şekilde yıkanması	345
8.4.6	Tozların Konsantr üre çözeltisine yönlendirilmesi	346
8.4.7	Konvansiyonel tesislerin sıyırma teknolojisi ile iyileştirilmesi.....	347
8.4.8	Sıyırma tesislerinde ısı entegrasyonu.....	350
8.4.9	Bir kazan içinde kombine yoğunlaşma ve reaksiyon I	352
8.4.10	NH ₃ salınımlarının granülasyondan uzaklaştırılması.....	354
8.4.11	Pirleşme ve granülasyon sonucunda ortaya çıkan artık gazların iyileştirilmesi	355
8.4.12	Proses suyu iyileştirme	357
8.4.13	Başlıca performans parametrelerinin denetlenmesi	359
8.4.14	UAN: CO ₂ sıyırma kısmi geri dönüşüm.....	361
8.5	Üre ve UAN için BAT	362
9	AN VE CAN.....	363
9.1	Genel bilgi.....	363
9.2	Uygulanmış işlemler ve teknikler	365
9.2.1	Genel bakış	365
9.2.2	Nötrleştirme	366
9.2.3	Buharlaştırma.....	367
9.2.4	Proses buharı arındırma	367
9.2.5	Prilleştirme ve granülasyon	368
9.2.5.1	Prilleştirme	368
9.2.5.2	Granülasyon	368
9.2.6	Soğutma	369
9.2.7	Bakım	369
9.3	Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri	370
9.4	BAT ın belirlenmesi için teknikler	374
9.4.1	Nötrleştirme basamağının optimizasyonu	374
9.4.2	Proses suyunun soğutulması için artık ısının geri kazanımı.....	376
9.4.3	Enerji hususu ve buhar ihracı	378
9.4.4	Buhar arındırma ve kondensatörlerin iyileştirilmesi/geri dönüştürülmesi	380
9.4.5	Oto termal granülasyon.....	382
9.4.6	Atık gaz iyileştirme.....	383
9.5	AN/CAN için BAT.....	385
10	SÜPERFOSFATLAR	387
10.1	Genel bilgi.....	387
10.2	Uygulanmış işlemler ve teknikler	388
10.2.1	Genel Bakış	388
10.2.2	Ham maddeler	388
10.3	Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri	390
10.4	BAT ın belirlenmesi için teknikler	394
10.4.1	Kürlemeden kaynaklanan dağınık salınımlardan kaçınmak	394
10.4.2	Kaya öğütme faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan tozun azaltılması ve geri dönüştürülmesi.....	395

10.4.3Florid geri dönüşümü ve azaltımı	396
10.4.4Temizleme sıvılarının işlemden geri dönüştürülmesi	397
10.5Süperfosfatlar için BAT.....	398
11SONUÇ	399
11.1Bilgi akışının kalitesi.....	399
11.2Gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler.....	400
12 KAYNAKÇA	403
13 SÖZLÜK	409
14 EKLER.....	417
14.1H ₂ SO ₄ tesislerinin iyileştirilmesi için masraf hesaplamaları.....	417

Resimlerin Listesi

Resim 1.1: Portfolyo için A örneği venitrojen bazlı tesislerin kapasitesi	8
Resim 1.2: İki portfolyo örneği ve fosfat bazlı tesislerin kapasiteleri	8
Resim 1.3: Portfolyo için B örneği ve nitrojen bazlı tesislerin kapasiteleri.....	8
Resim 1.4: LVIC-AAF sanayileri arasındaki sınırlara ve ilişkilere genel bakış.....	9
Resim 1.5: Gübre tesisinde buhar sistemi örneği (yada buhar ızgarası)	10
Resim 1.6: AN tesisinden buhar ile BWFnin ısıtılması.....	13
Resim 1.7: NO _x nın atık gazlardan temizleme kaskadı ile ayrıştırılması ve geri dönüşümü	21
Resim 2.1: Konvansiyonel buhar dönüşümü ile NH ₃ üretimi.....	39
Resim 2.2: Dönüştürücü/insal bölümün örneği ve ikincil dönüştürücü	40
Resim 2.3: Kısmi oksidasyon ile NH ₃ üretimi	44
Resim 3.1: 1997-2003 yılları arasında bazı Avrupa ülkelerindeki HNO ₃ üretim seviyeleri.....	95
Resim 3.2: HNO ₃ üretimine genel bakış.....	98
Resim 3.3: Artık gazlarda özel N ₂ O salınım seviyeleri ile N ₂ O konsantrasyonu arasındaki empirik ilişki	102
Resim 3.4: Sürenin akışı ile ilişkin olarak N ₂ O üretimi.....	111
Resim 3.5: 1 ve 4 bar seviyesindeki derece ile amonyak ocağının verimliliği arasındaki belirleyici ilişki	113
Resim 3.6: Uygulanmış soğurma basınçları ve artık gazlarda ilgili NO _x seviyeleri.....	118
Resim 3.7: Reaktör odasının genişletilmesi ile N ₂ O nin ayrıştırılması	121
Resim 3.8 Örnek tesiste ulaşılan N ₂ O salınım seviyeleri	122
Resim 3.9: Oksidasyon reaktöründe katalitik N ₂ O ayrıştırma	123
Resim 3.10: Kombine NO _x ve N ₂ O azaltımı	127
Resim 3.11: Kombine artık gaz iyileştirmesinin işletmeye alınmasının öncesinde ve sonrasında N ₂ O salınımları	128
Resim 3.12: HNO ₃ tesislerinde uygulanan SCR ünitelerinin NO _x I ortadan kaldırmadaki verimliliği.....	133
Resim 3.13: NO _x ve N ₂ O nin hidrokarbonlarla kombine olarak iyileştirilmesine genel bir bakış	142
Resim 4.1: 2004 yılında EU-25'te tesis boyutunun dağılımı	145
Resim 4.2: Ana besleme stoğuna ve müşterilere ve H ₂ SO ₄ ekonomi çevrelerine genel bakış	150
Resim 4.3: H ₂ SO ₄ üretimine genel bakış.....	151
Resim 4.4: Şematik volta döşeme dönüştürücü (sol) ve karotiyer dönüştürücü (sağ).....	152
Resim 4.5: Son adsorber örneği	153
Resim 4.6: Sülfürik asit tesisi örneği (kuşbakışı)	154
Resim 4.7: % 99.5 den %99.9artık gaz dönüşümü oranları ve 1.yataktan önce SO ₂ içeriği ile SO ₂ seviyeleri arasındaki ilişki	162
Resim 4.8: %98.7 den %99.5 e kadar artık gaz dönüşüm oranları ve yatak 1 den önce SO ₂ seviyeleri SO ₂ içeriği arasındaki ilişki	163
Resim 4.9: SO ₂ dönüşüm oranları ile artık gazlardaki özel SO ₂ yüklemeleri arasındaki ilişki.....	164
Resim 4.10: Tek kontak/tek soğurma işlemi örneği.....	171
Resim 4.11: 2+2 çift kontak/çift soğurma işlemi örneği	173
Resim 4.12: Sülfür yakma bazında SO ₂ giriş konsantrasyonu ve üretim oranı dönüştürmeleri.....	174
Resim 4.13: Zn kavurma bazında SO ₂ inlet giriş konsantrasyonu ve üretim oranı dönüştürmeleri	174
Resim 4.14: Islak katalizör işlemi örneği	185
Resim 5.1: H ₃ PO ₄ üretimine genel bakış(H ₂ SO ₄ ile ıslak işlem)	215
Resim 5.2: H ₃ PO ₄ konsantrasyonu için basınçlı dolaşım buharlaştırma	220
Resim 5.3: Dihidrat işlemine genel bakış	226
Resim 5.4: Hemihidrat işlemine genel bakış	228
Resim 5.5: Hemihidrat tekrar kristalleştirme işlemine genel bakış.....	230
Resim 5.6: Çif aşamalı filtreleme ile hemihidrat tekrar kristalleştirme işlemine genel bakış.....	232
Resim 5.7: Çift aşama filtreleme ile çift hemihidrat tekrar kristalleştirme işlemine genel	234
Resim 5.8: Tekrar hamur haline getirme işlemine genel bakış.....	236
Resim 6.1: HF üretimine genel bakış	259
Resim 6.2: Ocak için üretme kapasitesinin artırılması ve enerji tedarik/geri dönüşümü	260
Resim 6.3: Proses gazı arıtma seçenekleri.....	261
Resim 6.4: Flosilik asit işlemine genel bakış	280
Resim 7.1: SSP/TSP ya da fosfat kayadan NPK gübreleri üretme konusuna genel bakış	285
Resim 7.2: Nitrofosforik asit işlemine genel bakış.....	286
Resim 7.3: Sac kümesi soğutucu örneği.....	304
Resim 7.4: Sıcak havanın geri dönüştürülmesine genel bakış.....	307
Resim 7.5: NO _x içerikli artık gazların çok aşamalı temizlenmesi.....	312
Resim 7.6: NPK üretiminden kaynaklanan artık gazların combine iyileştirilmesi	314

Resim 8.1: Total geri dönüşüm işlemi ile üre üretimine genel bakış	325
Resim 8.2: UAN çözeltisinin üretimine genel bakış	326
Resim 8.3: Total geri dönüşüm sıyırma tesisinde ısı entegrasyonu örneği	350
Resim 8.4: Proses suyu iyileştirme örneği	357
Resim 9.1: AN üretimi ve AN ile ilgili üretilere genel bakış	365
Resim 10.1: Artık gaz azaltma sistemi dahil olmak üzere süperfosfatların üretimine genel bakış	389

Tabloların Listesi

Tablo 1.1: Ürünlerin, hammaddelerin ve ana çevresel konuların değerlendirilmesi.....	1
Tablo 1.2: Bazı LVIC-AAF ürünlerinin gübresiz kullanımlarının örneği	2
Tablo 1.3: Enerji ihracı hususu.....	3
Tablo 1.4: Salınım hacim akışları örneği	4
Tablo 1.5: Entegre tesiste net ihracatçılara ve net enerji tüketicilerine genel bakış.....	11
Tablo 1.6: Bu bölümde geçen her bir teknik için bilgi analizi 12	
Tablo 1.7: CO ₂ dengesi için örnek.....	19
Tablo 2.1: Avrupa Birliği'nde amonyak üretim tesisleri	36
Tablo 2.2: Amonyak üretiminde uygulanmış işlemler ve besleme stokları.....	37
Tablo 2.3: Amonyak üretimi için toplam enerji talepleri ve maliyet farklılıkları.....	37
Tablo 2.4: Bazı CO ₂ yok etme işlemlerine genel bakış.....	42
Tablo 2.5: Amonyak üretimi tesislerinde enerji akışı örnekleri	49
Tablo 2.6: Amonyak üretimi için rapor edilmiş enerji tüketim.....	51
Tablo 2.7: Amonyak üretimi için rapor edilmiş NO _x salınım seviyeleri.....	53
Tablo 2.8: Amonyak üretimi için rapor edilmiş diğer tüketim seviyeleri	54
Tablo 2.9: Amonyak üretimi için rapor edilmiş diğer salınım seviyeleri.....	57
Tablo 2.10: Düşük birincil dönüştürme ile ilgili işlemlerin özellikleri.....	60
Tablo 2.11: 20 yıllık tesisi yenilemek için alınan önlemler.....	64
Tablo 2.12: Amonyak tesisi için günlük enerji Kontrol listesinin örneği.....	68
Tablo 2.13: BAT a ilişkin NO _x salınım seviyeleri	92
Tablo 2.14: BAT a ilişkin enerji tüketim seviyeleri.....	93
Tablo 3.1: HNO ₃ üretimi için farklı tesis çeşitleri.....	96
Tablo 3.2: NO nun ısıya ve basınca bağımlılığı	97
Tablo 3.3: Soğurma aşamasından sonra artık gaz özellikleri.....	99
Tablo 3.4: HNO ₃ üretiminden sonra ihraç edilen enerjiye genel bakış	99
Tablo 3.5: Examp Buhar tribune ile çalışan HNO ₃ tesisleri için tüketim seviyeleri ve <50 ppm NO _x içeren artık gaz örneği	101
Tablo 3.6: M/H ve L/M tesisi için buhar üretimi ve enerji tüketim örnekleri.....	101
Tablo 3.7: HNO ₃ üretiminden kaynaklanan rapor edilmiş N ₂ O salınım seviyeleri.....	105
Tablo 3.8: HNO ₃ üretiminden kaynaklanan rapor edilmiş NO _x salınım seviyeleri.....	109
Tablo 3.9: Uygulanmış basınçla ilgili amonyak oksidasyonu.....	111
Tablo 3.10: M/H ve L/M tesisinde soğurma seviyelerinin parametreleri.....	117
Tablo 3.11: ZAK, Tarnow'da soğurma aşamasının tasarımının optimizasyonu üzerine teorik çalışma.....	120
Tablo 3.12: Oksidasyon reaktöründe katalitik N ₂ O ayrıştırma yapan tesislerin.....	126
Tablo 3.13: Örnek tesisin iki nitrik hatlarına genel bakış.....	135
Tablo 3.14: HNO ₃ üretimi için BAT'ın uygulanmasına ilişkin N ₂ O salınım seviyeleri.....	140
Tablo 3.15: HNO ₃ üretimi için Bat'ın uygulanmasına ilişkin NO _x salınım seviyeleri.....	141
Tablo 4.1: Bazı Avrupa Ülkeleri için H ₂ SO ₄ üretim seviyeleri.....	145
Tablo 4.2: ESA'da tasarlanan ya da ESA'ya ilişkin sülfürik asit üreticileri	149
Tablo 4.3: 2005 SO ₂ kaynağına göre 2005 üretimi H ₂ SO ₄ nın dağılımı.....	150
Tablo 4.4: Metalürjik işlemlerin bazı özellikleri ve H ₂ SO ₄ üretimi üzerindeki etkileri.....	158
Tablo 4.5: Başlıca sülfür kaynakları ve özellikleri	160
Tablo 4.6: H ₂ SO ₄ üretiminin potansiyel iyileştirmesine genel bakış.....	161
Tablo 4.7: Ulaşılan SO ₂ değerleri ve H ₂ SO ₄ üretiminde havaya karışan SO ₂ salınım seviyeleri	168
Tablo 4.8: H ₂ SO ₄ üretimi için SO ₃ ulaşılan salınım seviyeleri.....	169
Tablo 4.9: Atık su iyileştirme öncesinde H ₂ SO ₄ atık su örnekleri.....	170
Tablo 4.10: H ₂ SO ₄ üretimi sonucu oluşan katı atık.....	170
Tablo 4.11: 5. katalizör yatağına sahip çift kontak tesisinin yenilenmesine ilişkin masraflar	177
Tablo 4.12: Çift kontak tesisinde 4 yataklı Dc teşvikli katalizörün uygulanmasına yönelik masraflar	179
Tablo 4.13: Cs-teşvikli katalizöre sahip tek kontak tesisinin yenilenmesine ilişkin masraflar	180
Tablo 4.14: O ₂ /SO ₂ oranının yükselmesi durumunda masraf hesaplamaları	184
Tablo 4.15: Islak katalizör işleminin uygulanmasına dair örnek	186
Tablo 4.16: Ham gazdaki kirleticilere genel bakış	189
Tablo 4.17: Sülfür yakmaya dayanan çift kontak işlemleri için enerji dengesi.....	196
Tablo 4.18: Tek kontak tesisi ile karşılaştırmalı olarak farklı tesis kurulumlarına sahip çift kontak tesislerinin enerji durumları	197
Tablo 4.19: Sülfür yakmaya dayanan çift kontak işlemleri için enerji dengesi.....	198

Tablo 4.20: Metalürjik işleme dayanan çift kontak işleminin enerji dengesi.....	199
Tablo 4.21:SO ₃ /H ₂ SO ₄ geri dönüşüm/azaltma değerlendirmesi	200
Tablo 4.22:H ₂ O ₂ temizleme ile ulaşılan SO ₂ seviyesi.....	207
Tablo 4.23: Proses gazlarından Hg'nin arındırılmasına genel bakış	209
Tablo 4.24:BAT'a ilişkin SO ₂ seviyeleri ve dönüşüm seviyelerine genel bakış	211
Tablo 4.25: BAT'a ilişkin SO ₃ /H ₂ SO ₄ seviyeleri.....	212
Tablo 5.1:Avrupa fosforik asit tesislerine genel.....	213
Tablo 5.2:Geçmiş analizlere dayanarak farklı fosfat kayalarının kaynağı ve tipik oluşumu(P ₂ O ₅ içeriğinin altı çizilmiştir).....	217
Tablo 5.3:Farklı kaynağa sahip fosfat kayaların eser elementleri(Cd'nin altı çizilmiştir.).....	218
Tablo 5.4: Fosfat kayaların radyoaktivite oranları.....	219
Tablo 5.5: Fosforik asit üretimi için rapor edilmiş tüketim seviyeleri.....	222
Tablo 5.6:Fosforik asit üretimi için rapor edilmiş.....	223
Tablo 5.7: Fosforik asit üretimi sonucu suya karışan rapor edilmiş salınımlar.....	224
Tablo 5.8:Fosforik asit üretimi sonucunda fosfoalçı boşlatımı için rapor edilmiş salınım seviyeleri	225
Tablo 5.9: DH ve HH işlemlerinde tipik florid dağılımı	238
Tablo 5.10: Fosfoalçı uygulamalarına bakış	247
Tablo 5.11: Termal H ₃ PO ₄ üretimi için salınım seviyeleri ve yan ürün verimliliği	253
Tablo 5.12: Termal H ₃ PO ₄ üretimi için tipik tüketim seviyeleri.....	253
Tablo 6.1: Avrupa'daki HF üretim tesisleri	257
Tablo 6.2: Asit spatındaki bileşikler	259
Tablo 6.3: Ocak için daha yüksek üretim seviyelerine ulaşmak için seçenekler.....	260
Tablo 6.4: HF üretimi için rapor edilmiş tüketim seviyeleri	263
Tablo 6.5: HF üretimi için rapor edilmiş toz salınım seviyeleri	264
Tablo 6.6: SO ₂ ve floridleri için rapor edilmiş salınımlar.....	265
Tablo 6.7: HF üretimi sonucunda sıvı atıklardaki rapor edilmiş salınım seviyeleri	266
Tablo 6.8: HF üretimi sonucu katı atık için rapor edilmiş salınım seviyeleri	266
Tablo 6.9: Ana reaktöre yapılan Enerji transferinin artırılması için seçenekler	267
Tablo 6.10: Farklı temizleme işlemleri için ulaşılabilir florid salınımları.....	273
Tablo 6.11:Farklı temizleme işlemleri için ulaşılabilir SO ₂ salınım seviyeleri.....	275
Tablo 6.12: Ulaşılabilir HF ve SO ₂ salınım seviyeleri.....	276
Tablo 6.13:Seçilmiş azaltma teknikleri ve bununla ilgili ulaşılabilir toz salınım seviyeleri	277
Tablo 6.14: HF üretimi için BAT'a ilişkin ulaşılabilir tüketim seviyeleri	282
Tablo 6.15: HF üretimi için BAT'a ilişkin ulaşılabilir salınım seviyeleri.....	282
Tablo 7.1: Batı Avrupa'da en yaygın kullanılan bileşik gübre çeşitlerinin tüketimi	283
Tablo 7.2:2006 Şubat itibariyle yılda 150000 tondan daha fazla kapasiteye sahip EU-25'de basilica NPK tesislerine genel bakış.....	284
Tablo 7.3: NPK gübrelerinin üretimi için enerji tüketim seviyeleri	291
Tablo 7.4: NPK gübrelerinin üretimi için su tüketim seviyeleri	292
Tablo 7.5: NPK gübrelerinin üretimi için havaya karışan salınımlar	295
Tablo 7.6: Emissions to water from the production of NPK gübrelerinin üretiminden kaynaklanan ve suya karışan salınımlar	296
Tablo 7.7: Sifero döküm bırakan ham gazların özellikleri.....	298
Tablo 7.8: NPK ve CN üretiminden sonra pril kulelerinden çıkan salınımların seviyeleri	302
Tablo 7.9: Farklı üretim soğutma sistemleri için enerji gereksinimlerinin karşılaştırılması.....	305
Tablo 7.10:CNTH'nin CN'ye dönüştürülmesi	310
Tablo 7.11: Çok aşamalı temizlik için ulaşılmış ortalama salınım seviyeleri ve verimliliği.....	313
Tablo 7.12:Kombine temizlik için ulaşılmış ortalama salınım seviyelerive verimliliği.....	315
Tablo 7.13: Temzileme/yıkama sıvılarının geri dönüştürülmesinden kaynaklanan ulaşılabilir salınım seviyeleri... ..	317
Tablo 7.14:BAT'ın uygulanmasına ilişkin havaya karışan salınım seviyeleri	321
Tablo 8.1: 2006 Temmuz itibariyle Avrupa Birliği'ndeki üre üretim tesisleri	323
Tablo 8.2: Tipik üre üretim parametreleri	324
Tablo 8.3: Üre üretimi için hammadde tüketim seviyeleri	327
Tablo 8.4: Üre üretimi için rapor edilmiş soğutucu su tüketim seviyeleri.....	328
Tablo 8.5: Üre üretimi için rapor edilmiş buhar tüketim seviyeleri	329
Tablo 8.6: Üre üretimi için rapor edilmiş elektrik tüketimi seviyeleri	330
Tablo 8.7:Üre üretimi için rapor edilmiş toplam enerji tüketimi seviyeleri (buhar ve elektrik ithalatı ve ihracatının özeti)	331
Tablo 8.8: Ürede ton başına düşen rapor edilmiş özel atık su seviyeleri.....	332
Tablo 8.9:İyileştirilmiş p kondensatörleri için rapor edilmiş konsantrasyon seviyeleri	333
Tablo 8.10:Üre üretimi için havaya karışan rapor edilmiş salınım seviyeleri.....	335
Tablo 8.11: Alman tesislerinden atmosfere bırakılan dağılık salınımlar.....	336
Tablo 8.12:UAN üretimi için hammadde ve tüketim faydası.....	336

Tablo 8.13: Konvansiyonel toplam geri dönüşüm işlemi için örnek	337
Tablo 8.14: CO ₂ sıyırma işleminin toplam geri dönüşüm örneği	339
Tablo 8.15: NH ₃ sıyırma işleminin toplam geri dönüşüm örneği.....	341
Tablo 8.16:Konvansiyonel tesislerin sıyırma teknolojisi ile yenilemesine örnek.....	347
Tablo 8.17: Yenileme projesi için buhar ve elektirik tüketimi üzerine çalışmalar.....	348
Tablo 8.18: Üre işleminin bitirilmesinin ardından atık gazların iyileştirilmesine genel bakış.....	355
Tablo 8.19: Üre üretimi için birtakım ana performans parametrelerinin örneği	359
Tablo 8.20: Üre üretiminin ardından proses suyunun iyileştirilmesi için BAT.....	362
Tablo 9.1: 2006 Temmuz itibariyle Avrupa Birliği'nde CAN üretim tesisleri.....	363
Tablo 9.2: 2006 Temmuz itibariyle Avrupa Birliği'nde AN/CAN üretim tesisleri	364
Tablo 9.3: CAN/AN üretimi için soğutucu su ve enerji tüketimi	370
Tablo 9.4: CAN gübrelerinin üretiminden kaynaklanan ve havaya karışan salınımlar	372
Tablo 9.5: AMI, Linz'de basınç nötrleştirmeden kaynaklı atık su salınım seviyeleri	373
Tablo 9.6: AN bazlı gübrelerin üretimi için DSM Gleen ve Kemira Rozenburg'dan çıkan ve suya karışan salınımlar fertilisers.....	373
Tablo 9.7: Nötrleştirme kısmının çevresel performansını etkileyen parametreler	374
Tablo 9.8:Yeni tesisler için tahmin edilen tüketim seviyeleri	378
Tablo 9.9: Proses buhar arındırma için örnek ve kondensatör iyileştirme.....	380
Tablo 9.10: Örnek tesislerde artık gaz iyileştirmeye genel bakış.....	383
Tablo 10.1: Süperfosfatlara genel bakış.....	387
Tablo 10.2: 2006 Temmuz itibariyle Avrupa süperfosfat tesislerine genel bakış	387
Tablo 10.3:Süperfosfatların üretimi için tüketim seviyeleri.....	390
Tablo 10.4: Comparison of some input requirements TSP granülasyonunun doğrudan ve dolaylı olarak girdi gereksinimlerinin karşılaştırılması.....	391
Tablo 10.5: Süperfosfat üretiminden kaynaklanan ve havaya karışan salınımlar.....	392
Tablo 10.6:NP/NPK sonraki üretimi ile süperfosfatların üretiminden kaynaklanan ve suya karışan salınımların örneği	393
Tablo 10.7: BAT'ın uygulanmasına ilişkin havaya karışan salınım seviyeleri.....	398
Tablo 11.1: BREF LVIC-AAF çalışmasının zamanlaması.....	399
Tablo 11.2: Gelecekteki veri toplama işlemi için bazı öneriler	400
Tablo 14.1: H ₂ SO ₄ tesislerinin yenilenmesi için gider hesaplamaları.....	418

KAPSAM

Büyük Çapta İnorganik Kimyasallar –(Amonyak Asit ve Gübre) için
(LVIC-AAF) IPPC Direktifinin EK I'inde geçen ve aşağıda belirtilen bölümleri hedefler

4.2 (a) amonyak, hidrojen florid

4.2 (b) hidroflorik asit, fosforik asit, nitric asit, sulfuric asit ve oleum

4.3 fosfor-, nitrojen- ya da potasyum bazlı gübreler (basit ya da bileşik gübreler).

Amonyağın, nitrik asidin, sülfürik asidin ve fosforik asidin ana kullanım alanı gübrelerin sonraki üretimi olsa da bu belgenin kapsamı gübre sınıfı üretimler yapmakla sınırlı değildir.

Açıklığa kavuşturmak için yukarıda belirtilen maddelere atıfta bulunarak bu belgenin amacı:

- ☐ Amonyak üretimi için sentez gazlarının üretimi
- ☐ Demirsiz metal üretimlerinden kaynaklanan SO₂ gazları gibi SO₂ gazlarına dayanan sülfürlü asit üretimi ve hacanan asitlerin tekrar üretimi

Ancak demirsiz metallerin üretimi ile ilgili özel ve detaylı bilgi için Demirsiz Metaller Sanayi Kaynak Belgesine(BREF)(Avrupa Komisyonu, 2003) bakınız.

Aşağıdaki maddeler bu belgenin kapsamı dışındadır:

- ☐ Harcanan sülfürik asitlerin arındırılması ya da rekonsanstrasyonu
- ☐ Gıda saflığında fosfatların üretimi

1 LVIC-AAF ÜRETİMİNE GENEL BAKIŞ

1.1 Genel Bilgi

1.1.1 Genel Bakış

Gübre sanayi tesislerde uygun formlarda bulunan nitrojen, fosfor ve potasyum gibi elementlerin tedarik edilmesiyle yakından ilgilidir. Nitrojen, elementsel formda N ile ifade edilir fakat fosfor ve potas oksit olarak (P_2O_5 , K_2O) şekliyle ifade edilirken (P,K) olarak da ifade edilebilir. Bu üretimlerde süperfosfat ve amonyumsülfat olarak bulunan sülfatlar aracılığıyla büyük miktarlarda sülfür sağlanır. İkincil besleyiciler üretim aşamasında ya da hammadde sonucunda kazara elde edilmiş olabilir. Mikro besleyiciler (eser elementler) başlıca gübrelere dönüştürülebilir ya da özel üretimler olarak sunulabilir. [27, UNEP, 1998]. Tablo 1.1 amonyak, asit ve gübre üretimine, hammaddeye ve başlıca çevresel konulara genel bir bakış sunmaktadır. HF üretiminin gübre üretimi ile ilgisi yoktur.

Hammadde	Üretilen	Başlıca konular
Hidrokarbon besleme, su, hava	NH ₃	Enerji tüketimi Hava: NO _x Atık su
NH ₃ , CO ₂	Üre, UAN	Enerji tüketimi Hava: NH ₃ , toz Atık su: NH ₃ , üre
Hava, NH ₃	HNO ₃	Enerji ihracı Hava: N ₂ O, NO _x
SO ₂ Hava	H ₂ SO ₄	Enerji ihracı Hava: SO ₂ , SO ₃ /H ₂ SO ₄ dumanı
Fosfat kaya, H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	Hava: HF, H ₂ SiF ₆ Fosfoalçı Atık su
Fluorspat H ₂ SO ₄	HF	Hava: HF, toz İnhidrit Atık su
Fosfat kaya H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	TSP/SSP	Hava: HF, toz Atık su
NH ₃ , HNO ₃	AN	Hava: NH ₃ , toz Atık su
AN, CaCO ₃	CAN	Hava: NH ₃ , toz Atık su
Fosfat kaya, SSP/TSP NH ₃ H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HNO ₃ Diğer çeşitler	NPK ^x	Hava: NH ₃ , NO _x , HF, HCl, toz Atık su
CNTH, NH ₃	CN	Air: NO _x , toz
^x NPK üretimine bağlı hammaddeler ve salınımlar		

Tablo 1.1: Üretimlere, hammaddelere ve basılıca çevresel konulara genel bakış
Bu tablo bu belgenin diğer kısımlarına dayanmaktadır.

Nitrojen gübrelerin %97'si amonyaktan ve fosfat gübrelerinin %70'i ise fosforik asitten üretilir. Geçtiğimiz son otuz yıl boyunca, ek üretimin çok büyük bir bölümü fosforik asit bazlı gübreler olmuştur. Potas da bu şekilde kullanılmıştır. Sonuç olarak, amonyak, fosforik asit ve potas maddeleri gübre sanayinde çok verimli sonuçların elde edilmesini sağlamıştır. Nitrojen gübresi üretimi için gerekli enerji(bkz 1.1.2.1 bölümü);ucuz doğal gazın bulunduğu yerleşimlerde üretim yapma eğilimi arsa dahi, gezegen çevresinde eşit olarak dağılmış vaziyettedir. Talebin yüksek olduğu ülkelerde de nitrojen üretimine yönelik eğilimlerde artış gözlemlenmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde nitrojen üretiminin yapıldığı yerler Yakın Doğu ve Karayipler gibi maliyeti düşük gaz kaynaklarının yakınlarında olmakla birlikte Güney Asya ve Çin gibi başlıca tüketim bölgelerine de yakın mesafede bulunmaktadır. Gelecekte, yeni kapasitelerin far edileceği yerler bu bölgeler olacaktır. 1974 yılında, gelişmekte olan ülkelerin payı amonyak üretiminde %27 olarak belirlenmiştir. 1998'den itibaren, bu pay %51'e yükselmiştir. Batı Avrupa'nın payı ise 1988 yılında %13 ken 2000 yılında %9'a düşmüştür. (2,IFA,2005)

Fosfat kaya ve asit arasında reaksiyon ile elde edilen fosforik asit, çoğunlukla sülfürik asittir.(bkz 5.2 bölümü). Son yirmi yıldır özellikle Kuzey Afrika, ABD, Orta Asya, Güney ve Batı Afrika ve Çin'de bu maddenin doğal kaynakları ile fosfat kaya işleme eğilimleri gitgide artmaktadır. Bu eğilimin artışının devam etmesi beklenmektedir. Batı Avrupa'da fosforik asit kapasitesi ve verim 1988'den bu yana %52'ye düşmüştür. Başlıca Fosfat kaya ve fosfat gübre üreticileri ABD, eski Sosyalist Sovyetler Birliği, Çin, Fas ülkeleri, Mısır, Senegal, Togo, Güney Afrika ve Orta Doğu'dur. Bu ülkelerin birçoğu gelişmekte olan ülkelerdir ve fosfat sanayinin ekonomilerine sağladığı katkı büyüktür.(2,IFA,2005)

Cevherlerin bulunduğu bir kaç ülkede ise potas üretim yapılmaktadır. Rusya ve Belarus, dünya potansiyelinin %33 üne sahiptir. Kuzey Amerika-Çoğunlukla Kanada- Batı Avrupa'nın %40 ını oluştururken İsrail ve Ürdün'ün üretimdeki payı ise %8'dir. Bu da dünya kapasitesinin %98'ine tekabül eder.(2,IFA,2005)

HF haricinde, Tablo 1.1'de belirtilen üretimlerin başlıca uygulaması, gübre sanayinde gübre olarak bilinmektedir. Tablo 1.2 LVIC-AAF üretim uygulamaları gübreden bağımsız örnekleri içermektedir.

Ürün	Ugulama, gübresiz
HNO ₃	Patlayıcıların ve aramaddelerin hazırlanmasında nitrat etkin maddesi, metalurjideki kimyasallar
H ₂ SO ₄	Organik kimyasallarda ve petrokimyasal işlemlerde, asidik dehidrasyon reaksiyon aracı, TiO ₂ pigmentlerinin üretimi, hidroklorik asit, hidroflorik asit, çeliğin dekapajı ve kirecinin giderilmesi, sıızan bakır, uranyum, hidrometalurjik cevher işlemede vanadium cevherleri, demirsiz metal arındırma elektrolitik banyoların hazırlanmasında ve kaplanmasında
HF	Bkz.Bölüm 6.1
AN	Gözenekli amonyum nitrat prilleri patlayıcıların önemli bir bileşiği olmaya devam etmektedir.
Üre	Melamin üretimi, üre-formaldehit reçinesinin ahır hayvanlarının ve diğer gevişgetirenlerin beslenmesi için (özellikle ABD'de), DeNO _x -işlemi için

Tablo 1.2:LVIC-AAF ürünlerinin uygulanması ile ilgili gübreden bağımsız örnekler [15, Ullmanns, 2001]

1.1.2 Çevresel Hususlar

1.1.2.1 Enerji tüketimi ve sera gazlarının salınımı

Nitrik asit üretiminden kaynaklanan N_2O salınımları için bkz. Bölüm 3.1 Tablo 3.7.

Enerji tüketimi, enerji üretimi ve nakliyat, ve yakıt yakma işlemleri dolayısıyla seragazi salınımlarının ortaya çıkması sebebiyle çevresel bir sorun olmaya başlamıştır. Günümüzde gübre üretimi toplam küresel enerji tüketiminin %2-3üne denk gelmektedir. Batı Avrupa için, ilgili resimde %1 civarındadır. Nitrojen gübreler bu tüketimi büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Gübre üretimi için gerekli enerjinin büyük bir kısmı atmosferik nitrojenin amonyak üretimi için stabilize edilmesi için gereklidir. Amonyakın üreye dönüştürülmesi için Büyük ölçüde enerji gerekmektedir. Amonyum nitratın üretilmesi için amonyağın nitrik aside dönüştürülmesi buhar tribune aracılığıyla elektrik enerjisinin üretilmesi için kullanılabilir net enerji kazanımı sağlamaktadır. Amonyumnitrat üretimi için amonyağın nitrik asit ile nötrleştirilmesi de enerjini açığa çıkmasına neden olur. Fosfat gübrelerinde, fosforik asidin üretilmesi için , sonlandırılan üretimlerin daha sonraki işlemleri ve kirliliğin kontrolü için cevherin kazılması amacıyla enerji gerekmektedir. [27, UNEP, 1998].

Gübre üretimi yüksek dereceler ve basınçlar gerektiren işlemler büyük oranda enerji tüketimine neden olmaktadır ancak, geliştirilmiş tasarımlar sayesinde sanayide enerji tasarrufu sağlanmaktadır. 1990 yılında inşa edilen amonyak tesisleri 1970 de inşa edilen tesislerden ton başına(nitrojen)%30 oranında daha az enerji tüketmekteydi. Dönüştürme işleminde doğal gaz kullanarak(hammadde dahil olmak üzere)yeni tesiste kullanılan enerji 1960'ların başında mevcut olan işlemler için 75 GJ tonal karşılaştırıldığında 30 GJ/ton NH_3 den daha düşük olarak gözlemlenmektedir. Kısmi oksidasyon işlemleri dönüştürme işlemlerinden daha fazla enerji kullanmaktadır. 1995 yılında Gübre sanayinde ABD'deki tüm tesislerin ortalaması 40 GJ/ton kadardır. [27, UNEP, 1998].

1.1.2.2 Enerji ihracı

AAF sanayileri arasında sülfürik asidin ve nitrik asidin üretimi yüksek, orta düzey ya da düşük basınç buharı veya sıcak su olarak enerjinin ihracı için bir fırsat teşkil etmektedir. Termal enerjinin tümü buhar türbini ile elektrik enerjisine dönüştürülürse, net enerji ihracı yaklaşık %65 olarak düşürülecektir.

Bkz Bölüm 2.3.1.1, 3.2.6 ve 4.4.15, Tablo 4.17, Tablo 4.18, Tablo 4.19 ve Tablo 4.20.

Üretilen	İhrac edilen	Mülâhazalar
HNO_3	HP buharı	Mksimum enerji ihracı için optimize edilen tesisler, artık gazlarda düşük derecelere sahiptir 1. Bu durum, genişletme tribününde AN 'ın ve yığın formasyon potansiyeli dolayısıyla güvenlikle ilgili konulara yol açabilir. Bkz. bölüm 3.4.10 2. Bu durum, artık gazları iyileştirme sistemlerinin seçilmesi ve bu sistemlerin uygulanabilirliğini engelleyebilir. Bkz. bölüm 3.4.10 ve 3.4.6
H_2SO_4	HP buharı LP buharı Sıcak su	Enerji ihracı potansiyeli SO_2 kaynağı kombinasyonuna bağlıdır ve giriş gazındaki SO_2 seviyesi ve uygulanan dönüştürme işlemine bağlıdır. Asit soğutma işleminden sonra atık ısı geri dönüştürülüp kullanılabiliriyorsa enerji ihracı artırılabilir.
NH_3	HP buharı	Amonyak tesisleri enerji ihrac etmek aynı zamanda net enerji tüketimini de iyileştirmek için tasarlanabilir

Tablo 1.3: Enerji ihracı hususu

Bu Tablo kaynağı gösterilmiş kısımları temel almaktadır

1.1.2.3 Yüksek artık gaz hacmi akışı

Havaya salınan ana kirlenmeler NO_x , SO_2 , HF ve tozdur.(bkz. Tablo 1.1). Ancak,çeşitli kayaklardan çıkan salınımların değerlendirilmesinde kaynaktan kaynağa değişiklik gösterebilen gerçek salınım hacim akışlarının göz önünde bulundurulması gerekir. Bir fikir vermesi amacıyla, Tablo 1.4 ‘de salınım hacim akışları hakkında bazı örnekler mevcuttur.

Kaynak	Hacim akışı	Ünite
Prilleşme, çeşitli üretimler	90000 – 2000000 x	Nm3/hour
Diğer bitirme bölümleri, çeşitli üretimler	92000 – 340000	
Nitrik asit tesislerinden çıkan artık gaz	20000 – 300000 x	
Sülfürik asit tesislerinden çıkan artık gaz	25000 – 125000 x	
Fosfat kaya öğütme	8000 – 25000	
Yuva, kırıcı ve kapalı taşıma kayışı(SSP/TSP)	25000	
Üre sentez bölümü menfezi	420	
x [154, TWG LVIC-AAF, 2006]		

Tablo 1.4: Salınım hacim akışları örneği
Örnekler bu belgeden alınmıştır

1.1.2.4 Büyük hacimli yan ürünler

Üretilen büyük hacimli yan ürünler:

- ☐ H_3PO_4 üretiminden kaynaklanan fosfoalçı
- ☐ Fosfat kaya öğütümü ve HF üretimini de kapsayan ilgili tüm işlemlerde, HF ya da SiF_4 , içeren artık gazların temizleme işlemi sırasında ortaya çıkması
- ☐ HF üretimi sonucunda çıkan inhidrit.

Örneğin, H_3PO_4 üretiminde üretilen P_2O_5 başına 4-5 ton fosfoalçı elde edilmektedir. Bu sebeple, ıslak işlem için Avrupa’nın üretim kapasitesi(Tablo5.1 deki verilere göre yıllık 2.25Mton) kullanılırsa, yıllık 9-11Mton fosfoalçı elde edilir.

Tüm bu büyük hacimli yan ürünler valorizasyon potansiyelini ortaya koymaktadır ancak nakliyat masrafları kirlenmeler tarafından kirlenmedoğal kaynaklar konusunda yaşanan rekabet başarılı bir pazarlama önünde engel teşkil etmektedir. Bu yüzden fazlalık olarak Kabul edilen hacimler düzenli depolama işlemleriyle tahliye edilmektedir.

Fosfoalçının boşaltımı ve valorizasyonu için bkz Bölüm5.4.13.

Fosforik asidin geri dönüştürülmesi ve valorizasyonu için bkz. Bölüm 5.4.7, 6.4.4 ve10.4.3.

İnhidritin valorizasyonu için bkz Bölüm6.4.3.

1.1.2.5 Hammadedeki kirlenmeden kaynaklanan sorumlular

Hammadde ile ithal edilme ihtimali bulunan arzu edilmeyen bileşiklerin LVIC-AAF tesislerine gönderilmesi:

- ☐ Fosfat kaya (bkz Bölüm 5.2.2.1.1)
- ☐ Fluorspat(bkz. Bölüm 6.2.2)
- ☐ H_2SO_4 gibi “ölümcül asit” olarak da bilinen demirsiz metallere alınan teknik kalite, (bkz. Bölüm 5.2.2.1.2 ve 10.2.2).

Ürünlerin veya an ürünlerin kalitesini etkileyen ve hammadde gazlarında kirlilik konsantrasyonunu artıran ya da rahatsız edici kokulara yol açan kirlenici maddeler(örn. NO_x ve HF)

Diğer konu ise farklı fosfat kayalarda bulunan radyoaktivite olmakla birlikte bu radyoaktiviteden kaynaklanan sağlık ve güvenlik sorunlarıdır. (bkz.Tablo 5.4 ve Tablo 5.8)Fosfat kaya, H_3PO_4 , SSP, TSP nin besleyici maddeleridir ve fosfat üretimi çoklu besleyici gübrelerde bulunmaktadır. Bu doğal bir radyoaktivitedir. Ancak, hesaplanan radyoaktivite seviyelerinin arka plan seviyelerinden daha düşük olması beklenmektedir.[154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Fosfat kaya seçimi için bkz. Bölüm 5.4.9 ve 5.4.10.

1.1.2.6 Güvenlik hususu

Büyük derecede çevresel sorunlara neden olabilecek gübre üretiminden kaynaklanan güvenlik sorunlarına özel önem gösterilmelidir.

Özellikle nitrojen içerikli bileşikler(amonyak ve nitrik asit gibi) dâhil olmak üzere bazı hammaddelerin kullanılması, yüklenmesi ve uygun olmayan şekilde depolanması nedeniyle tehlikeli durumlar ortaya çıkabilir. Depolama ve yükleme konularına yönelik daha fazla bilgi için [5, European Commission, 2005].

Üre

Sentez aşamasında tipik amonyak salınım seviyeleri amonyak geri kazanım bölümlerinden ve seperatörlerden kaynaklanan yoğunlaşmayan menfez buharlarıdır. Bu işlem menfez buharları CO_2 , de bulunan inertlerden ve korozyonu önlemek için edilginleştirilen havadan meydana gelmektedir. Bu işlem menfez buharı hidrojen(H_2), nitrojen(N_2), oksijen(O_2)ve çoğu durumda da amonyak(NH_3) ve karbondioksitten oluşmaktadır(CO_2). H_2 , O_2 ve NH_3 ün özel miktarları patlayıcı bir gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Bu risk CO_2 de bulunan H_2 nin katalitik yakımı ile ya da menfez buharlarının CO_2 ya da N_2 ile seyreltilmesi ile 300ppm değerlerinin altına düşürülebilir.[154,TWG on LVIC-AAF, 2006].

NH_3 nin güvenli bir şekilde kirlenici maddelerden ayrılması için bkz. Bölüm 8.4.5

AN ya da AN bazlı gübreler

Kendi kendine devam eden de kompozisyon (SSD)nitrat içerikli gübrenin ayrışmaya başlamasıdır ve bu ayrışma daha fazla dış ısıtma olmadan toplam kütle aracılığıyla gerçekleşmesidir.(ancak bazı durumlarda birtakım harici ısıtma kaynağı kullanılmaktadır) Atmosferik basınçta AN'nin SSD'si AN molten reaksiyonunun ve katalizörün gerçekleştiği sabit bir matriks gerektirebilir. An tek başına SSD'yi göstermez. Asit, klor, organik maddeler, kromatlar, dikromatlar, belirli metaller(çinko, bakır ve kurşun gibi), manganez tuzu, bakır ve nikel dâhil olmak üzere AN içeren maddeler ya da AN'nin SSD'si üzerinde birçok maddenin güçlü bir etkisi bulunmaktadır. Bazı AN bazlı NPK gübreleri her iki gereksinimi de karşılayarak bu gübrelerin üretilmesine yardımcı olur. (sabit matriks katalizör)

NPK'ların SSD'si infilaka neden olmaz. SSD büyük miktarda toksik gazların ve buharın(katı gübrenin boyutunun 300 kat büyüğü gibi(NO_x). Bu da teorik olarak gazların kapalı yerden çıkamamasıyla fiziksel olarak bir patlamaya neden olabilir.

Taze gübrenin katılaşmasının ardından bazı durumlarda ısı gelişimi oldukça yüksek olmaktadır. Katılaşmadan birkaç gün sonra bile bazı gübreler (örn. SSP ve TSP) hala sertleşmeye devam etmektedir. Sertleşme süresince yapılan işlemler ekzotermiktir.(nötrleştirme gibi).Genel olarak ısı 10 °C'den azdır [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

AN üretimi güvenlik konuları için bkz. Bölüm 9.2.2

HNO_3 tesislerindeki AN çökeltileri

HNO_3 tesislerindeki AN çökeltileri ile ilgili güvenlik konuları için bkz. bölüm 3.4.1, 3.4.10, 3.4.11 ve 3.5.

1.2 Entegre Üretim Tesisleri

1.2.1 Genel bakış

Resim 1.4 LVIC-AAF sanayileri arasındaki ilişkileri ve sınırları hakkında bilgi vermektedir. Aslında, ürünlerin (yalnızca gübre üretimi değil) uygun bir şekilde kombine edilmesinin tek bir entegre tesiste gerçekleşmesi olağan bir durumdur.

Ekonomik itici gücün yanında entegrasyonun çevresel yararları da bulunmaktadır:

- ☐ Malzeme buharının daha etkin bir şekilde geri dönüştürülmesi için seçenekler
- ☐ NH_3 buharlaştırıcı gibi malzemelerin verimli bir şekilde paylaşılması
- ☐ Etkin bir şekilde hizmet üretmek ve bu hizmetlerden yararlanmak
- ☐ Artırılmış ısı entegrasyonu
- ☐ Nötrleştirme, atık suların biyolojik olarak iyileştirilmesi, döküm depolama gibi iyileştirme faaliyetlerinin etkin bir şekilde dağılımı ve böylece depolamadan kaynaklanan salınımların azaltılması
- ☐ Hammaddelerin daha az yüklenilmesi ve boşaltılması böylece yükleme/boşaltma işlemlerinden doğan salınımların azaltılması ,
- ☐ Su yerine asidik sıvılar gibi etkili temizlik sıvılarının daha fazla kullanılmasını sağlayan işleme ve temizleme sıvılarının ve kondensatörlerin geri dönüşümü için daha fazla seçenek
- ☐ Kaza riskinin ve havaya karışan salınımların azaltılması ve daha az nakliyat

Ancak bu avantajlar aşağıda belirtilen hususlarda sapmalara uğrayabilir:

- ☐ Entegrasyon operasyonel esnekliği düşürebilir
- ☐ Tesiste meydana gelen bir sorun diğer bir tesisi etkileyebilir
- ☐ Bakım için tesisin durdurulması buna bağlı olan işlemleri durdurabilir
- ☐ Entegrasyon, yönetim, control ve lojistik gereksinimlerini artırabilir

1.2.2 Bazı örnekler

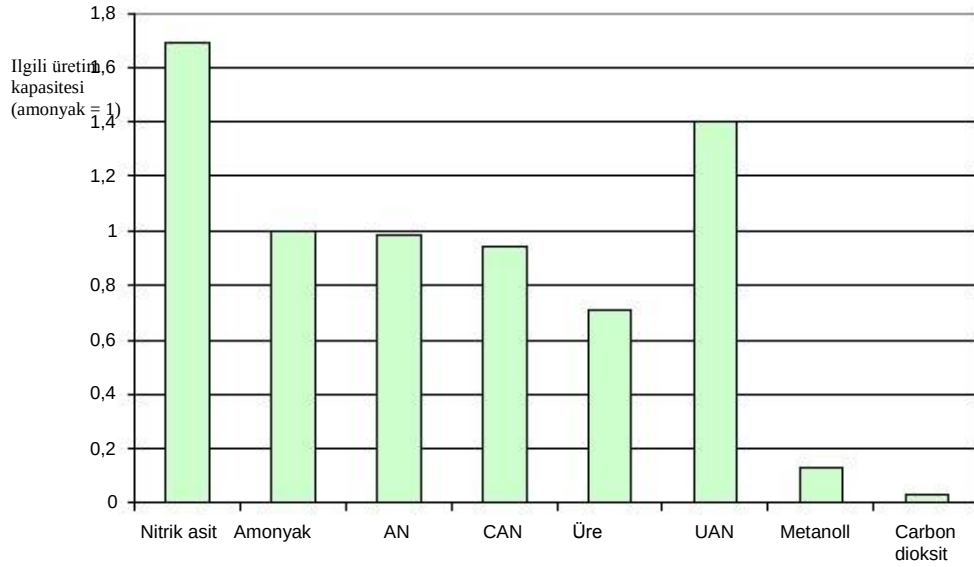
Yalnızca bazı büyük yerler tüm gübre çeşitlerini üretebilir. Tipik olarak, entegre tesisler gübre ya da fosfat gübre bazlı nitrojen (ya da AN) üretimi üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Resim 1.1, Resim 1.2 ve Resim 1.3 portfolyoların bir örneğini ve nitrojen bazlı ve fosfat bazlı tesislerin üretim kapasitelerini içerir.

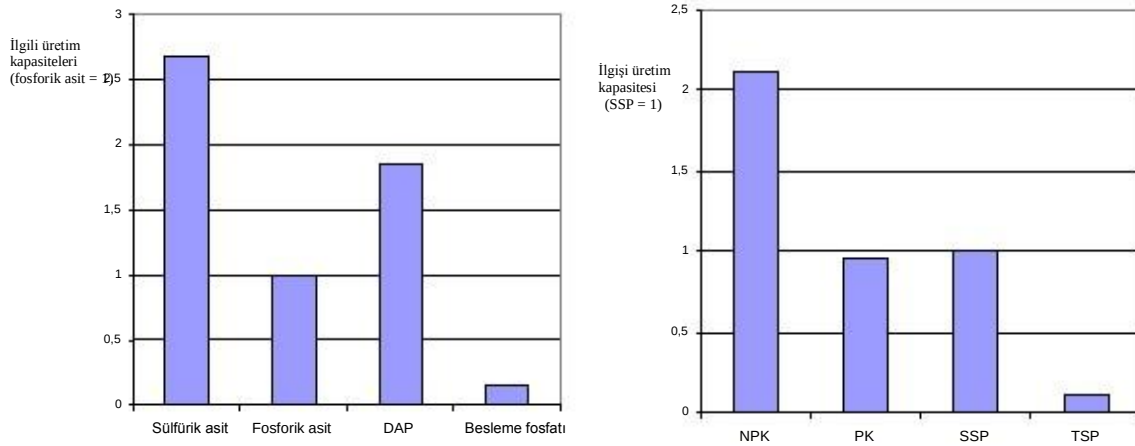
Üre, amonyak tesisi ile entegre olduğunda üretilebilir. Amonyak tesisi gerekli besini sağlar ve enerji ihracı için tasarlandıysa üre tesisinin buhar gereksinimlerine katkı sağlar. (Gerekli molar oranında dahi (NH_3 ve CO_2)). Üre üretimine yönelik daha fazla bilgi için bkz bölüm 8.2. HNO_3 ün AN üretimi ile entegrasyonuna ilişkin örnek için bkz. bölüm 1.4.1. Entegre üretim için ileri düzeyde bir örnek nitrofosfat döngüsü ile NPK üretimi için “ODDA” tesisinin çalışmalarıdır. Bkz. Bölüm 7.2.2.1. Gerekli başlangıç malzemeleri ve yan ürünlerin üretilmesi yüzünden nitrofosfat döngüsü; amonyak, HNO_3 ve CAN üretimi ile entegre olduğunda başarılı olur. Sıvı amonyak, nitrofosforik asit bölümünün tasarruflu bir şekilde soğutulması için kullanılır. Nitrofosfat döngüsüne ilişkin daha fazla bilgi için bkz bölüm 7.2.

Diğer tipik kombinasyon ise H_2SO_4 nin H_3PO_4 üretimidir. Üretilen H_2SO_4 , H_3PO_4 üretimi için hammadde olarak kullanılır ve sülfürik asit tesisinden elde edilen enerji buhar türbinlerinden enerji üretmek ve vakumlu buharlaştırma bölümünde zayıf H_3PO_4 'yı konsantre hale getirmek için kullanılır.

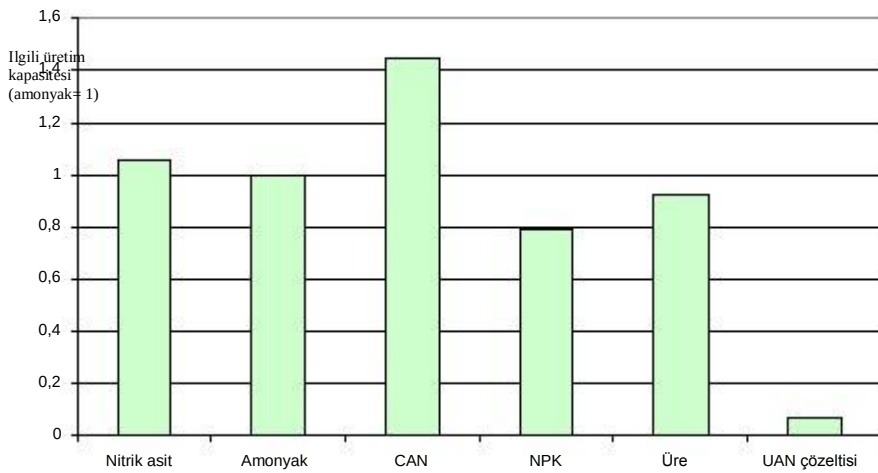
H_2SO_4 üretimi demirsiz metallerin üretimi (bakır, kurşun, çinko), TiO_2 üretimi için kullanılabilir ya da nitrasyon ve sülfonasyon gibi maddelerden elde edilen harcanmış asitlerin geri kazanımı aracılığıyla organik kimyasal sanayi ile kullanılabilir.



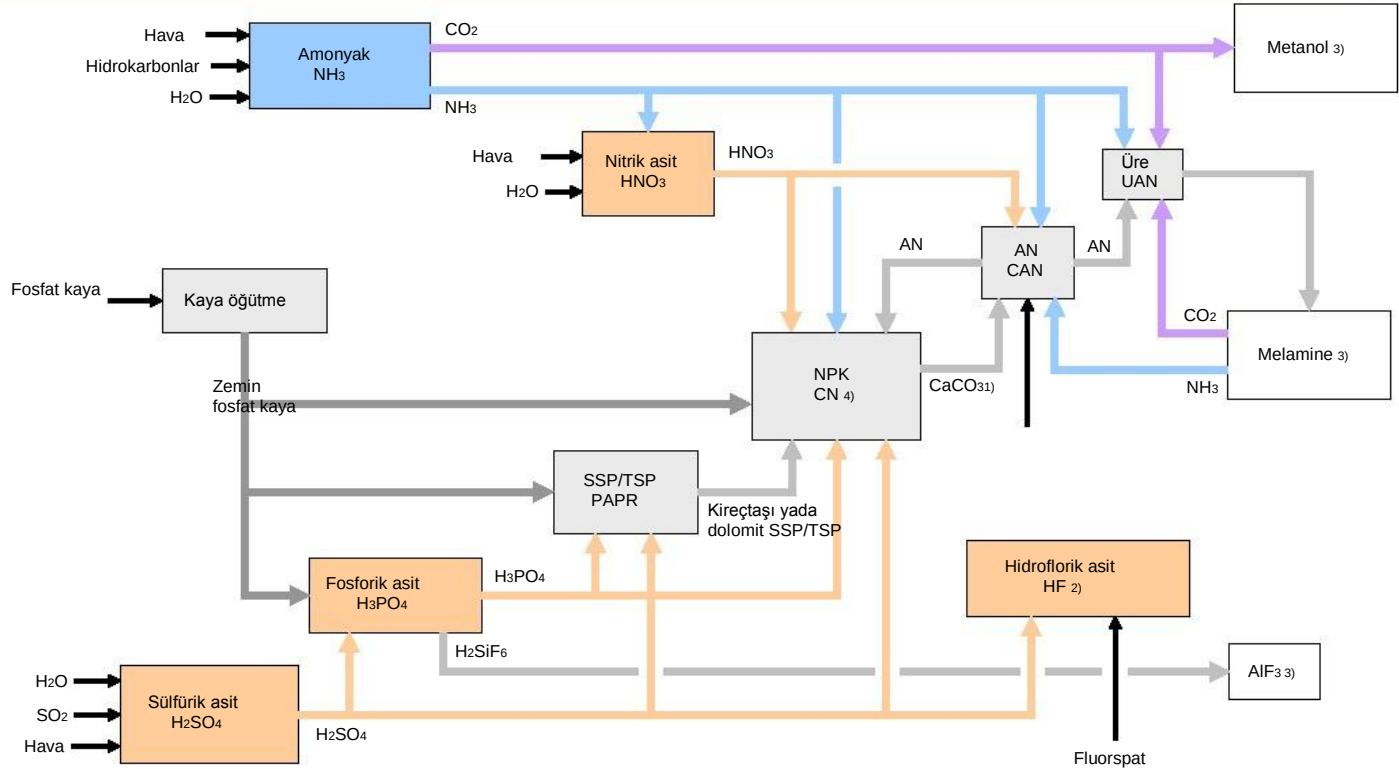
Resim 1.1: Portfolyo için örnek A ve nitrojen bazlı tesislerin ilgili kapasiteleri
Örnek tesis ayrıca üre formaldehidi, formalini ve alüminyum sülfat gibi diğer maddeleri içerir



Resim 1.2: Portfolyo için iki örnek ve fosfat bazlı tesislerin ilgili kapasiteleri
Solda yer alan örnek tesis ayrıca AlF_3 üretmektedir.



Resim 1.3: Protfolyo için B örneği ve ilgili nitrojen bazlı gübre tesislerinin
Örnek tesis aynı yerde melamin ve CO_2 üretmektedir.



Resim 1.4:LVIC-AAF sanayileri arasındaki ilişkilere ve sınırlara genel bakış

[9, Austrian UBA, 2002, 107, Kongshaug, 1998 kaynaklı resim]. Kısaltmaların açıklamaları için , bkz bölüm 13 “Sözlük”.

¹⁾²⁾³⁾gübre tesisinde üretilmeyen nitrofosfat döngüsünün kullanılmasıyla gerçekleşen NPK üretimi ile (bu belgede bulunmamaktadır)

⁴⁾CN,Ca(NO₃)₂, dır ve HNO₃ün kireçle nötrleştirilmesiyle üretilir. (bu belgede bulunmamaktadır)

1.2.3 Buhar ve elektrik tedarığı

Nitrojenli gübre tesisi kompresör, pompa ve fan gibi farklı malzemelerin işletilmesi için çeşitli ısıtma gereksinimlerini ve mekanik enerjiyi sağlamak için enerji tüketmektedir. Genellikle, büyük malzemeler buhar tribünleri ile çalışırken küçük olanlar elektrik motorları ile çalışır.

Elektrik enerjisi kamu şebekesinden alınır ya da tesiste üretilir.

Buhar, ısıtma santralinden ya da kojenerasyon santralinden tedarik edilir ya da amonyak, nitrik asit ya da sülfürik asit üretiminden elde edilen enerjiyi kullanan atık ısıtma kazanlarında üretilir.

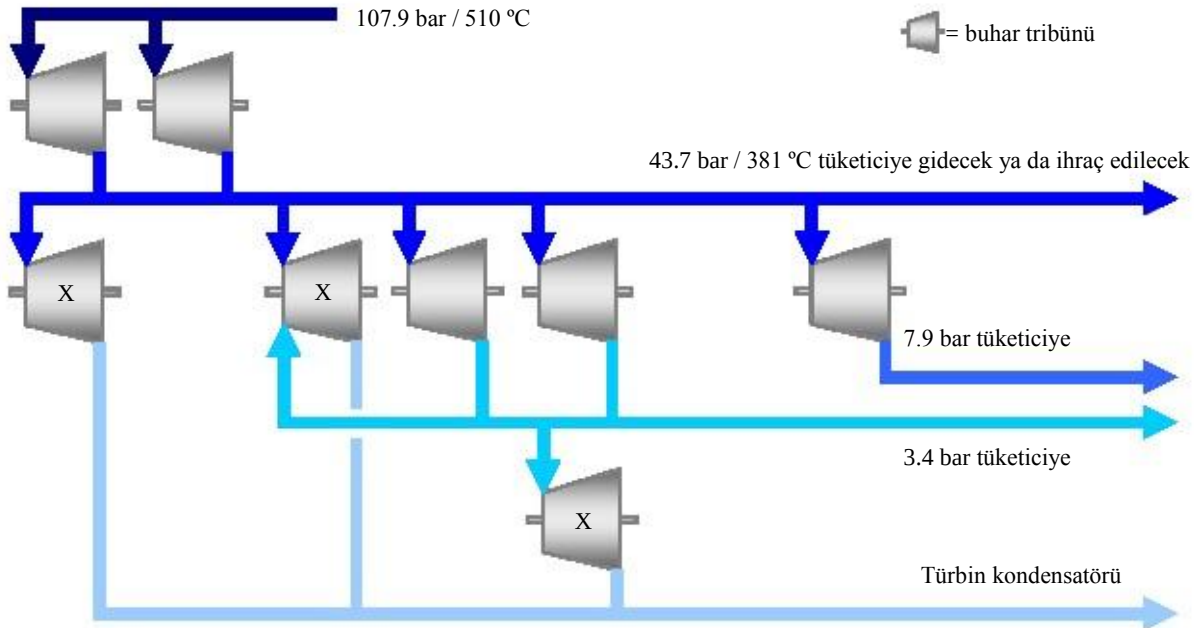
Buhar ve elektrik enerjisi üretimine ilişkin daha detaylı bilgi için bkz [10, European Commission, 2005].

1.2.3.1 Buhar türbinleri ve buhar ızgarası

Resim 1.5 gübre tesisinde buhar sisteminin(buhar ızgarası) bir örneğini göstermektedir. Türbinlerden alınan buhar, gerekli basınçlarda işlemleri devam ettirebilmek kullanılır. Buhar türbiniyle çalışanlar:

- ☐ Amonyak tesisinin sentez gaz kompresörü
- ☐ Amonyak tesisi
- ☐ Kompresörlerin dondurulması
- ☐ Üre tesisinin the CO₂ kompresörü
- Sülfürik asit tesislerinde sülfür yakma hava kompresörü

Yoğunlaştırıcı tribünler (Resim 1.5 de işaretlenmiştir) yükün farklı buhar başlıklarında dengelenmesi için kullanılmıştır. Enerji üretmeden basıncın düşürülmesinden genellikle kaçınılır ancak, enerji/basınç yanlış eşleşmeleri başlama şartları ve acil durumlar için, basınç düşürücü sistemler ve kızgınlık giderici “PDRS” valfi kurulmaktadır.



Resim 1.5: Gübre tesisinde buhar sistemi(ızgarası) örneği
Bu örnekte, 360 ton/saat buhar amonyak tesisi tarafından sağlanmaktadır.
Bu Resim [163, Haldor Topsoe, 2001] e aittir.

1.2.3.2 Entegre üretim tesisinde ihracatçılar ve tüketiciler

Tablo 1.5 entegre üretim tesisinde net ihracatçılara ve tüketicilere genel bakış

İhracatçılar	Tasarıma bağlı olarak ihracat potansiyeli	Oto termal operasyon potansiyeli	Tüketiciler
H_2SO_4 HNO_3	NH_3 AN nötrleştirme/ buharlaştırma	Fosfat kaya öğütme(H_3PO_4 , SSP/TSP, NPK için) AN granülasyonu	NH_3 Üre H_3PO_4 ebuharlaştırma AN buharlaştırma HF Kaya öğütme Bitiş bölümü (granülasyon, Prilleşme, kurulama, soğutma)

Tablo 1.5: entegre üretim tesisinde net ihracatçılara ve tüketicilere genel bakış

1.3 Salınlara ve tüketim seviyelerine genel bakış

Özel üretimden kaynaklanan salınımlar için bu belgenin X.3 bölümleri

1.4 BAT'ın belirlenmesinde ortak teknikler

Bu bölüm, bu belgenin kapsamı içinde sanayilerde yüksek düzeyde çevresel korumanın sağlanabilmesi için gerçekleştirilebilecek teknikleri ortaya koyar.Yönetim sistemleri, proses-entegre teknikler, boru çıkışı önlemleri kapsama alınmıştır fakat bu üç madde, en iyi sonuçlara ulaşmayı amaçlarken birbiri ile çakışmaktadır.

Malzemenin ve enerjinin tekrar kullanılmasının yanı sıra önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm işlemleri düşünülmüştür.

Teknikler IPPC hedeflerine ulaşmak amacıyla tek tek ya da bir bütün olarak da ortaya konulabilir. Direktifin EK IV'si BAT belirlenirken bu bölümdeki tekniklerin bir ya da birden fazlasının belirtilen hususlara uygun olması gerektiğini ve bu hususların bir listesini ortaya koyar. Mümkün olduğu kadarıyla, Direktifte yer alan BAT'ın tanımına aykırı olacak hedeflerin değerlendirilmesi ve tekniklerin karşılaştırılması için her bir tekniğe ilişkin bir taslak oluşturulması amacıyla standart bir yapı uygulanmaktadır.

Bu bölümün içeriği tekniklerin teferruatlı bir listesini kapsamamaktadır ve diğer teknikler BAT kapsamında geçerli olacak şekilde geliştirilen ya da mevcut olan tekniklerdir.

Genel olarak, Tablo 1.6’da görüldüğü gibi her bir tekniğin taslağını oluşturmak için standart yapı :

Bilgi türü	Bilgi türü
Tanım	Tekniğin teknik tanımı
Ulaşılan çevresel faydalar	Ulaşılan salınım değerleri ve verimlilik performansı dahil olmak üzere teknikler aracılığıyla(işlemler ya da azaltım) ele alınacak başlıca çevresel etkiler technique (process or abatement),diğerleriyle karşılaştırıldığında <u>teknğin çevresel faydaları</u>
Çapraz medya etkileri	Tekniğin uygulanmasından kaynaklanan yan etkiler- dezavantajlar. Diğerleriyle karşılaştırıldığında tekniğin yarattığı çevresel sorunların detayı
Operasyonel veri	Salınım/atık ve tüketim(hammaddeler, su, enerji)ile ilgili performans verileri Güvenlik konuları, tekniğin işletimsel kısıtlamaları, verim kalitesi dahil olmak üzere tekniğin işletilmesi, yönetilmesi ve control edilmesine yönelik yararlı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanmasın ve yenilenmesinde yer alan faktörlerin göz önünde bulundurulması
Finansman	Tekniğin kapasitesine ilişkin muhtemel tasarruflar(düşük hammadde tüketimi, atık) ve masraf bilgileri(yatırım ve işletme)
Uygulama için itici güç	Tekniğin uygulanma sebepleri (mevzuat, üretim kalitesindeki artış)
Örnek tesis kaynakçası	Tekniğe ilişkin daha detaylı kaynakça. (Tekniğin kullanılacağı tesise ilişkin)

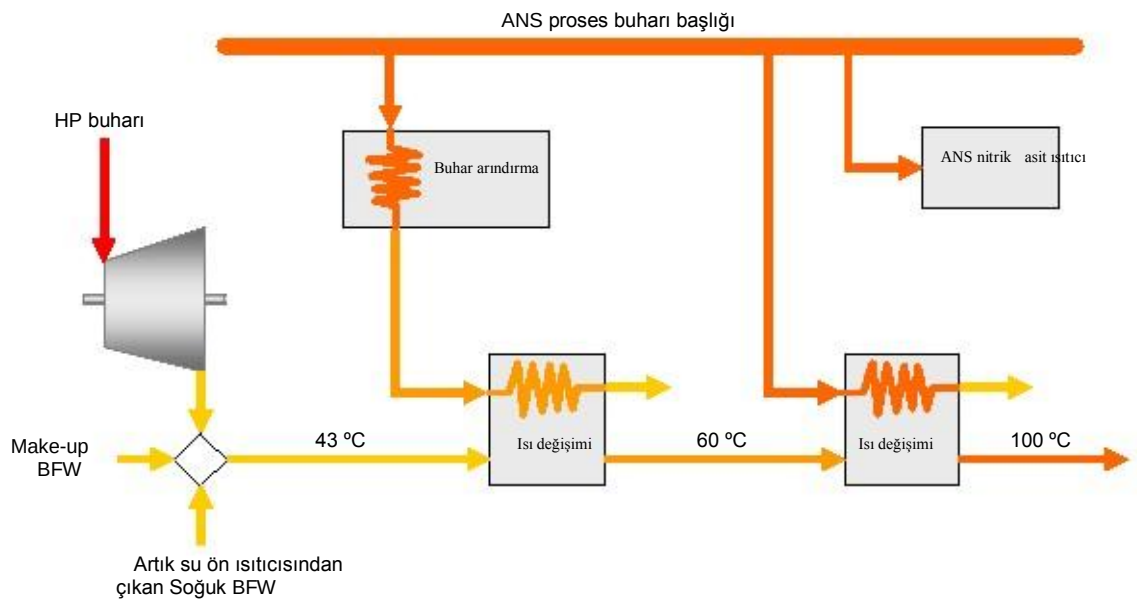
Tablo 1.6: Bu bölümde ortaya konulan her bir teknik için bilgi

1.4.1 Porses entegrasyonunun artırılması (1)

Tanım

Örnek tesiste, nitric asit ve AN'nin entegrasyonu artırılmıştır(nitric asit üretimi için bkz. bölüm3.2; AN üretimi için bkz. Bölüm 9.2). Aşağıda belirtilen önlemler alınmıştır:

- ☐ Gazlı(kızgın) NH_3 genel bir hammaddedir fakat her iki tesis de bir AN tesisinden çıkan proses buharı le çalıştırılabilen NH_3 buharlaştırıcıyı kullanılır.
- ☐ AN tesisinde bulunan LP buharı, iki adet ısı değiştirici ile 43°C den 100°C 'ye kadar ısıtma kazanı besleme suyu kullanılabilir. (bkz. Resim 1.6)
- ☐ Sıcak BFW nitrik asit tesisinin artık gazını tekrar ısıtmak için kullanılabilir
- ☐ AN tesisinin proses kondensatörü nitric asidin soğurma sütununa geri dönüşüm ile gönderilir



Resim 1.6:AN tesisinden BFW'nin buharla ısıtılması [140, Peudpièce, 2006]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji verimliliği
- ☐ Suya karılan salınımların azaltılması
- ☐ Demineralize dilmiş su tasarrufu

Çapraz medya etkileri

Herhangi bir etki beklenmemektedir

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değil.

Uygulanabilirlik

Genellikle uygulanabilir. Özellikle işlemler birbirine bağımlı olduğunda uygulanabilir. Fakat iyileştirme seçenekleri özel durumlara bağlıdır.

Entegre bir tesiste, bir tesiste meydana gelen değişikliğin diğer tesislerin parametrelerini etkileyebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu uygulamalar aynı zamanda çevresel itici güçlerle de değişebilir. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

Maliyet-kazanç:

- ☐ Enerji verimliliği
- ☐ Demineralize suyu daha az tüketimi
- ☐ Genel amonyak buharlaştırıcı kullanarak daha az yatırı yapmakla mümkündür.

Örnekte, operasyon maliyetlerindeki tasarrufun yıllık 1000000 EURO' dan fazla olduğu saptanmıştır

Uygulama için itici güç

Maliyet kazanç ve suya salınımların azaltılması

Referans ve örnek tesisler

[140, Peudpièce, 2006], Grande Paroisse, Rouen

1.4.2 İşlem entegrasyonunun artırılması (2)

Tanım

Gübre tesisi örneğinde, üre tesisinin birincil ve ikincil çözücüsünden çıkan gazsız maddeler NH_3 ve CO_2 içerir. Önceki biçimde:

- ☐ MEA çözeltisindeki CO_2 in ayrılmasından sonra, NH_3 geri dönüşüme kazandırılır. Geri dönüşüm için NH_3 buharları soğutulur ve suya soğutulmuş kondensatörler ve iki pistonlu kompresörler ile 18.6 bar'a kadar sıkıştırılır.
- ☐ Aynı zamanda, NPK tesisinde 0°C 'deki NH_3 depodan çekilir ve LP buharı kullanılarak 5.9 bar ile buharlaştırılır ve H_3PO_4 nin nörtleştirilmesi için kullanılır.

Yeni şekilde, NH_3 yalnızca üre bölümünde 5.9bar'a kadar sıkıştırılır daha sonrasında Üreden NPK tesisine ihraç edilir.

Elde edilebilir çevresel faydalar

- ☐ Sıkıştırma için kullanılan elektrik gücünün düşürülmesi
- ☐ LP tasarrufu

Çapraz medya etkileri

Herhangi bir etki beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genellikle uygulanabilir. Ancak iyileştirme için seçenekler özel durumlara bağlıdır.

Entegre bir tesiste, bir tesiste meydana gelen değişikliğin diğer tesislerin parametrelerini etkileyebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu uygulamalar aynı zamanda çevresel itici güçlerle de değışebilir [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

Maliyet kazanç. Geri ödeme süresi: 2 ay

İtici güç uygulamaları

Maliyet kazanç

Kaynakça ve örnek tesisler

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

1.4.3 Aşırı buharla başa çıkma

Tanım

Çeşitli basınçlarda buhar, ısıtma gereksinimlerini karşılama ve çeşitli teknik malzemenin çalıştırılması için entegre üretim tesisinde üretilir ve kullanılır. Özel üretim tesisine bağlı olarak, aşırı buhar üretilir. Bu durumla aşağıdaki maddeler aracılığıyla başa çıkılabilir:

1. genel olarak, enerji kullanmadan basıncın düşürülmesinden
2. tüm tüketimi en aza indirerek aşırı buhar üretimini engellemek için tüm buhar sistemini düzeltmek
3. aşırı buharın tesis içinde ve dışında kullanımı
4. son bir seçenek olarak, aşırı temel enerjinin tesis içinde ve dışında kullanılması yerel faktörler tarafından engelleniyorsa, yalnızca elektrik enerjisi üretmek için buharın kullanılması

Soğutma için LP buharı kullanımına ilişkin örnek için bkz. Bölüm 9.4.2 “Soğuyan proses suyunun ısıtılması için artık ısının geri dönüştürülmesi”

Elde edilebilir çevresel faydalar

- ☐ Enerji tüketiminin azaltılması

Çapraz medya etkileri

Herhangi bir etki beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genellikle uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi mevcut değil, ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Enerji tüketiminin azaltılması ve maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

1.4.4 PRDS valflarının değiştirilmesi

Tanım

Enerji üretmeden buhar basıncının düşürülmesinden genel olarak kaçınılır fakat, güç/buhar yanlış eşleşmelerini önlemek, başlama koşullarını ve acil durumları göz önünde bulundurmak için basınç düşürücü sistem ve kızgınlık giderici sistem kurulur. (“PRDS valfi”)

Önceki PRDS valfi saatte 150kg akışa ayarlanmalıdır böylece gerektiğinde valf otomatik olarak açılacaktır. Bu akış daha fazla buhar akışına neden olan içinin erozyonuna sebep olur ve buharın devamlı bir şekilde tahliye edilmesiyle sonuçlanır.

Sürüklenme çeşidi valfların bulunduğu yeni PRDS sistemi çabuk açılmayla erozyonun büyük ölçüde önlenmesi için saatte 20kg akışı sağlanmasını gerektirir.

Elde edilebilir çevresel faydalar

- ☐ Enerji tüketiminin azaltılması

Çapraz medya etkileri

Herhangi bir etki beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Maliyet kazanç. Geri ödeme süresi: 8 ay

İtici güç uygulamaları

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

1.4.5 Vakum pompalarının optimizasyonu/bakımı

Tanım

Çeşitli vakum pompaları gübre üretim tesislerinde kullanılır. Doğru ebatın seçilmesi ve bakım verimli bir operasyon için gereklidir

Örnekte, saatte 500 m³ kapasiteye 0.3 bar vakuma sahip iki vakum pompası kullanılır, bunlardan biri kısmi valfidir. Dengesiz giydirmeye bağlı olarak kapasite düşmektedir ve vakum hattı bağlantılarında sızma meydana gelmektedir.

Elde edilebilir çevresel faydalar

- ☐ Enerji tüketiminin azaltılması
- ☐ Bait bir örnekte 15 kW lık tasarruf sağlanmıştır.

Çapraz medya etkileri

Herhangi bir etki bulunmamaktadır.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik.

Genel olarak uygulanabilir.

Finasman

Maliyet kazanç hesaplanır.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazanç

Kaynakça ve örnek tesisler

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

1.4.6 Kütle balansı

Tanım

Kütle balansı, kompleks üretim sahasının iyi bir şekilde anlaşılabilmesi ve geliştirme stratejileri için önceliklerin belirlenmesi için önemlidir. Aşağıdaki maddeler için kütle balansı gerekmektedir:

- ☐ besleyiciler: nitrojen (örn. Hammaddeler, ürünler, NH_3 salınımları, temizleyici sıvılar)
- ☐ besleyiciler: P_2O_5 (örn. Hammaddeler, ürünler, toz salınımları, fosfoalçı)
- ☐ buhar (basınç ve ısı dahil)
- ☐ su (örn. BFW, soğutma suyu, proses suyu, kondensatörler, temizleme sıvıları)
- ☐ CO_2 (örnek için, bkz. Tablo 1.7)
- ☐ Hammadde girişi (örn. CAN üretimi için CNTH dönüşümünden kaynaklanan kirecin kullanılması.)

	Giriş ^x	Çıkış ^x		
		For re-use	Released	
Amonyak tesisi1			203.9	Isıtmadan
		348.8		
Amonyak tesisi 2			72.9	Isıtmadan
			75.8	CO_2 desorpsiyonundan
		97.2		
CO_2 tesisi	57.1			
ODDA tesisi	63.1		5.7	
Üre tesisi	279.1			
Melamin tesisi		66.9	25.1	
Çıkan toplam			383.4	
^x yılda 1000 ton CO_2 seviyeleri				

Tablo 1.7: CO_2 dengesine ilişkin örnek

Bu Tablo [9, Austrian UBA, 2002] içerisindeki Resim 4'ten alınmıştır.

NPK üretimi için su dengesine ilişkin örnek: [9, Austrian UBA, 2002].

Elde edilebilir çevresel faydalar

- ☐ Gelişim stratejilerinin geliştirilmesini sağlar

Çapraz medya etkileri

Herhangi bir etki beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Veri dizilerinin oluşturulması/bakımı ve denetimi için ek masraflar. Geliştirmeler sayesinde maliyet kazancı.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002]

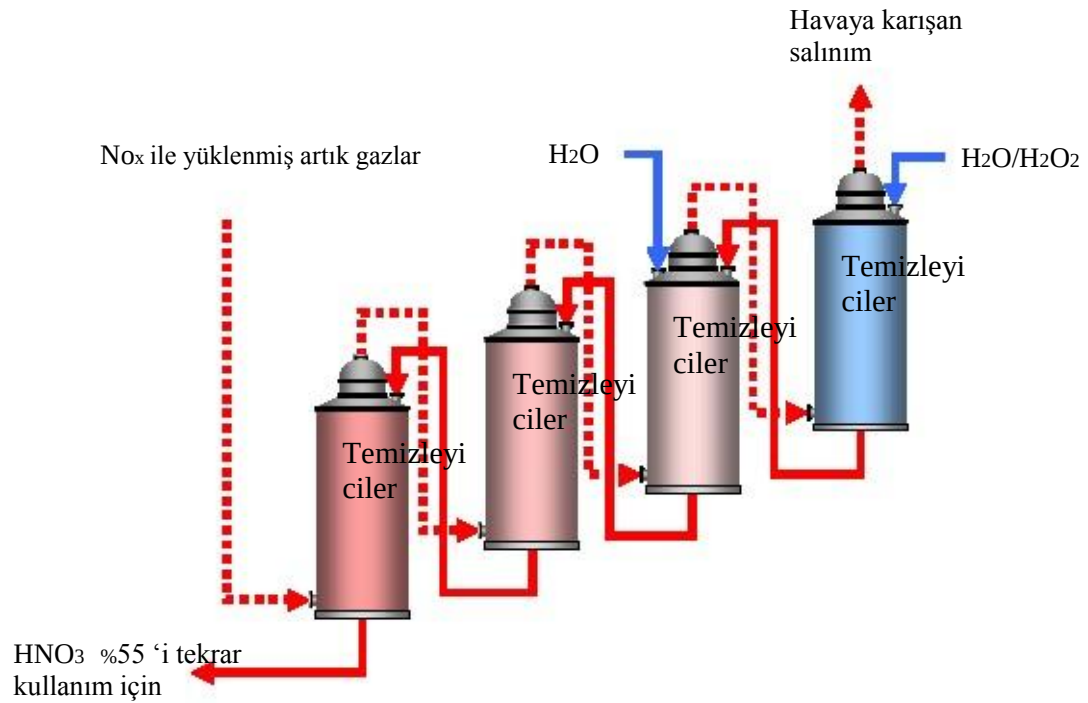
1.4.7 Artık gazlardan NO_x in ayrılması

Tanım

Örnek tesiste (patlayıcı üretimi), NO_x reaksiyondan, besleme kazanlarından, santrifüjden ve tamponlardan temizleme ile artık gazlardan ayrılır(bkz.Resim 1.7).İlk üç soğurma kuleleri su ile çalıştırılır, son kuleler ise H₂O₂ . H₂O₂ NO oksidasyonu için kullanılır:



Bu, soğurma verimliliğini ve >98 % NO₂ den oluşan soğurulmuş NO_x nin verimini artırır.



Resim 1.7: Temizleyici kaskad ile NO_x in artık gazlardan arındırılması

Elde edilebilir çevresel faydalar

- ☐ NO_x in artık gazlardan başarılı bir şekilde arındırılması
- ☐ 113 – 220 mg/Nm₃ salınım seviyelerine ulaşılmıştır.

Çapraz medya etkileri

Enerji ve H₂O₂ tüketimi

İşletimsel veri

Aşağıdaki örnek için işletimsel veri:

- ☐ Temizleyici kaskadına hacim akışı: 7700 m³/s
- ☐ Son temizleyicideki temizlik aracı: H₂O₂ 15 %.

Uygulanabilirlik

Sofistike temizlik sistemlerinin bile gerekli salınım seviyelerini yakalayamadığı durumlarda uygulanabilir. Ancak, LVIC-AAF sanayilerinde NO_x geri dönüşümü için H_2O_2 nin uygulanmasına ilişkin ortaya konulan bilgi nitrik asidin üretimi ile ilgilidir. Bkz. bölüm 3.4.10.

Finansman

Spesifik bir bilgi mevcut değildir. H_2O_2 , için ek masraflar, N bileşiklerinin geri dönüşümünden sağlanan faydalar.

Uygulama için itici güç

Bkz. “Elde edilebilir çevresel faydalar”

Kaynakça ve örnek tesisler

[15, Ullmanns, 2001, 153, European Commission, 2006]. İki örnek tesis(patlayıcı üretimi) çeşitli gazlardan NO_x nin geri kazanımı için bu tekniği kullanır.

1.4.8 Bu belgede belirtilen diğer teknikler

Tanım

Özel BAT'ın belirlenmesi için birtakım teknikler, LVIC-AAF sanayileri içinde daha geniş bir uygulama sağlanması için göz önünde bulundurulur:

- ☐ Bölüm 2.4.6 “Enerji bütçeleri”
- ☐ Bölüm 2.4.7 “İleri düzey proses kontrolü”
- ☐ Bölüm 2.4.10 “Birincil dönüştürücüde SNCR”
- ☐ Bölüm 2.4.12 “Yanan gazın önceden ısıtılması”
- ☐ Bölüm 2.4.23 “Düşük NO_x ocakları”
- ☐ Bölüm 3.4.9 “NO_x (SCR)nin katalitik azaltımı”
- ☐ Bölüm 4.4.13 “Enerji değişimi verimliliğinin sağlanması”
- ☐ Bölüm 8.4.13 “Başlıca performans parametrelerinin denetlenmesi”.

Elde edilebilir çevresel faydalar

Kaynak bölümüne bakınız.

Çapraz meday etkileri

Kaynak metne bakınız.

İşletimsel veri

Kaynak bölüme bakınız.

Uygulanabilirlik

Kaynak bölüme bakınız

Finansman

Kaynak bölüme bakınız

Uygulama için itici güç

Kaynak bölüme bakınız.

Kaynakça ve örnek tesisler

Kaynak bölüme bakınız.

1.4.9 Çevresel yönetim araçları

Tanım

En iyi çevresel performanslar, en iyi teknolojilerin belirlenmesi ve en etkili ve en verimli şekilde uygulanması ile gerçekleştirilir. Bu, IPPC Direktifinin “teknikler” tanımlaması olan “kurulumların tasarlandığı, üretildiği, yönetildiği ve devreden çıkarıldığı teknolojiler” olarak da kabul görür.

IPPC kurulumları için Çevresel Yönetim Sistemi(EMS) işletmecilerin tasarım, inşa, bakım, işletme ve hizmetten kaldırma gibi işlemlerle etkin bir şekilde başa çıkabilmeleri için kullanacakları bir araçtır. Bir EMS, çevresel politikaların geliştirilmesi, işletilmesi, gözden geçirilmesi için organizasyon yapısını, sorumlulukları, uygulamaların prosedürleri ve kaynakları kapsar. Çevresel yönetim sistemleri tüm yönetim ve kurulum işlemlerinin bir parçasını oluşturduğunda daha verimli olmaktadır.

Avrupa Birliği içerisinde, bir çok kuruluş EN ISO 14001:1996 ‘yı ya da AB Eo-yönetim ve bütçe planı EMAS’ı referans alan çevresel yönetim sistemlerinin uygulanması için bir temel oluşturmayı düşünmektedir. EMAS, EN ISO 14001’in yönetsel sistem gerekliliklerini kapsar ancak yasal zorunluluklara, çevresel performanslara, işçinin katılımına ayrı bir vurgu yapar. Ayrıca, yönetim sisteminin bağımsız olarak doğrulanmasını ve kamu çevresel konularının geçerli olmasını gerektirir(EN ISO 14001 yeterlilikleri harici doğrulamaya bir alternatiftir. Ayrıca standartlaştırılmamış EMS’leri uygulamaya karar veren kuruluşlar da bulunmaktadır.

Standartlaştırılmış(isteğe uyarlanmış) ve standartlaştırılmamış (isteğe uyarlanmamış) sistemler (EN ISO 14001:1996 ve EMAS) organizasyonu tüzel kişilik olarak görür. Bu belge türünlere ve hizmetlere ilişkin olarak organizasyonların tüm faaliyetlerini kapsamayarak daha dar bir bakış açısı getirirler. Çünkü IPPC Direktifi gereğince düzenlenmiş tüzel kişilik bir kuruluştur.(Madde 2’de belirtildiği gibi)

IPPC kuruluşu için çevresel yönetim sistemi aşağıda belirtilen bileşenleri içerir:

- (a) Çevresel politikanın belirlenmesi
- (b) Hedeflerin ve amaçların planlanması ve uygulanması
- (c) Prosedürlerin işletilmesi ve uygulanması
- (d) Kontrol ve düzeltici eylem
- (e) Yönetimin gözden geçirilmesi
- (f) Düzenli çevresel raporların hazırlanması
- (g) Bağımsız EMS doğrulayıcı ya da sertifikalandırma kurumundan alınangeçerlilik
- (h) Ömrünü tamamlamış tesislerin hizmetten kaldırılması için tasarım hususları Daha
- (i) temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- (j) kıyaslama

Bu özellikler yukarıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır. EMAS’da geçen ve (a)dan (g)ye kadar olan öğeler ile ilgili deaytlı bilgi için aşağıdaki kaynaklara başvurmak gerekir:

- (a) Çevresel poltikanın belirlenmesi

Üst yönetim, kurulum için çevre politikalarının belirlenmesinden ve:

- Bu politikaların doğayla uygunluğundan ve faaliyetlerin çevresel etkilerinden
- Kirliliğin önlenmesi ve kontrolünden

- Organizasyonun bağlı olduğu diğer yükümlülüklerden ve ilgili tüm uygulanabilir çevresel yükümlülüklerle uygun olmasından
- Bu politikaların çevresel amaçlar ve hedeflerin belirlenmesi ve gözden geçirilmesi için bir çerçeve sunmasından
- Bu politikaların bir belgelendirilmesinden ve tüm çalışanlar, kamuya ve ilgili taraflara bildirilmesinden Sorumludur.

(b) Planlama:

- Çevrede önemli etkiler bırakacak ya da bırakması muhtemel aktiviteleri saptamak ve bunları güncel tutmak amacıyla prosedürler belirlemek,
- Aktiviteler için çevresel anlamda uygulanabilir olan ve kuruluşların bağlı olduğu yasal gerekliliklere erişebilmek ve bu prosedürleri belirlemek
- İlgili tarafların da görüşlerini dikkate alarak belgelendirilmiş çevresel amaçlar ve hedefler üzerinde inceleme yapmak ve çevresel yönetim programlarını belirleyip bu programları güncelleştirmek
- İlgili her bir işlev aşamasında amaçların ve hedeflerin gerçekleştirilmesi için sorumlulukların belirlenmesi ve gerçekleştirilecek faaliyetlerin süresinin ve kapsamının ortaya konması

(c) Prosedürlerin yürürlüğe konması ve uygulanması

Prosedürlerin anlaşılabilir, uygulanabilir olması için sistemlerin mevcut olması gerekmektedir. Bu yüzden etkili bir çevresel yönetim aşağıda belirtilen maddeler içerir:

(i) Yapı ve sorumluluk

- Özel bir yönetim örneğinin belirlenmesini kapsayan rollerin, sorumlulukların ve yetkilerin belirlenmesi, belgelendirilmesi ve ilgili kişilere bildirilmesi
- İnsan kaynakları, yetenekler, teknoloji ve finansal kaynaklar dahil olmak üzere çevresel yönetim sistemlerinin uygulanması ve kontrol edilmesi için gerekli kaynakların sağlanması

(ii) Eğitim, farkındalık ve yetkinlik

- Çevresel etkiye sebep olan faaliyetleri gerçekleştiren tüm çalışanların doğru ve etkin bir şekilde eğitim almalarını sağlamak

(iii) İletişim

- Prosedürlerin alınması ve belgelenmesi için ilgili harici ve dahili taraflarla bir diyalog başlatmak bu taraflarla gerekli iletişimleri sağlamak, kurumun çeşitli seviyeleri ve işlevleri için prosedür hazırlamak

(iv) İşçilerin müdahil olması

- Öneri kitabı ve ya proje amaçlı grup oluşturarak katılımın sağlanması amacıyla yüksek düzeyde çevresel performans sağlamak amacıyla çalışanların ve çevresel komitelerin işleme dahil edilmesi

(v) Belgeleme

- Yönetim sisteminin esaslarını ve bu esasların birbiriyle ilişkisini belirten yazılı olarak ya da elektronik ortamda oluşturulmuş bilginin güncellenmesi ve ilgili belgeye yön verilmesi

(vi) Etkin işlem kontrolü

- Hazırlık, başlama, bitirme ya da olağanüstü işletme koşulları durumunda işlemlerin kontrol edilmesi parametrelerin kontrolü (e.g. akış,basınç,sıcaklık, bileşim ve miktar)
- ana sebebi saptamak için olağanüstü işletim koşullarının belgelenmesi ve analiz edilmesi, sonrasında bu olayların tekrar yaşanmaması için gerekli önlemleri almak(sebebin belirlenmesi suçun bireylere atılmasından daha önemli olması itibarıyla bu durum “suçsuzluk” olgusu kabullenerek çözülebilir)
-

(vii) Bakım programı

- Malzemenin kaynaklanan hatalar ve sonuçlarının yanısıra malzemelerin ve kuralların teknik tanımlarına dayalı sağlam bir bakım programı oluşturmak
- Uygun kayıt saklama sistemiyle ve hata deneyiyle bakım programının desteklenmesi
- Bakımın yapılması ve planlanması için gerekli sorumluluğun paylaştırılması

(viii) Acil durumlara karşı hazırlık ve karşılık

- Kazalara ve acil durumlara karşı yapılacak işlerin belirlenmesi amacıyla prosedürlerin hazırlanması ve yönetilmesi bu durumlarla ilgili olan çevresel etkilerin engellenmesi ya da azaltılması

(d) Kontrol ve düzeltici faaliyet

(i) Denetleme ve önlemler

- Performansın takip edilmesi, ilgili operasyonel kontrollerin ve kuruluşun çevresel amaç ve hedefleriyle örtüşen bilgileri kaydının yanı sıra çevre üzerinde etkilere sebep olacak işlemlerin ve faaliyetlerin başlıca özelliklerinin kontrol edilmesi için belgelenmiş prosedürlerin oluşturulması ve yönetilmesi(bkz.Salınımların denetlenmesine ilişkin Kaynak belge)

- İlgili çevresel mevzuatlara ve hükümlere uygun olup olmadığını belirlemek için belgelenmiş prosedürlerin belirlenmesi ve
-

(ii) Doğrulayıcı ve önleyici eylemler

- Karşılaşılan çevresel etkiye uygun ve problemin çözülmesine yönelik doğrulayıcı ve önleyici eylemlerin başlatılması ve tamamlanması da göz önünde bulundurularak, hedeflerin ve amaçların yanı sıra diğer yasal gereklilikler ve izin şartları ile uyumsuzlukların araştırılması ve ele alınması için sorumlulukların ve yetkilerin belirlenmesi

(iii) Kayıtlar

- Eğitim kayıtlarının yanı sıra bütçelerin ve incelemelerin sonuçları da dahil olmak üzere okunabilir, belirlenebilir ve izlenebilir çevresel kayıtların oluşturulması ve uygulanması için prosedürlerin belirlenmesi ve yürütülmesi

(iv) Denetim

- Çevresel yönetim sistemlerinin planlanan düzenlemelere uyum sağlayıp sağlamadığını ve bu düzenlemelerin uygulanıp uygulanmadığını belirlemek amacıyla personelle yapılan müzakereleri, işletme şartlarının ve malzemelerin gözden geçirilmesini kayıtların gözden geçirilmesini kapsayan ve yazılı rapor haline getirilmiş, personel tarafından (iç denetim) ya da harici taraflarca (bağımsız denetim) objektif bir şekilde bütçenin kapsam dahilinde uygulanacak metotlar, sorumluluklar, bütçelerin ve rapor sonuçlarının uygulanmasına yönelik düzenlemeler
- faaliyetlerin karmaşıklığına, ilgili çevresel etkilerin önemine, önceki denetlemelerde belirlenen sorunların aciliyetine, ve çevresel problemlerin geçmişine bağlı olarak üç yıldan daha az olmamak kaydıyla denetlemeler yapmak
- Çevresel önem düzeyi yüksek olan karmaşık faaliyetler daha sıklıkla kontrol edilir.
 - Denetleme sonuçlarına riayet edilmesini sağlamak amacıyla uygun bir mekanizma kurmak

(v) yasal mevzuata uyumluluğun periyodik olarak değerlendirilmesi

- Tesis tarafından benimsenen çevresel izinlerin koşulları ve çevresel mevzuata uygunluğun gözden geçirilmesi
- Değerlendirmenin belgelendirilmesi

(e) Yönetimin gözden geçirilmesi

- Üst yönetim tarafından belirli aralıklarla çevresel yönetim sisteminin elverişliliğinin, yeterliliğinin ve etkinliğinin sağlanması için belirlemeler yapılması
- Bu konuda yönetimin değerlendirme yapabilmesi için gerekli bilginin toplanması
- Gözden geçirilen maddelerin belgelenmesi
-

(f) Düzenli çevresel etki raporunun hazırlanması:

- Çevresel hedeflere ve amaçlara yönelik olarak kuruluş tarafından gerçekleştirilen eylemlerin sonuçlarına özel önem atfeden çevresel bir etki raporu hazırlamak. Salınımlara ve atık üretimine göre bu rapor yılda bir kere ya da daha seyrek hazırlanır. Bu rapor, ilgili tarafların bilgi ihtiyaçlarına bir cevap niteliğinde olup kamuya açıktır. (elektronik yayınlar, kütüphaneler gibi)

İşletmeciler rapor hazırlarken var olan çevresel performans göstergelerini kullanır ve bu göstergeleri belirlerken:

- i. işletme performansının doğru bir biçimde değerlendirilmesini,
- ii. göstergelerin anlaşılır olmasını,
- iii. işletmenin çevresel performansının artırılmasına yönelik değerlendirmelerde bulunmak için yıl bazında karşılaştırmalar yapmayı,

- iv. Uygun olduğu takdirde sektörle, ulusal ve bölgesel verilerle karşılaştırmalar yapmayı
 - v. Uygun olduğu takdirde düzenlemeye yönelik koşullar altında kıyaslama yapmayı amaçlar.
- (g) Belgelendirme kuruluşundan alınan geçerlilik ya da bağımsız EMS doğrulayıcı
- Yönetim sistemine, bütçe prosedürlerine akredite belgelendirme kuruluşu ya da bağımsız EMS doğrulayıcı tarafından incelenmiş çevresel durum raporu edinmek ve bu prosedürler uygulandığı takdirde sistemin güvenilirliğini sağlamak.
- (h) Süresini doldurmuş tesislerin hizmetten kaldırılmasına yönelik uygulamalar :
- Hizmetten kaldırma işleminin daha güvenilir ve daha uygun yapılabilmesi için, ve bu işlemin maliyetinin azaltılması için yeni bir tesisin kurulması aşamasında ünitenin hizmetten kaldırılması sırasında çevrede oluşabilecek etkilerin göz önünde bulundurulması,
 - Hizmetten kaldırma işlemi sahaya yönelik çevresel riskleri (yer altı suyu dahil olmak üzere) beraberinde getirmektedir ve bu işlem büyük çapta katı atık üretimine neden olmaktadır. Önleyici teknikler işleme özel olmalıdır fakat aşağıda belirtilen hususlar da göz önünde bulundurulmalıdır:
 - i. Yer altı yapılarına önem verilmesi
 - ii. Kaldırma işlemini kolaylaştıracak uygulamalar,
 - iii. Kirlilikten arındırılacak zeminlerin belirlenmesi
 - iv. Tutulmuş kimyasalları en aza indirgeyen, boşaltım yerini ya da yıkamayı kolay hale getirebilecek malzemelerin kullanılması,
 - v. Aşamalı olarak kaldırma işlemine yönelik esnek ve kendi kendine yetebilen ünitelerin tasarlanması
 - vi. Uygun görüldüğü takdirde toprakta çözünebilen ya da dönüştürülebilen maddelerin kullanılması
- (i) Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- Çevresel koruma, işletmeci tarafından yürütülen işlem tasarlama faaliyetlerinin başka bir çeşididir çünkü önceden tasarlanan teknikler hem daha etkili hem de daha hesaplı olmaktadır. Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi R&D aktiviteleri ya da çalışmalarıyla mümkündür. Sistem dahilindeki faaliyetlere alternatif olarak ilgili alanda aktif olan araştırmacılarla işbirliği yapılabilir ya da komisyon çalışmaları yürütülebilir.
- (j) Kıyaslama:
- Enerji verimliliği ve enerji tasarrufu konuları dahil olmak üzere sektörle, yerel ve bölgesel işletmelerle kıyaslama yapmak, giriş malzemelerini belirlemek, suya boşaltım , salınım, su tüketimi ve atık üretimi hakkında sistematik kıyaslamalar yapmak (örn. European Pollutant Emmission Register, EPER)

Standartlaştırılmış ve standartlaştırılmamış EMS'ler:

Ems, standartlaştırılmış ya da standartlaştırılmamış (isteğe göre uyarlanmış) sistem şeklinde olabilir. EN ISO 14001:1996 gibi dünya çapında kabul görmüş standart sistemlerinin uygulanması ya da bunların takip edilmesi EMS'lerin güvenilirliğini artıracaktır. (doğrulayıcı tarafından kabul görürse). Uygulanabilir çevresel mevzuata uyum sağlanması amacıyla çevresel raporların göz önünde bulundurulması ve kamu ilişkilerine önem verilmesi EMAS'ın güvenilirliğinin artırılması açısından faydalı olacaktır. Ancak standartlaştırılmamış sistemler iyi bir şekilde tasarlanıp uygulandığında verim sağlayabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

EMS'nin uygulanması ya da EMS'ye bağlı kalınarak yapılan işlemler işletmecinin, işletmedeki çevresel performansa yönelik faaliyetleri üzerinde odaklanmasını gerektirir. Özellikle işletim prosedürlerine, sıradan ya da olağanüstü durumlar için gerekli olan işletme prosedürlerine riayet edilmesi ve sorumluluklara uygun olarak hareket edilmesi, işletmenin izin şartlarının ve diğer çevresel hedeflerinin ve amaçlarının gerçekleştirildiğini gösterir.

Çevresel yönetim sistemleri, işletmenin çevresel performansının sürekli olarak artırılmasını sağlar. Başlangıç noktasının yetersiz olması kısa vadeli gelişmelerle sonuçlanır. İşletme iyi bir çevresel performansa sahipse sistem de işletmeciye yüksek düzeyde performans seviyeleri elde etmesini kolaylaştırır.

Çapraz medya etkileri

Çevresel yönetim teknikleri, IPPC Direktifine yönelik yaklaşımlar ile tutarlı çevresel etkileri değerlendirmek için tasarlanmıştır.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yukarıda belirtilen bileşenler IPPC işletmelerinde uygulanabilir. EMS'lerin (standartlaştırılmış olsun ya da olmasın) kapsamı ve özellikleri; işletmenin özelliklerine, ölçeğine ve sebep olabileceği çevresel etkilere bağlıdır.

Finansman

İyi bir EMS'nin belirlenmesi ve uygulanması amacıyla ortaya çıkabilecek masrafların ve elde edilecek kazancı hesaplanması zordur. Aşağıda bununla ilgili bazı çalışmalara yer verilmiştir. Ancak bunlar sadece bir örnektir ve bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar tutarsızdır. Bu çalışmalar, AB'deki tüm sektörleri için bir örnek teşkil etmeyebilir bu yüzden dikkatle incelenmesi gerekmektedir.

İsviçre'de 1999 yılında yapılan bir araştırma, İsviçre'deki 360ISO sertifikalı ve EMA'ya kayıtlı tüm işletmeleri ele almıştır. Aşağıda yer alan maddeler üzerinde %50 oranında sonuç elde edilmiştir:

- EMS'nin belirlenmesi ve uygulanmasına yönelik masraflar oldukça yüksektir. Ancak küçük çaplı şirketlerde bu sonuca varılmıştır. Masrafların ileriki yıllarda azalması beklenmektedir.
- EMS'nin diğer yönetim sistemleriyle ileri derecede entegrasyonunun sağlanması ve işbirliğine yönelik masrafların azaltılması için uygulanabilir bir metot olarak görülmektedir.
- Çevresel hedefler ve amaçlar düşünülerek yapılan tasarruflar ve gelirler sayesinde olumlu sonuçlar alınmıştır.
- En fazla tasarruf enerji, atık yönetimi ve hammadde giderlerinin düşürülmesiyle sağlamıştır.
- Şirketlerin büyük bir kısmının piyasadaki mevcut konumlarının EMS sayesinde güçlendiği belirtilmektedir.
- Şirketlerin üçte biri EMS'nin uygulanması sonucunda gelirlerinin arttığını belirtmiştir.

Bazı Üye Devletlerde işletmenin sertifikasının bulunması durumunda denetim masrafları azalmaktadır.

Bir takım araştırmalar, Şirket hacmi ile EMS'nin uygulanmasına yönelik masraflar arasında ters orantı olduğunu ortaya koymaktadır. Benzer durum yatırılan sermayenin geri ödenmesinde de karşımıza çıkmaktadır. Her iki durumda da büyük şirketlerle karşılaştırıldığında SM'lerde EMS'nin uygulanmasına yönelik pek tercih edilmeyen fayda maliyet ilişkisi gözlemlenmektedir. İsviçre'de yapılan bir araştırmaya göre, ISO 14001'in oluşturulması ve uygulanması için gerekli masraflar aşağıdaki gibidir:

- 1-49 arası çalışanı bulunan şirketler için yıllık: CHF64000 (44000 Euro)(EMS oluşturmak için) CHF 16000 (11000 Euro)(işletmek için)
- 250'den fazla çalışanı bulunan şirketler için: yıllık CHF 367000 (252000 Euro) (EMS oluşturmak için) CHF 155000(106000 Euro (işletmek için))

Bu ortalama miktarlar, sanayi kuruluşu için gerçek masrafları yansıtmamaktadır çünkü bu masraflar bazı önemli durumlara ve üzerinde çalışılan problemin karmaşıklığına bağlıdır. (kirleticiler, enerji tüketimi vs.)

Almanya'da yapılan son bir araştırmaya göre (Schaltegger, Stefan and Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen-der aktüelle Stand der Praxis, Şubat 2002, p.106) farklı branşlar için EMAS'a yönelik aşağıda yer alan masrafları ortaya koymaktadır. Bu rakamlar, yukarıda belirtilen İsviçre araştırmalarında yer alan rakamlardan çok daha azdır. Bu da EMS masraflarını belirlemenin ne kadar zor olduğunu göstermektedir.

Yapım masrafları (EURO):
minimum - 18750
maksimum - 75000
ortalama - 50000

Uygulama masrafları (EURO):
minimum - 5000
maksimum - 12500
ortalama - 6000

(Unternehmerinstitut / Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn.) tarafından yapılan araştırma, EMAS'a ilişkin yıllık ortalama tasarrufların ve ortalama geri ödemelerin bilgilerini içermektedir. Örneğin, uygulama giderleri için 80000 Euro belirlenirken, bir buçuk yıllık geri ödemeye karşılık gelen ortalama 50000 Euro sağlanmıştır. Sistemin doğrulanması için hesaplanan harici masraflar, International Accreditation Forum tarafından yayımlanan kılavuz aracılığıyla hesaplanabilir.
(<http://www.iaf.nu>).

Uygulama için itici güç

Çevresel yönetim sistemi aşağıda belirtilen birçok avantajlara sahiptir:

- ☐ Şirketin çevresel hususlarına yönelik anlayış
- ☐ Karar alma mekanizmasının temellerinin sağlamlaştırılması
- ☐ Personel motivasyonu
- ☐ İşletimsel masrafların azaltılması ve kalitenin artırılması için ek fırsatlar
- ☐ Çevresel performans
- ☐ Şirket imajı
- ☐ Taahhüt, sigorta ve riayet etmeme konularına ilişkin yapılacak masrafların azaltılması
- ☐ Çalışanlar, müşteriler ve yatırımcılar için cazibe ortamı yaratmak
- ☐ Daha az denetim için denetimcilerin güvenilirliğinin kazanılması
- ☐ Çevresel gruplarla iletişim kurulması

Örnek tesisler

Yukarıda (a) dan (e) başlığına kadar olan özellikler EN ISO 14001:1996 ve European Community Eco-Management and Audit Scheme (EMAS), ögeleridir. (f) ve (g) başlıkları ise EMAS'a özgüdür. Bu iki standardize sistem birçok IPPC işletmesinde uygulanmaktadır. Örnek olarak, AB içinde kimyasal ve kimyasal üretim sanayilerinde (NACE kodu 24) IPPC tesislerini işleten 357 kurum, 2002 yılının Temmuz ayında EMAS'a kaydolmuştur.

Birleşik Krallıkta, the Environment Agency of England and Wales, 2001 yılında IPC(IPPC öncesi) ile düzenlenen işletmeler arasında bir araştırma yapmıştır. Araştırmaya göre, katılımcıların %32'sinin ISO 14001 belgesi bulunurken (tüm IPC işletmelerinin %21'ine tekabül etmektedir) %7'si ise EMAS'a kayıtlıdır. Birleşik Krallıkta çimento işi ile ilgili tüm işletmeler (20 civarında) ISO 14001 belgesine sahipken büyük bir çoğunluğu da EMAS'a kayıtlıdır. İrlanda'da EMS kurulumlarında IPC lisansı gerekli iken, lisanslı yaklaşık 500 işletmeden 100'ü ISO 14001'e göre EMS oluşturmuş, geri kalan 400'ü de standartlaştırılmamış EMS'yi tercih etmiştir.

Kaynakça

Toplulukta eko-yönetim ve bütçe planları için örgütlerin gönüllü olarak katıldığı konseyin ve Avrupa Parlamentosu'nun EC) No 761/2001 sayılı tüzüğü
(EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>;
<http://www.tc207.org>)

1.5 Ortak BAT

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılmasında, bu belgenin önsözüne ve bu önsözün özellikle beşinci bölümüne vurgu yapılmıştır:”Bu belge nasıl alışımlı ve nasıl kullanılmalı”Bu bölümde mevcut olan teknikler,ilgili salınım/tüketim seviyeleri ya da seviye sıralamaları aşağıdaki aşamalar izlenerek yinelemeli süreç aracılığıyla değerlendirilir:

- ☐ Sektörü ilgilendiren başlıca çevresel sorunların belirlenmesi
- ☐ Bu sorunları ele almak için gerekli olan ilgili tekniklerin
- ☐ Avrupa birliği’nde ve dünya çapında mevcut olan veriler ışığında en iyi çevresel performans değerlerini belirlemek,
- ☐ Bu performans seviyelerine hangi koşullar altında ulaşıldığını belirlemek:masraflar, çapraz medya etkileri, tekniklerin uygulanmasında başlıca itici güç
- ☐ Direktifin 2(11) maddesine ve IV.ekine uygun olarak, sektör için en uygun tekniklerin ve ilgili salınım/tüketim seviyelerinin belirlenmesi(BAT)

Avrupa IPPC bürosunun ve ilgili Teknik Çalışma Grubu’nun(TWG) değerlendirmeleri bu adımlar ve burada konusu edilen bilgiler açısından önemli bir rol oynamaktadır.

Bu değerlendirme ışığında, teknikler ve bu bölümde geçen BAT’ın kullanımına ilişkin salınım ve tüketim seviyeleri sektörün tümü için uygun görülmüştür ve birçok durumda sektör dahilinde bazı işletmelerin mevcut performansını yansıtmaktadır. “En uygun teknikler”e ilişkin salınım ya da tüketim seviyeleri ortaya konarken, bu seviyelerin, belirlenen tekniklerin sektör dahilinde uygulanmasının sonuçları olarak düşünülebilecek çevresel performansı yansıttığı manası çıkarılmalıdır. BAT’ın belirlenmesi ile ilgili gider dengeleri ve avantajlar da göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak, bunlar ne salınım ne de tüketim sınır seviyeleridir ve bu şekilde de anlaşılmamalıdır. Bazı durumlarda, daha verimli salınım ya da tüketim seviyeleri teknik açıdan mümkün olsa da, masraflar ve çapraz medya konuları yüzünden sektörün tümü için BAT olarak uygun değildir. Ancak, özel itici durumların yaşandığı zamanlarda bu seviyeler daha fazla özel durumda kabul edilebilir olmaktadır.

BAT’ın kullanılmasına ilişkin salınım ve tüketim seviyeleri referans koşullarıyla birlikte görülebilir(ortalama alma)

Yukarıda belirtilen “BAT’a ilişkin seviyeler” bu belgede yer alan “ulaşılabilir seviyeler” ile karıştırılmamalıdır. Özel bir tekniğin ya da tekniklerin kullanılmasıyla tanımlanan “ulaşılabilir seviye” bu teknikleri kullanan işlemlerde ya da disiplinli bir şekilde çalışan tesiste belirli bir süre içinde ulaşılması tahmin edilen “seviye” olarak algılanmalıdır.

Uygun görülen yerlerde masraflara ilişkin veriler bir önceki bölümde yer alan tekniklerle birlikte sunulabilir. Bu yöntem, ilgili masrafların boyutuna ilişkin kabataslak bir bilgi edinilmesini sağlar. Ancak bir yönetim uygulanmasına ilişkin gerçek masraflar büyükölçüde vergilere, harçlara, ücretlere ve ilgili tesisin teknik özelliklerine bağlıdır. Bu özel faktörlerin hepsine bu belgede yer vermek mümkün değildir. Masraflara ilişkin verilerin oluşturulmaması durumunda tekniklerin ekonomik olarak uygun olup olmadığı mevcut tesislerdeki araştırmalar sonucunda belirlenir.

Bu bölümde yer alan genel BAT mevcut tesisin şu anki performansını ya da yeni tesis kurma planlarını değerlendirmek için bir referans noktası olarak kabul edilir. Bu yöntem, tesisin “BAT-temelli” uygun koşullarının belirlenmesinde ya da Madde 9(8)’de yer alan bağlayıcı kuralların oluşturulmasında yardımcı olur.

Genel BAT seviyelerinde ya da BAT seviyelerinden daha iyi koşullarda faaliyet göstermek amacıyla yeni tesislerin kurulması öngörülmektedir. Ayrıca mevcut tesislerin genel BAT seviyelerine doğru yönünü çevirdiği yada bu tesislerin her bir vakada tekniklerin ekonomik ve teknik olarak uygulanılabilirliğine bağlı olduğu düşünülmektedir.

BAT kaynak belgeleri yasal olarak bağlayıcı standartlar ortaya koymasa da özel tekniklerin uygulanması sırasında ulaşılabilir salınım ve tüketim seviyelerine ulaşmak amacıyla sanayi kuruluşlarına, Üye Devletlere ve kamuya kılavuzluk etmek için sunulan bilgiler olarak düşünülmelidir. IPPC Direktifinin amaçları göz önüne alınarak özel durumlar için uygun sınır değerleri belirlenmelidir.

1.5.1 LVIC-AAF sanayi için Ortak BAT

Özel üretim için BAT, X.5 özel Bölümü'nde yer alan özel BAT'ın uygulanmasını amaçlar.

BAT, üretim sahasının tümünde düzenli enerji bütçeleri belirler. (Bkz. Bölüm 1.4.8).

BAT, önemli performans parametrelerini denetler, aşağıda yer alan faktörleri için kütle dengesini belirler ve devamını sağlar.

(bkz. Bölüm 1.4.6 ve 1.4.8):

- ☐ nitrojen
- ☐ P_2O_5
- ☐ buhar
- ☐ su
- ☐ CO_2 .

BAT enerji kayıplarını aşağıda yer alan yöntemlerle en aza indirir (bkz. Bölüm 1.4.3).

- ☐ Genel olarak enerji kullanmadan buhar basıncının azaltılmasından kaçınarak
- ☐ Aşırı buhar üretimini en aza indirmek amacıyla tüm buhar sistemini düzenlemek
- ☐ Tesis içinde ve tesis dışında aşırı termal enerji kullanmak
- ☐ Son seçenek olarak yerel faktörler aşırı termal enerjinin tesis içinde ve tesis dışında kullanılmasını engellediği durumlarda yalnızca elektrik enerjisi üretmek için buhar kullanmak

BAT, aşağıda yer alan tekniklerin bir veya birden fazlasının uygulanmasıyla çevresel performansı artırmayı amaçlar:

- ☐ Geri dönüşüm ya da kütle buharının güzergahını değiştirme (bkz. Bölüm 1.4.1 ve 1.4.2)
- ☐ Malzemenin etkin bir şekilde paylaşımı (örnek için bkz. bölüm 1.4.1)
- ☐ Isı entegrasyonu (örnek için bkz. bölüm 1.4.1)
- ☐ Yakma havasının önceden ısıtılması (bkz. bölüm 1.4.8)
- ☐ Isı değiştiricinin etkinleştirilmesi (bkz. Bölüm 1.4.8)
- ☐ Kondensatörlerin, prosesin ve temizleyici suların geri dönüştürülmesi ile atık su hacimlerinin ve yüklemelerinin azaltılması (örnek için bkz bölüm 1.4.1)
- ☐ Geliştirilmiş proses kontrol sistemleri uygulanması (bkz. Bölüm 1.4.8)
- ☐ bakım (örnekler için bkz. bölüm 1.4.4 ve 1.4.5).

1.5.2 Çevresel yönetim için BAT

Birçok çevresel yönetim tekniği BAT olarak belirlenmiştir.EMS(standartlaştırılmış ya da standartlaştırılmamış)nin kapsamı(detay) ve özelliği,işletmenin karmaşıklığı, ölçeği, özellikleri ve neden olacağı çevresel etkilerle bağlantılıdır.

BAT, bireysel durumlara uygun olduğunda aşağıdaki özelliklerle bağlantılı olan Çevresel Yönetim Sistemleri(EMS) ne bağlı kalır ve bu sistemleri uygular(bkz.bölüm1.4.9):

- ☐ Üst yönetim tarafından işletme için çevresel politikaların belirlenmesi(üst yönetimin kararları EMS'nin diğer özelliklerinin başarılı bir şekilde uygulanması için bir önkoşul olarak kabul edilir)
Gerekli prosedürlerin planlanması ve oluşturulması
- ☐ Prosedürlerin uygulanması,ve bu prosedürler uygulanırken göz önünde bulundurulması gereken maddeler:
- ☐ Yapı ve sorumluluk
- ☐ Eğitim,farkındalık ve yetkinlik
- iletişim
- çalışanların katılımı
- belgelendirme
- etkili proses kontrolü
- bakım programı
- acil durumlara hazırlık ve cevap
- çevresel mevzuatlara uygun güvenlik hususları
- performansın kontrolü, doğrulayıcı eylemler ve denetleme ve önlem almaya yönelik performans kontrolü (bkz. Salınımların denetlenmesi kaynak belge)
- Doğrulayıcı ve önleyici eylemler
- ☐ Kayıtların tutulması
- bağımsızlık uygulanabilir olduğu durumlarda)çevresel yönetim sistemlerinin planlanan eylemlere uyup uymadığını belirlemek için iç bütçe ve bu bütçenin düzgün bir şekilde uygulanması
- Üst yönetimin görüşleri

☐

Yukarıdaki adımları tamamlayan bu özellikler destekleyici önlemler olarak düşünülmüştür. Fakat bunların olmaması BAT'la tutarsızlık yaratmaz. Ek adımlar ise;

☐

Akredite belgelendirme kurumu ya da EMS doğrulayıcı tarafından incelenen ve geçerli kılınan yönetim sisteminin ve bütçe prosedürlerinin korunması

- ☐ İşletmenin önemli tüm çevresel yönlerini belirten düzenli bir çevresel değerlendirmenin hazırlanması ve yayımlanması, sektörün eleştirilerinin yanı sıra çevresel hedefler ve amaçlar ile yıl bazında karşılaştırılması

- ☐ EMAS ve EN ISO 14001:1996 gibi uluslararası olarak kabul edilen gönüllü sistemlerin uygulanması ve bunlara bağlı kalınması . Bu gönüllü adım EMS'lerin güvenilirliğini artırabilir. Özellikle yukarıda belirtilen özelliklerin tümünü kapsayan EMAS daha fazla güvenilirlik sağlamaktadır. Ancak standartlaştırılmamış sistemler düzgün bir şekilde tasarlanıp uygulanırsa eşit derecede etkili olabilir.

2 AMONYAK

2.1 Genel Bilgi

Günümüzde amonyağın %80'i gübrelerde nitrojen kaynağı olarak kullanılırken geri kalan %20'si boyalarda ve farmasötiklerin üretiminde aracı olarak kullanılan diğer organik nitrojen bileşiklerinin, plastiğin, liflerin, patlayıcıların, hidrozinlerin, aminlerin amitlerin ve nitrillerin üretimi gibi birçok sanayi alanında kullanılmaktadır. Amonyaktan üretilen en önemli organik ürünlerin başında nitrik asit, üre ve sonyumsyanit gelmektedir. Amonyak ayanı zamanda No_x in uçucu gazlardan ayrılması gibi çevresel koruma önlemleri olarak da kullanılır. Sıvı amonyak ise oneli bir çözücüdür ve soğutucu olarak kullanılmaktadır.

2003 yılında, dünya çapında amonyak üretimi 109 milyon tondur. Üretim kapasitesinin en fazla olduğu bölgeler: [2, IFA, 2005]:

- ☐ Asya (dünya kapasitesinin %46'sı)
- ☐ Doğu Avrupa ve Orta Asya (%14)
- ☐ Kuzey Amerika(%11)
- ☐ Batı Avrupa(9%), (1988 yılındaki %13 seviyesinden bu seviyelere düşmüştür)
- ☐ Orta Doğu (%7)
- ☐ Latin Amerika (%6)
- ☐ Merkez Avrupa (%4)
- ☐ Afrika (%1)
- ☐ Okyanusya (%1).

1974 yılında,gelişmekte olan ülkeler amonyak kapasitesinin %72 sine sahipti. 1998 itibarıyla bu oran %51'e düşmüştür. Bu ülkelerde, amonyak piriñç yetiştirmek için üre üretiminde kullanılmaktadır.

Modern bir amonyak tesisi günde 1000-2000ton üretim kapasitesine sahiptir ve yeni tesisler genel olarak günde 2200 ton üretim kapasitesine göre kurulmuştur. Avrupa Birliği'ndeki amonyak sanayi 50 tesisle her yıl(2001)11 milyon ton amonyak üretmektedir. Bu tesislerin yerleşimi, kapasitesi, kullandığı besleme stoğu Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Artan besleme stoğu fiyatları ve piyasadaki zor rekabet koşulları yüzünden rekabet edebilmek adına eski ve verimsiz tesisleri yenileme imkanlarını araştırmaktadırlar. Çok fazla maliyete gerek kalmadan, sadece belirli darboğazların ortadan kaldırılması ve orjinal malzemenin normalden daha pahalı olması yüzünden birçok yenileme projesinde hesaplı kapasite artırımı tercih edilmektedir. Bir şirketin piyasa olanakları günlük 1000 ya da 1500 tonluk bir kapasite artırıma izin vermediği için hesaplı bir kapasite artırımı yeni bir tesis kurmak kadar masraflı olmamaktadır ve ekonomik olarak daha az rik içermektedir.

(Amonyak üretiminin diğer ürünlerle entegrasyonu için bkz. Bölüm 1)

	Yerleşim	Şirket	Kapasite	ilk kurulum (t/d)	^c Durum	Besleme stoğu
AT	Linz Antwerp	AMI	1000 520	1974 1967	Rev. 1987 – 1990	NG NG
BE	Tertre	BASF	1800	1991		
CZ	Litvinov	Kemira GrowHow	1200	1968		
EE	Kohtla-Järve	Chemopetrol	1150	1972	Rev. 1996/04	NG
	Grandpuits	Nitrofert	500	1979		NG
	Rouen	Grande Paroisse	1150	1970		NG
FR	Gonfreville	Grande Paroisse	1150	1969		NG
	Pardies	Yara	1000	1969	Rev.	NG
	Ottmarsheim	Yara	450	1961		NG
	Ludwigshafen	Pec Rhin-BASF	650	1967 – 1968		NG/Hidrojen
	Köln	BASF	1200/1360	1971/1982	Rev. 1996	NG
			900	1969 – 1970		NG
		Innovene			Rev. NG	
					Rev. 1989	Vakum artıkları
DE	Brunsbüttel	Yara	2000	1978		
	Lutherstadt Wittenberg	SKW Piesteritz	2 x 1650	1974 – 75	Rev.	NG
	Gelsenkirchen Ruhr Öl GmbH		1250	1973		Vakum artıkları
EL	Thessaloniki	EKO Chemicals A.E.	400	1966/1976		Naphtha
	Nea Karvali	Phosphoric Fert Industry	400	1986		NG
HU	Pétfürdő	Nitrogenm vek Rt.	1070	1975		NG
	Ferrara	Yara	1500	1977		NG
IT		Yara	400	1970		NG
	Nera Montoro	Achema	1400	1978		NG
LT	Jonava	Gazprom	1770			
LV	Krievu sala	DSM Agro BV	1360/1360	1971/1984		
	Geleen		C: 900	1971		NG
NL	Sluiskil	Yara	D: 1500	1984	Rev.	NG
		Zakłady Azotowe Pulawy	E: 1750	1987		NG
		POLICE 2 x 750	2 x 1340	1985		NG
	Pulawy	ZAK5001954				NG
	Police	ANWIL 7501972				NG
PL	Kędzierzyn	ZAK5301964				NG
	Wrocław	Quimigal Adubos S.A. 9001984				NG
	Tarnów	Energia e Industrias			Rev. Planlanan artıklar(a)	
PT	Barreiro		401925			
		Aragonesas				
ES	Sabidosa	Fertiberia S.A. 11301976			Rev. 1980/95	H ₂ and N ₂ (b)
	Puertollano	Fertiberia S.A. 6001970				
	Sala Nad				Rev. 1986/89	NG
		DusloSK			Rev. 1988/92	NG
	Vahom Billingham,		1070	1990		NG
	Cleveland	TERRA Nitrojen	1150(c)	1977		NG
		TERRA NitrojenUK	2 x 400	1988		NG
Severnside	Ince, Cheshire	Kemira GrowHow	1050	1970	Rev.	NG
	Hull	Kemira GrowHow	815	1989		H ₂ and N ₂ (b)
NG Doğalgaz Rev. Yanılenen (a) visbreaker artıkları, vakum artıkları (b) diğer tesislerden (c) tesis kapasitesi, birim ~1500						

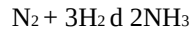
Tablo 2.1: Avrupa Birliği'ndeki Amonyak üretimi tesisleri [3, European Commission 1997]

2.2 Uygulanmış işlemler ve teknikler

Not:aşağıdaki basınç ve ısı gibi işlem parametreleri bazı durumlarda sapabilir.

2.2.1 Genel bakış

Amonyak, aşağıdaki reaksiyonla nitrojen ve hidrojenden sentezlenmiştir:



En uygun nitrojen kaynağı atmosferik havadan elde edilir. Gerekli hidrojen çeşitli besleme stoklarından elde edilebilir ancak günümüzde daha çok fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fosil yakıtın çeşidine göre, amonyak üretimi için hidrojen üretimine yönelik uygulanan iki yöntem vardır: buhar dönüşümü ve kısmi oksidasyon

Konvansiyonel buhar dönüşümünün detaylı tanımı için (bkz bölüm.2.2.3.)

Kısmi oksidasyonun detaylı tanımı için (bkz. Bölüm 2.2.4.)

Düşük birincil dönüşüm ve ısı değişimi ototermal dönüşüm prosesleri ve ileri konvansiyonel buhar dönüşümünün detaylı tanımı için (bkz. Bölüm 2.4.1, 2.4.2, 2.4.3.)

Su elektrolizlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilen amonyak üretiminin detaylı tanımı için (bkz. Bölüm 2.4.26.)

Tablo 2.2’de görüldüğü gibi günümüzde , dünya çapında amonyak üretim kapasitesinin %80’i iyi geliştirilmiş buhar dönüştürme işlemleri ile mümkün olmuştur. Yüksek düzeyde proses entegrasyonu ve yaratıcı malzeme tasarımı günümüzde amonyak tesislerinin sahip olduğu başlıca özelliklerdir.

Besleme stoğu	Proses	Dünya kapasitesinin%si
Doğal gaz	Buhar dönüşümü	77
Nafta, LPG, rafineri gazı	Buhar dönüşümü	6
Ağır hidrokarbon fraksiyonları	Kısmi oksidasyon	3
Kok kömürü kömür	Kısmi oksidasyon	13.5
Su	Su elektrolizleri	0.5

Tablo 2.2: Amonyak üretiminde uygulanan işlemler ve besleme stoğu
Üçüncü sütun dünya kapasitesindeki dağılımı göstermektedir.(1990)[3, European Commission,1997]

Entegre tesis yapılarında kısmi oksidasyon işlemi sınırlı düzeydedir. Günümüzde, tipik bir tesis; lisans veren kişiler tarafından önerilen tekniklerin seçilen yüklenici tarafından bir araya getirilmesi ile varlığını sürdürmektedir. Tablo 2.3’de yer alan elde edilmiş enerji tüketim seviyeleri, buhar dönüşüm işlemi ile karşılaştırıldığında, kısmi oksidasyon işlemi ile enerji verimliliğinin artırılabilceğini ortaya koymaktadır.

The

.

Besleme stoğu	Proses	Net birincil enerji tüketimi GJ/t NH ₃ (LHV)	İlgili yatırım
Doğalgaz	Buhar dönüşüm	28 _x	1
Ağır hidrokarbonlar	Kısmi oksidasyon	38	1.5
Kömür	Kısmi oksidasyon	48	2–3
^x En iyi veri			

Tablo 2.3: Amonyak üretimi için toplam enerji talepleri ve maliyet farklılıkları [3, European Commission, 1997]

2.2.2 Amonyak üretimi verimi

2.2.2.1 Amonyak

Amonyak üreten tesisler için üretim günlük 1000 – 1500 tondur(300000 – 500000 ton/yıl) [1, EFMA, 2000]. Üretilen amonyak kullanılmadığında depolanmaktadır.

Ticari amaçlı susuz amonyağın iki adet saflık derecesi vardır:

- ☐ %99.7 wt Su içeriğinde minimum amonyak yaklaşık olarak % 0.2 wt dir
- ☐ Susuz amonyak minimum % 99.9 wt-

2.2.2.2 Karbondioksit

Karbondioksit stokiyometrik dönüşüme uygun olarak üretilmektedir ve daha sonra üre üretiminde besleme stoğu olarak kullanılmak için ya da gübre(ODDA işlemi) ve /veya içecek sanayisinde metil alko üretimi ya da sıvılaştırmada kullanılmak için ya da nükleer reaktörlerde soğutucu gaz olarak kullanılmak için geri dönüştürülebilmektedir. Ancak bu işlem sonrasında salınım olarak CO₂ ortaya çıkmaktadır ve bu durum engellenememektedir.

Doğal gaz buhar/hava dönüştürücüde karbondioksit üretimi hava dönüştürücünün derecesine bağlı olarak 1.15 – 1.40 kg/kg

NH₃ dir.(Yakma gazındaki karbondioksit resimlerde görülmemektedir.

0.5 mol oranında CO₂/NH₃ (ağırlık oranı 1.29), üre üretimi için stokiyometrik oran ısı değişim dönüştürücü kapsamında bulunabilir.

Artık yağların kısmi oksidasyonunda CO₂ üretimi besleme stoğuna C/H bağlı olarak 2 – 2.6 kg/kg NH₃, dır. [1, EFMA, 2000].

2.2.2.3 Sülfür

Kısmi oksidasyonda gaza dönüştürücü besleyicilerinin %87 – 95 oranındaki sülfür içeriği Klor ünitesinde geri kazanılmaktadır.

2.2.2.4 Buhar

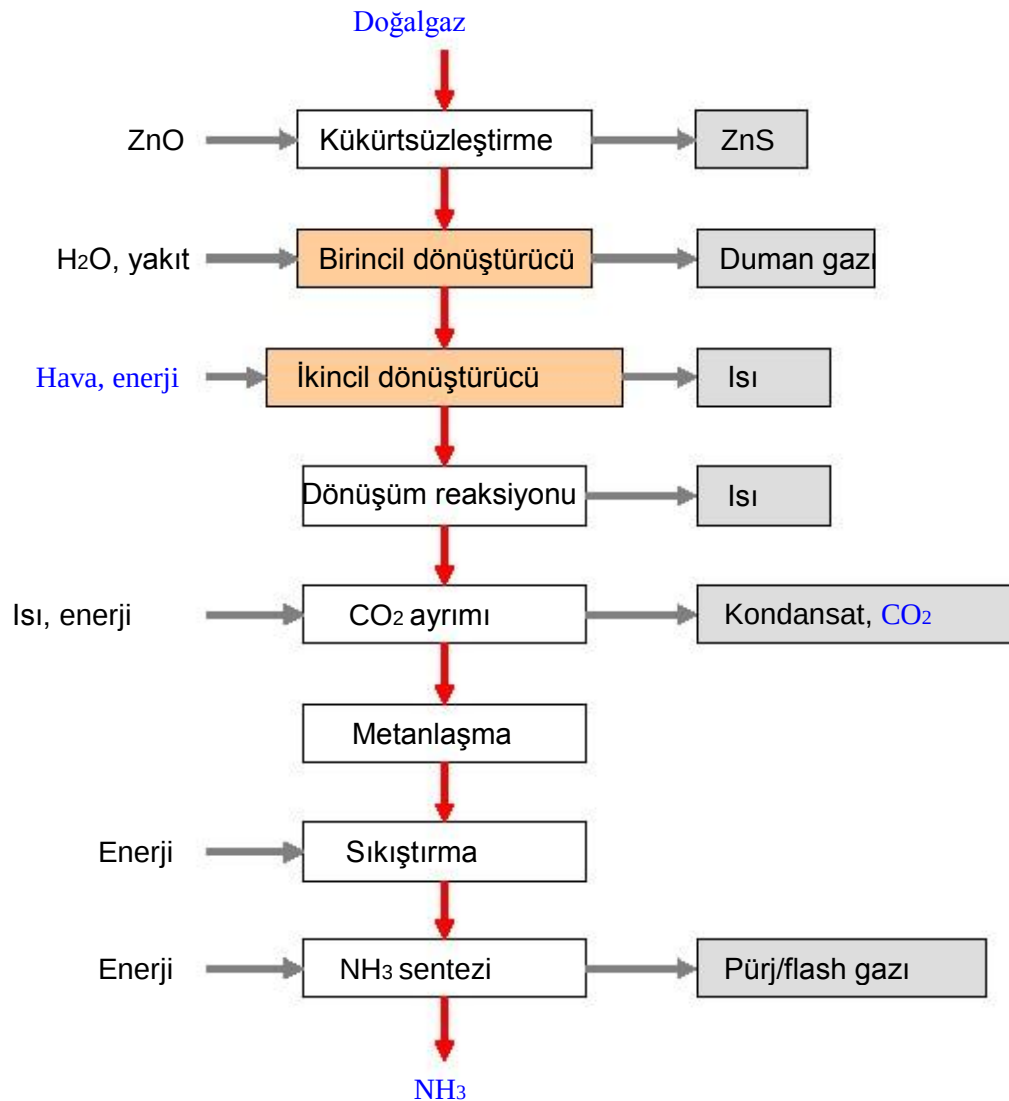
Tesisin düşük/orta derece bacinç buharı enerji dengesi için uygunsa, modern buhar dönüşüm sistemi herhangi bir ihracata ya da buhar ihracına gerek kalmadan tasarlanabilir. Ek buhar genellikle, proses havası kompresörü gaz tirbünü ile çalıştırıldığında ya da ana kompresörün çalıştırılması için elektrik enerjisi kullanıldığında üretilmektedir ve üretilen buhar ihraç edilebilmektedir.

Enerji ithali ya da gaz tirbünü çalıştırma buharı girdisi gerekse bile birincil dönüştürmede ısıtılan gazla yapılan işlemler sıfır buhar ihracı için yapılabilir.

Kısmi oksidasyon işlemi tüm kompresörler buhar aracılığıyla çalıştırıldığında buhar açığı verecektir.

2.2.3 Konvansiyonel buhar dönüşümü

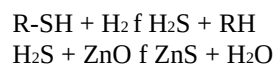
Resim 2.1 konvansiyonel buhar dönüşümünü göstermektedir. Bireysel proses aşamaları aşağıdaki alt bölümlerde gösterilmiştir.



Resim 2.1:Konvansiyonel buhar dönüşüm yoluyla NH₃ üretimi[1, EFMA, 2000]

2.2.3.1 Kükürtsüzleştirme

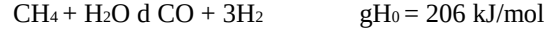
Buhar dönüşüm işleminde kullanılan katalizörler sülfür bileşenlerine karşı oldukça duyarlıdır bu yüzden bu bileşenler 0.15 mg S/Nm³ besleme gazından daha az bir yoğunluğa sahip olmalıdır. Bunu gerçekleştirmek için besleme gazı önceden 350 – 400 °X ‘ye kadar ısıtılır. Böylece kobalt molibden katalizörü kullanılarak sülfür bileşenleri H₂S ‘ye hidrojenize edilir ve son olarak pelet haline getirilmiş çinko üzerinde adzorb edilir(R = alkali group):



Reaksiyon için gerekli oksijen tesisin sentez bölümünden geri dönüşüme kazandırılır.

2.2.3.2 Birincil dönüştürme

Konvansiyonel buhar dönüştürme tesisinde birincil dönüştürmedeki hırdokarbon dönüştürme oranı %60'dır. Tüm reaksiyon endotermiktir:



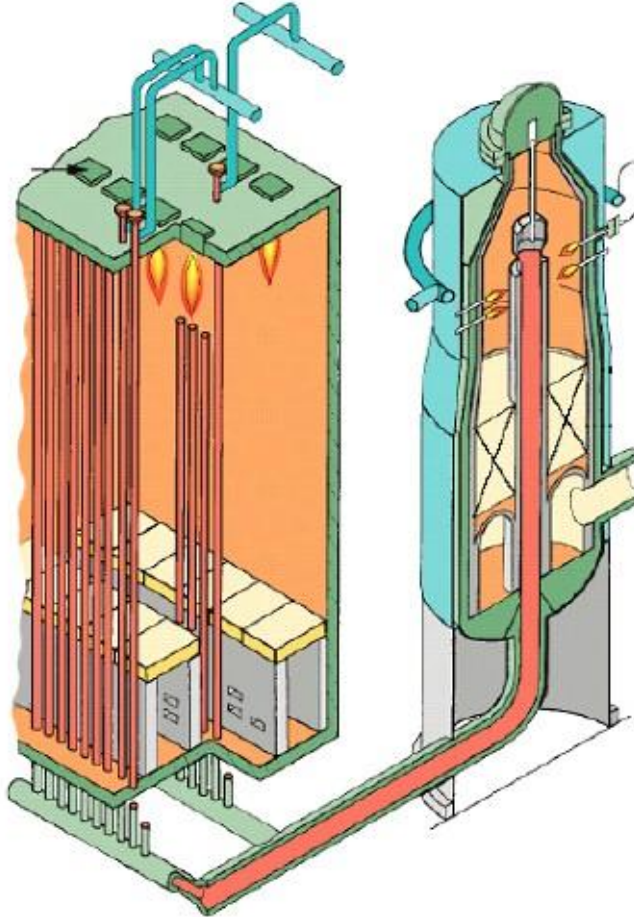
Kükürtsüzleştirme ünitesindeki gaz, buharla karışır ve önceden ısıtılmış karışım 400 – 600 °Cye kadar ısıtılarak birincil dönüştürücüye girer.

Birincil dönüştürücü katalizör yerleştirilmiş tüplerden oluşmaktadır. Bazı yeni ya da yenilenmiş tesislerde önceden ısıtılan buhar/gaz diyabatik ön dönüştürücüden geçer ve daha sonra konveksiyon bölümünde tekrar ısıtılır.

Uygun oran, besleme stoğu kalitesi, pürj gazı geri kazanımı, birincil dönüştürücü kapasitesi, dönüşüm reaksiyonu ve tesisin sistem dengesi gibi birçok faktöre dayansa da karbon molar oranına uygulanan buhar(S/C oranı) yaklaşık 3.0'dır. Yeni tesislerde en uygun S/C oranı 3.0 'dan daha az olabilir.

Birincil dönüştürme işlemi için ısı, doğal gaz yakımı ya da gazlı yakıtlarla katalizör döşenmiş tüplerin bulunduğu radyant ocaklarında üretilir.

Isının yarısına yakını dönüştürme reaksiyonu için kullanılırken geri kalanı ise duman gazında kalır ve proses buharlarının yeniden ısıtılması için dönüştürücünün konveksiyon bölümünde kullanılır.



Resim 2.2: Birincil Dönüştürücü radyant bölümü, ikincil dönüştürücü giriş manifoldu, ocaklar, dönüştürücü tüpleri, çıkış manifoldu, proses havası girişi, katalizör yatağı ve gaz çıkışı ile ilgili örnek [12, Uhde, 2004]

2.2.3.3 İkincil dönüştürme

İkincil dönüştürmenin ana hedefi, sentez için gerekli nitrojenin eklenmesi ve hidrokarbon besleyicisinin dönüşümünü tamamlamaktır. Bu amaçla, reaksiyon ısı ve gerekli ısı, nikel içeren katalizör üzerinden geçmeden reaksiyon gazının iç yakma bölümünde elde edilir.

Proses havası sıkıştırılır ve birincil dönüştürücü onveksiyon bölümünde 500 – 600 °X, e kadar ısıtılır . Bunun sonucunda metan %0.2 – 0.3 civarında tortu muhtevasına dönüştürülür. Reaksiyon ısı geçirmeyen bir şekilde gaz çıkışının yaklaşık 1000 °X. kadar ısındığı süreçten geçer. Isı, gazın 330 – 380 °C dereceye kadar soğutulduğu atık ısı buhar kazanında ya da kızdırıcı/ön ısıtıcı ya da kazan/ön ısıtıcıdan uzaklaştırılır.

2.2.3.4 Dönüşüm reaksiyonu

İkincil dönüştürücüdeki proses gazı %12 – 15 CO dur(kuru gaz). Bu CO'nun büyük bir kısmı $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H_0 = -41 \text{ kJ/mol}$ reaksiyonuna göre dönüşüm bölümünde CO_2 and H_2 ye dönüştürülür.

Bu reaksiyon, ısının hızlı bir şekilde alınmasıyla iki aşamda gerçekleşir. Öncelikle proses gazı 350 – 380 °X de demir oksit/krom oksit yatağından ve daha sonra 200 – 220 °X de bakır oksit/çinko oksit katalizörlerinden geçer. Son atığın CO içeriği %0.2 – 0.4'dür. Yeni gelişmeler, izotermal dönüşümün tek adımda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu da katalizör tabakalarından geçen soğutucu tüplerle proses gazının içten soğutulmasıyla gerçekleşir.

Proses kondensatörleri

Düşük ısıdaki dönüşüm reaksiyonunda yer alan gaz soğutulur ve aşırı buharın büyük bir bölümü yoğunlaştırılır ayrılır, sonrasında CO_2 ayırma sistemine geçer. Bu işlem, CO_2 ayırıcı çözeltinin çözülmesini engellemek ve uygun dengeyi bulmak için gereklidir. Normalde, 1500-2000ppm amonyak ve 800-1200ppm metanol içeren kondensatlar çeşitli yollarla geri dönüştürülebilir. Soğutma esnasında ortaya çıkan ısı, ve kondensat CO_2 temizleyici çözeltinin tekrar üretilmesinde, soğutma ünitesinde soğutmanın gerçekleştirilmesinde ya da kazanın besleme suyunun tekrar ısıtılmasında kullanılabilir.

2.2.3.5 CO_2 ayırımı

Bu işlem, CO_2 yi reaksiyon gazlarından ayırır ve miktar tüm işlem boyunca besleme gazı olarak belirtilen karbonların hepsine karşılık gelmektedir. Atık CO_2 İçeriği genelde 50 – 3000 ppmv dir. CO_2 kimyasal ya da fiziksel soğurma işleminde ayrılır. Kimyasal soğurma işlemlerinde kullanılan çözeltiler mono etanolamin(MEA), aktive edilmiş metil dietanolamin(MDEA) ya da sıcak potasyum karbonat çözeltileri gibi sulu amin çözeltileridir. En fazla kullanılan fiziksel soğurma çözeltileri, glikol dietileter(seleksol) ve propilen karbonattır. MEA işlemi yüksek oranda enerji üretimi gerektirir. Tablo 2.4 bu konuya genel bir bakış açısı sunar.

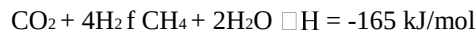
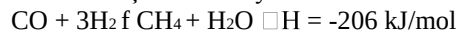
Diğer işlem ise basınçlı döner adsorberdir.(PSA. Bu işlem, klasik CO_2 ayırma ve metanlaşma(sonraki işlem) işlemini bir adımda birleştirebilir. Bu, CO_2 saflığının önemli olmadığı durumlarda geçerlidir. Ancak, saf CO_2 bir ürün olarak gereklyse PSA'nın düşük basınçlı off-gazını temizleyen çözelti, CO_2 nin geri kazanımı için kullanılabilir.

çözelti/ayırarç + katkı		
İşlem ismi	Fiziksel soğurma sistemi	işlenmiş gazdaki CO ₂ (ppm)
	N-metil-2-pirolidin	
Purisol (NMP)	Metanol	50 den az
Rectisol	Propile karbonat	10 dan az
Fluorsolv	Politelin glikol dimetil eter	Basınc işlevi
Selexol	Kimyasal işlemler	Basınc işlevi
	Su/monoetanolamin (20 %)	
MEA		50 den az
Promoted MEA	Su/MEA (25 – 30 %) + aminsiz	50 den az
Benfield		
Vetrocoke	Su/K ₂ CO ₃ (25 – 30 %) + DEA, vs.	500 – 1000
Catacarb	Su/K ₂ CO ₃ + As ₂ O ₃ + gliselin	500 – 1000
Lurgi	Su/K ₂ CO ₃ (25 – 30 %) + katkı	500 – 1000
Carsol	Su/K ₂ CO ₃ (25 – 30 %) + katkı	500 – 1000
Flexsorb HP	Su/K ₂ CO ₃ + katkı	500 – 1000
Alkazid	Su/K ₂ CO ₃ aminli	500 – 1000
DGA	Su/K ₂ -metilaminpropionat	To suit
MDEA	Su/digikolamin (60 %)	100 den az
	Su/metil diyetanolamin (40 %) + katkı	100 – 500
	Hibrid sistemler	
	Sülfon/DIPA	
	Trietanolamin/monoetanolamin	
	Su/sülfolan/MDEA	
Sulfinol		100 den az
TEA-MEA		50 den az

Tablo 2.4: CO₂ ayırlam işlemi örneği [4, European Commission, 2000]

2.2.3.6 Metanlaşma

Sentez gazındaki kalan az miktarda CO ve CO₂, amonyak sentez katalizörlerini zehirleyebilir ve metanlaştırmada hidrojenizasyon yoluyla H₄ e dönüştürülerek ayrılmalıdır:



Bu reaksiyonlar kitel bazlı katalizörlerle dolu reaktörde yaklaşık 300 °X da gerçekleştirir. Bu karbondioksitlerin artık onsantasyonu genellikle 10 ppm'den azdır. Metan sentez reaksiyonunda yer almamaktadır ancak oluşturulan su konvertere girmeden ayrılmalıdır. Bu işlem de metanlaştırmacının akışında (downstream) kondensatörden sonra soğutulma ve son olarak da ya çemberde ya da amonyak üretiminde yoğunlaşma/soğurma işlemi ile gerçekleştirilir.

2.2.3.7 Sıkıştırma

Modern amonyak tesisleri, amonyak sentezi için sentez gazının gerekli seviyede (100 – 250 bar, 350 – 550 °X) sıkıştırılması için sentrifüj kompresörleri kullanırlar. Moleküler elekler H₂O, CO and CO₂ nin son kalıntıların sentez gazdan ayırmak için ilk sıkıştırma basamağından sonra kullanılır. Bu kompresörler aşırı proses ısıda üretilen buharın kullanılmasıyla buhar türbinleri tarafından çalıştırılır. Kondensatların küçük bir bölümü sıkıştırma esnasında sentez gazdan ayrılır. Bu kondensatlar hala amonyak içermektedir. Yağ/su ayırıcılarında ayrılan mekanik malzemelerin makina yağı bunları kirletebilir.

2.2.3.8 NH₃ sentezi

Amonyak sentezi 100 – 250 bar basınçta ve 350 and 550 °X arasında ısı seviyesinde demir katalizörlerde gerçekleştirilir.



Sentez gazının yalnızca %20 – 30'u beklenmeyen denge koşullarına bağlı olarak amonyağa geçmek için dönüştürülür. Reaksiyona uğramayan gaz, oluşturulan amonyaktan ayrıldıktan sonra geri kazanılır. Yeni sentez gazı çemberde tedarik edilir.

Egzotermik sentez gazlarının reaksiyon işleminde ise, hacimde düşük ve basınçta da yükseltem gözlemlenir, reaksiyonda daha düşük ısı tercih edilir. Katalizörün ısı derecesi kontrol edilmelidir çünkü gerekli dengede reaksiyon ısı ve reaksiyon oranı ısıda artışın neden olur. Katalizörü birçok tabakaya ayırmak bu ısının kontrol edilmesi için bir çözümdür. Bu teknikte, tabakalar arasında soğuk gazın doğrudan ya da buhar üreterek dolaylı olarak eklenmesi ile gaz soğutulur. Çeşitli konverter tasarımları bu amaç için kullanılabilir.

Çemberden amonyak yoğunlaşması için yalnızca su ya da hava ile soğutma giriş bölümündeki düşük amonyak seviyelerine ulaşmak için yetersizdir. Bu yüzden gazı soğutma için buharlaştırıcı amonyak kullanılır. Amonyak buharlaştırıcılar öğütme kompresörü aracılığıyla sıvı hale getirilir. Çeşitli sentez verileri ikmal gazının eklendiği ya da sıvılaştırılmış pürj gazının çekildiği noktalara göre değişiklik göstermektedir. Yeni gelişmeler, kobalt destekli demir ve rutenyum gibi daha aktif katalizörlerin kullanıldığını ortaya koymaktadır. Bu katalizörler daha düşük sentez basıncı ve daha düşük enerji tüketimi sağlamaktadırlar.(bkz.bölüm 2.4.17).

Son arındırma işlemi olarak metanlaştırma ile konvansiyonel dönüşüm, reaksiyona uğramamış gazları ve atıklardan(metan ve argon) oluşan sentezi üretir. Bu atıkların birikmesini önlemek için, sürekli pürj gazı buharı uygulanmalıdır. Pürj gazı amonyak, nitrojen,atık ve tepkimeye girmemiş gazlardan oluşmaktadır. Pürj akışının hacmi çemberdeki atıkların seviyesini %10-15'te tutarak kontrol eder. Pürj gazı amonyağın ayrılması için su ile temizlenir ve sonrasında yakıt olarak kullanılır ya da hidrojen geri kazanımı için gönderilir.

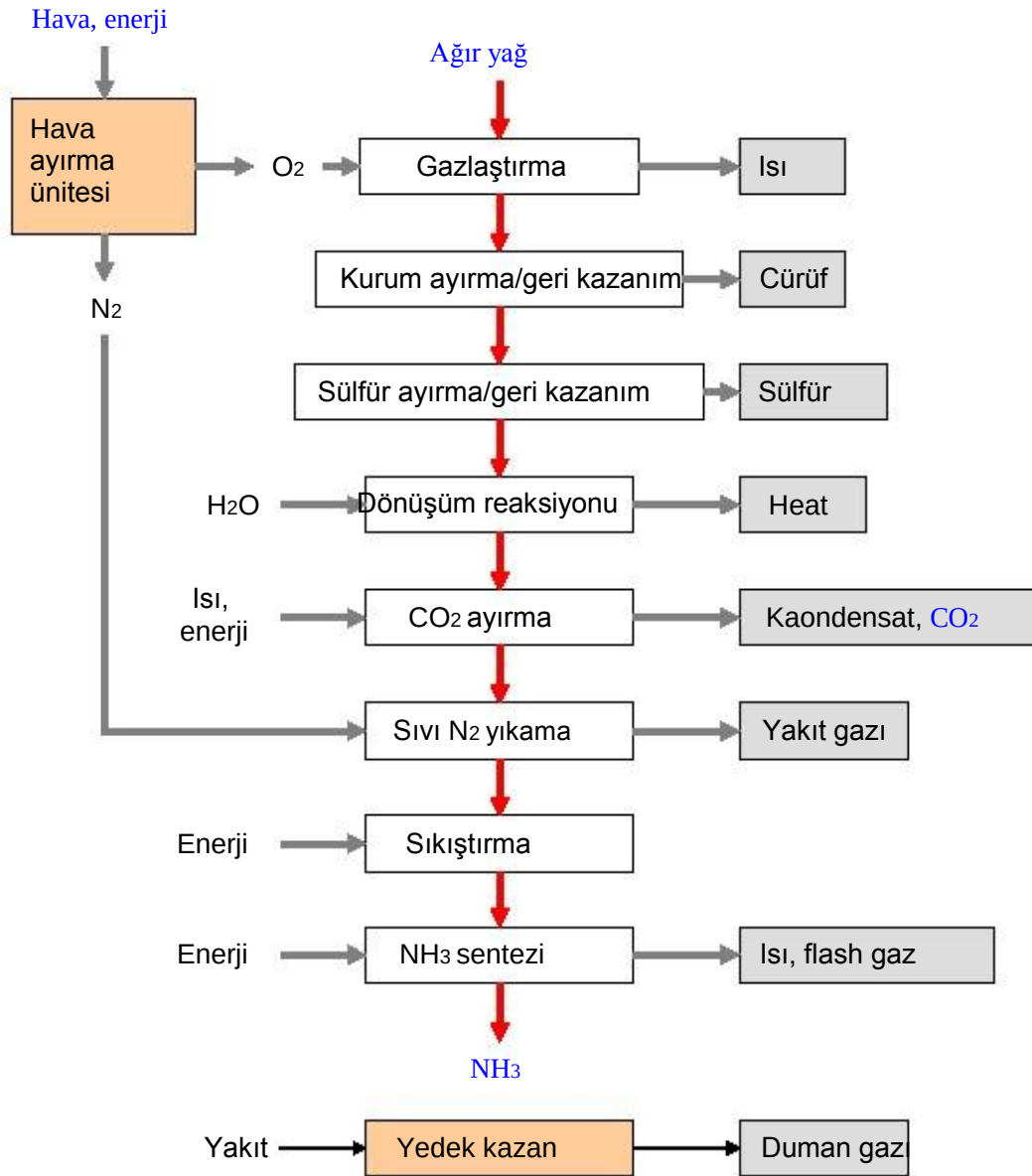
2.2.3.9 Buhar ve enerji sistemi

Yüksek miktarda ek ısı birincil dönüştürücüdeki duman gazından, ikincil dönüştürücüden ya da dönüşüm reaksiyonundan elde edilir ve amonyak sentezi 100 bar basıncında yüksek basınç buharının üretildiği verimli bir buhar sisteminin tasarlanmasını gerektirir. Genel olarak, yüksek basınç buharının tümü, sentez gaz kompresörünü çalıştırarak buhar türbinlerini besler. Ortalama bir basınç seviyesinde, buharın bir kısmı dönüştürme işlemini desteklemek , diğer kompresörleri, pompaları ve fanları çalıştırmak için bu türbinden alınır. Ana türbinde kalan buhar yoğunlaştırılır.Modern amonyak tesisleri mekanik araçların çalıştırılması için enerji ithal etmez, ancak bir çok durumda enerji, buhar ya da elektrik olarak kullanılmak için ihraç edilir.Tesis verimliliğini sağlamanın bir yolu hava kompresörünü çalıştırmak ve dönüştürücü için sıcak atık gazları önceden ısıtılmış yakma havası olarak değerlendirmek için gaz türbini kullanmaktır. Bu durumda, kullanılan buhar türbinindeki buhar kondensatı yüzünden ortaya çıkan enerji kaybı önlenir.

Aynı işlem, amonyak üretiminin kondensatı ve ikincil dönüşüm aşamasında proses havasının basıncının artırmak amacıyla kullanılan kompresör için gerekli olan soğutma kompresörü için de uygulanabilir.Bu makinaların avantajları ise tesiste atık ısısından üretilen buharın kullanılmasıyla buhar türbinleri tarafından çalıştırılmalarıdır. Bu da tüm tesisin enerji sistemine etkin bir şekilde entegre olmasını sağlamaktadır. Ayrıca, yüksek derecedeki güvenilirlik ve karşılıklı kompresörlerle karşılaştırıldığında düşük yatırım ve bakım masrafları tesis ekonomisini geliştirmektedir.

2.2.4 Kısmi oksidasyon

Kısmi oksidasyon işlemi, artık yağ ve kömür gibi ağır besleme stoklarının gazlaştırılması amacıyla uygulanır. RESİM 2.3 bu işlemin ayrıntılarını göstermektedir. İşlem basittir ve doğalgazdan, plastik gibi atık maddelerin de bulunduğu en ağır asfalta kadar, tüm hidrokarbon besleme stoğunu ele alır. Atık yakan amonyak tesisleri 76/2000/EC sayılı atık yakma direktifine uymalıdır ve diyoksinlerin salınımı dikkate alınmalıdır.



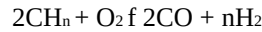
Resim 2.3: Kısmi oksidasyonla NH₃ üretimi
[1, EFMA, 2000]

2.2.4.1 Hava ayırma tesisi

Hava ayırma tesisi kısmi oksidasyon işlemi için gerekli olan oksijeni üretir. Bu ünite, amonyak sentez tepkimesindeki stokyometrik ihtiyacı için ve sentez gazının son kez arındırılması için uygulanan sıvı nitrojen yıkama için saf nitrojen sağlar.

2.2.4.2 Ağır hidrokarbonların gazlaştırılması

Gazlaştırıcı ısıya dayanıklı alumina tuğlalarıyla döşeli boş basınç haznesinden oluşmaktadır. Hidrokarbonlar, oksijen ve buhar ağızlığına giriş yapar ve 80 bara kadar basınçta hidrojenin ve karbonmonoksidin elde edilmesi için katalizörsüz olarak tepkimeye girer:



CO ve H₂, dışında reaksiyon gazı (ham gaz), besleme stoğunun kalitesine bağlı olarak yaklaşık %3 – 5 CO₂, % 0.2 CH₄ ve %0.5 kurum içerir. CO/H₂ oranı, besleme stoğu içeriğine ve gazlaştırıcıdaki ısınin 1400 °C 'ye kadar yükselten reaksiyonu ve düzenlemek ve besleme stoğunu atomlaştırmak için eklenen buhar miktarında bağlıdır.

Kurum içeren sıcak ham gaz, su verme işlemiyle ya da atık ısı kazanında soğutulur. Karbon, dolgu kulede sulu yıkama ile ayrılır.

2.2.4.3 Kurum giderme

Kurumun geri kazanılması ya da geri dönüştürülmesi için farklı metotlar uygulanabilir. İşlemin biri, nafta ile ayırmadır. Sudan ayrıldıktan sonra, kurum-nafta süspansiyonu hidrokarbon besleme sotu ile karışır ve damıtma kolonunda kümelenir. Kümelenen nafta, giderme bölümünde geri dönüştürülür. Sonuç olarak ortaya çıkan karbon/hidrokarbon karışımı kısmi oksidasyon bölümünde geri dönüştürülür. Diğer değişken, kurumu; karbon çakılları formunda hafif gaz yağı ile ayırır. Bunlar korunur ve ağır hidrokarbon beslemeye geri kazandırılır. Ayrılan su kurum yıkama bölümüne geri döner. Nikel ve vanadyum(besleme stoğu ile) gibi ağır karbonlar oksit olarak tutulur ve kurum suyu döngüsünde tuzlar olarak görülür. Su döngüsünde bu bileşenlerin birikmesini önlemek için, ayrılan suyu bir kısmı süzülür. Süzülen su sabitleyiciler/filtrelerle flokülasyon ile temizlenir ve biyolojik işlemlerden sonra atılır. Vanadyum ve nikel içeren macun geri dönüştürülür ve metalürjik sanayiye satılır.

2.2.4.4 Kömürün gazlaştırılması

Amonyak üretimi için, iki çeşit gazlaştırma metodu kullanılır: katılmış akış gazlaştırma” ve “hareketli yatak gazlaştırma”. Uygulanan basınç miktarı 30-80bar arasındadır.

Katılmış akış gazlaştırma, ağır hidrokarbonun kısmi oksidasyon konseptine uyar ve bu işlem boş basınç haznesinde gerçekleşir. Kısmi oksidasyon döngüsünden kaynaklanan farklılıklar besleme stoğunun gazlaştırıcıya tanıtılma metodundadır. Kömür, gaz jeneratörüne kilit silosu ve döngü besleyici aracılığıyla kuru toz olarak girer ya da pistonlu pompa aracılığıyla konsantre su/şlam kömür olarak girer. Akış yönü ve atık su ısıtıcı kazanların su verme kazanlarının kullanılması ve proses entegrasyonunda dereceleri bireysel proste farklılıklar gösterebilir. Bu farklılıklar gazlaştırıcının tabanında bulunan cürufun toplanması ve ortadan kaldırılmasına yönelik şartları da kapsar. Uçucu kül içeren katılmış kömür gazının ham gazdan ayrılması ağır hidrokarbonların gazlaştırılmasında karbonun ayrılması işlemine çok benzer. Tepkime ısıları 1500°C’dir. Ham gaz düşük derecede metan içeriği CO₂ ve 1’den fazla CO/H₂ oranı barındırır(%0.4)

Hareketli yatak işleminde iri taneli kömür ,(4- 30 mm arası) kilit haznesi aracılığıyla gaza dönüştürücünün ağzından girer ve kömür yatağının yüzeyine enine kesit olarak eşit şekilde dağılır. Kömür aşağı doğru yavaşça ilerler ve gaz dönüştürücünün ağzından, minimum akışkanlaştırma hızından daha yavaş bir şekilde ayrılır. Kül, gaz haline getirici etkin madde, oksijen ve buharın girdiği delikli döner ızgara kullanılarak gaza dönüştürücünün ağız kısmında ayrılır. Isı dereceleri katılmış akış gazlaştırmadakinden daha düşüktür: yatağın en alt bölümünde 1000 °C, gazın çıktığı üst tabakada ise 600 °C'dir. Katılmış akış gazlaştırma ile karşılaştırıldığında su gazı tepkimesinin kısmi oksidasyon işlemi ile paralel yürümesini sağlayan yüksek miktarda buhar sebebiyle ham gaz daha yüksek miktarda CH₄ and CO₂ ve daha düşük oranda CO/H₂ içerir:



Sıcak tepkime gazı(ham gaz)na atık su kazanından geri dönüştürülmüş gazla su verilir.Dah düşük gazlaştırma dereceleri(oksijeni korur) sebebiyle, ham gaz normalde gaz kondensatlarından geri dönüştürülen zift, fenol, ve bazı yüksek hidrokarbonlar gibi yüksek düzeyde kirleticileri barındırır.Ek soğurucu ön temizlik sülfür ayırma gibi daha sonraki adımlar için gazla besleme sebebiyle önem taşımaktadır.

2.2.4.5 Sülfür giderme

Abaesleme gazından çıkan sülfür(%7'ye kadar)başlıca H₂S olmak üzere ham gazlarda bulunmaktadır. İşlem düzenine bağlı olarak CO₂/H₂S fraksiyonlarından ayrılarak ve Claus tesisine girerken ham gaz 30 °C 'de soğutulmuş metan gibi bir çözücüyle yıkanır ve atık ısıtma geri dönüşümü ile soğutulur. Bu ünite H₂S, hava kullanan alumina katalizörleriyle yakma sayesinde saf sülfüre dönüştürülür. Klor tesisleri SO₂ salınımlarını düşürmek için yenileyici sisteme ihtiyaç duymaktadır.

Alternatif bir işlem olarak, ham gaz önceden sülfür giderme işlemine dahil edilmeden doğrudan dönüşüm reaksiyonuna gönderilir. Bu durumda H₂S, burada oluşan toplam CO₂ ile birlikte,dönüşüm reaksiyonu sonrası ayrılır.

2.2.4.6 Dönüşüm reaksiyonu

Gazlaştırma planına bağlı olarak, atık ısı kazanı ya da haznesi gibi ek buhar, doyurma ve doğrudan püskürtme yoluyla dönüşüm reaksiyonuna doğru gönderilir.Dönüşüm, ısı giderme yoluyla demir krom oksit katalizörler üzerinde ve aşamalı olarak gerçekleşir. Yaklaşık %2-3 oranında artık CO içeriği elde edilebilir. Son yirmi yılı aşık sürede, kobalt-molibden içerikli sülfüre dayanıklı katalizörler, demir-kromoksit katalizörlerle değiştirilmiştir.Bu katalizörler 230 to 500 °C arasında aktif olmaktadır ve önceden sülfür giderme işlemine gerek kalmadan dönüşüm reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlar. Bu durumda, dönüşüm reaksiyonundan sonra sülfür CO₂ ile aynı anda geri kazanılır. Kobalt-molibdeb katalizörlerin performansı için gazdaki sülfür bileşenlerinin mevcut olması gerekmektedir.

2.2.4.7 CO₂ giderme

Çıkış gazının dönüşüm reaksiyonunda soğutulmasının ardından proses kondensatı ayrılır. Gaz, CO₂ and H₂S soğutan soğutulmuş metanla yıkanır ve soğutulur.Sıyırma, yüklenen metanolü tekrar üretir. Dönüşüm reaksiyonunun başında sülfür giderme yapılmaksızın gerçekleşen işlemlerde, tekrar üretim için iki faktör gereklidir: birincisi üre için ya da diğer amaçlarla kullanılan saf CO₂, diğeri ise Klor tesisine gönderilen H₂S/CO₂ dir.

2.2.4.8 Sıvı nitrojen yıkama

Son saflaştırma için normalde -185 °C ‘deki sıvı nitrojen, artık CO, CH₄ ‘ü, ve argonun büyük bir kısmını gidermek için kullanılır. Aynı zamanda, nitrojen sentez gazına eklenir. Sirojenil ünitenin bloke edilmesini önlemek için, CO₂ and H₂O kalıntıları moleküler elek adsorpsiyonu ile giriş gazından ayrılır. Sonuç olarak sentez gazı temiz hale gelmektedir ve sentez çemberindeki pürj etme asgari düzeye indirilir.Reddedilen atık gaz fraksiyonu yakıt işlevi görür.

2.2.4.9 Amonyak sentez

Amonyak sentez çemberi buhar dönüştürme için gerekli sentezin aynısıdır. (bkz. Bölüm 2.2.3.8.)

2.2.4.10 Sıkıştırma, buhar ve enerji sistemi

Enerji entegrasyonunun derecesi konvansiyonel buhar dönüştürmeden daha düşüktür. Duman gazının sıcak olarak dönüştürülememesi sebebiyle, mekanik enerjinin ve enerji üretiminin gerçekleşmesi için daha başka yardımcı kazanlar gerekmektedir. Bu işlemde salınan NO_x, yardımcı kazanda bulunan ve yakılmış ön ısıtıcılardaki duman gazından kaynaklanmaktadır. Santrifüjlü kompresörler; gazlaştırma için gereken oksijenin, sıvı nitrojen yıkamada kullanılan nitrojenin, soğutma sisteminde kullanılan amonyağın, ilave gazın, amonyak sentez çemberinde geri dönüştürülen gazın ve havanın sıkıştırılması için kullanılır. Bu kompresörleri çalıştırmak için buhar türbinleri ve elektrik enerjisi kullanılır.

2.2.5 Açma/kapama ve katalizör değiştirme

Açma/kapama işlemleri,tur koşulları, sızıntılar ve kaçak kaynaklar periyodik salınımlara neden olur. İlk açma süre bakımından en ciddi durum olarak kabul edilir. Normal menfez noktaları; kükürtsüzleştirici çıkışları, yüksek derece dönüşüm reaksiyonu çıkışı, CO₂ absorber çıkışı, metanlaştırıcı girişleri ve çıkışları, amonyak dönüştürücü çıkışı, sentez çemberinden çıkan pürj ve soğutma sistemidir. Kirleticiler NO_x, SO₂, CO, H₂ ve doğalgazdan oluşmaktadır. Açma ya da tur sırasında sentez gazı tutuşturma işleminde çıkan NO_x, NO₂ olarak 10 – 20 Kg/saattir. [3, European Commission, 1997] Amonyak tesisi adım adım kurulur. Birincil dönüştürme kazanında ısıtılan nitrojen dolaşır ve yardımcı kazan aracılığıyla buhar, dönüştürücüyü besler. Besleme gazı ilk olarak kükürtsüzleştiriciden sonra dönüştürücüye geçer. Üretim gazları havalandırılır ve her bir aşama için havalandırma işlemi ile birlikte işlemin geri kalan bölümleri başlatılır. Sentez çemberindeki konverter, yakılmış açma kazanı kullanılarak belirli bir ısıya getirilir. Açma işleminin tümü bir ve ya iki gün sürebilir. Kapatma ise açma işleminin tam tersidir. Amonyak tesisleri kısmi kapatmaya neden olabilecek küçük kesintiler olsa bile uzun süre işletilmek için kurulmuştur.Teknik hatalar sebebiyle kapatma yılda 5.7 kez meydana gelir. Bu prosedürler büyük hacimli gazların atmosfere yayılmasını gerektirir. Akışlar, akış oranının kapasitesinin yarısından daha azdır. Başlıca kirlilik kontrol sorunu bu gazların nasıl boşaltılacağıdır. Çözümlerden biri güvenli bir yere yayılmasıdır. Döngü pürj gazı yayılırsa, amonyağın temizleme ile ya da diğer araçlarla ortadan kaldırılması olağandır. Güvenli yerlere yayılma dışındaki alternatif ise yayılan gazların tutuşturulmasıdır. Yayılan gazlar hidrojen, karbonmonoksit ve metan içerdiğinden kolaylıkla yanabilir. Tutuşturma işlemi gerçekleşmezse, yayılma başında kendiliğinden tutuşma meydana gelebilir.

Tesisteki tüm katalizörler kullanıldıktan sonra değiştirilmelidir. Her bir katalizörün yaşam süresi tesisin tasarımına göre değişiklik gösterebilir.[7, UK EA, 1999]Eğer çinko iksioksit kükürtsüzleştirme koruyucu yatak olarak kullanılırsa,ırtaya çıkan çinko da periyodik olarak boşaltılmalıdır. Sülfür içermeyen doğal gazla çinko oksitin yüklenmesi 15 yıldan fazla sürebilir. Bu katılar, uzman yüklenici tarafından makul bir tutar karşılığı sahadan uzaklaştırılabilir ve metal geri kazanımında değerli bir madde sayılabilir ve son boşaltımda kontrol edilebilir.

2.2.6 Depolama ve nakil araçları

Artıkların ve tehlikeli maddelerin depolanması için daha detaylı bilgi ve amonyakların depolanmasına ilişkin detaylar ve kaynakça: [5, European Commission, 2005]

Üretim tesislerindeki sıvı amonyak işlem sonrası tesislerinde doğrudan kullanılabilir ya da depolama tankerlerine aktarılabilir.

Amonyak aşağıda belirtilen metotların birinin ve ya birden fazlasının uygulanmasıyla depolanabilir: [1, EFMA, 2000]:

- ☐ 10000- 30000 ton(50000 e kadar)kapasiteli büyük tankerlerde bulunan soğutulmuş depolarda basınçlı depolama yuvarlarında ya da yaklaşık 3000 tonluk
- ☐ Kısmen soğutulmuş tankerlerde
- ☐

İyi tasarlanmış, inşa edilmiş ve işletilmiş tesislerde tehlikeli madde oranı yüksek amonyak sızıntılarının meydana gelme ihtimali çok düşüktür. Ancak, artık riski az olsa da nüfus yoğunluğunun çok olduğu bölgelerdeki sızıntıların etkisi ciddi sorunlara yol açabilir. Bu yüzden amonyak depolama ve ortadan kaldırma tesisleri mesken, okul alanları ve insan yoğunluğunun fazla olduğu yerlerden uzak bir bölgede kurulmalıdır. Yangın ve patlama riskinin olduğu tesislerin civarına amonyak depolama tankerlerinin yerleştirilmesi tercih edilmeyen bir durumdur çünkü bu tankerlerin entegrasyonunu tehlikeye atar ve amonyağın bir kaza sonucu çevreye yayılma riskini artırır.

2.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

2.3.1 Enerji tüketimi

Tablo 2.6, amonyak üretimi için rapor edilmiş enerji tüketim seviyelerini göstermektedir. Enerji akışının dökümü tablo 2.5 'te gösterilmiştir.

Enerji akışı	Yüzde %
Amonyak üretimi	71.9
Geri kazandırılmamış proses ısı	10.5
Hava sıkıştırma tirbünü	7.8
Sentez gazı sıkıştırma tirbünü	5.7
Duman gazı ısısı	2.4
Sıkıştırma tirbününün soğutulması	1.8
Diğer	0.6
Toplam	100

Tablo 2.5: amonyak üretimi tesisinde enerji akışı
(1350 ton/gün, birincil dönüştürücü)
[13, Barton and Hunns, 2000]

2.3.1.1 Resimlerdeki enerji tüketimi kıyaslaması

Resimlerdeki enerji tüketimi, tasarımla ilgili herhangi bir bilgi edinilmeden kıyaslanmıştır ve bu yüzden değerlendirme kriterleri yanıltıcı olabilir. Öncelikle, amonyak tesisinin durumu rapor edilmelidir. Tesis sınırlarındaki sıvı amonyağın belirli derecelerde temin edilmesine yönelik olarak, 3 bar amonyak buharının üretilmesi 0.6 GJ/ton NH_3 tasarrufu sağlarken, $-33\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıvı olarak temin edilmesi için ekstra 0.3 GJ/ton NH_3 'e ihtiyaç duyulmaktadır. Uygun soğutucu aracın ısı derecesi büyük bir etkiye sahiptir. Soğutucu suyun ısısının 20 to 30 $^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmesi enerji tüketimini 0.7 GJ/ton NH_3 kadar artırır. Detaylı bir enerji denge listesi, buhar ve enerji için kullanılan kalorik konversiyon da dahil olmak üzere ihracatın ve ithalatın tümünün listelenmesi tesislerin eşit bir şekilde kıyaslanması için gereklidir. Buna ek olarak, enerji ihracı net enerji tüketimi açısından olumlu bir etki yaratabilir. Gaz bileşimi de önemli bir husustur. Nitrojen içeriği ayrıca etkilidir: %10 mol nitrojen yaklaşık 0.1 GJ/ton NH_3 'ün tasarruf edilmesini sağlarken %10 mol karbondioksit toplam tüketim değerine 0.2 GJ/ton NH_3 ekleyecektir. [15, Ullmanns, 2001].

Üretim işlemi	Besleme stoğu	Yakıt	Net	Açıklama	Kaynak
	GJ(LHV)/ton NH ₃				
Genel buhar dönüştürme	22 – 25	4–9			[6, German UBA, 2000] [48, EFMA, 1995] (2000'de güncellenmiştir)
			29.3		
			32 – 35		
			28.8 – 31.5		[1, EFMA, 2000]
			33.4	Enerji optimizasyonu öncesi(1350 ton/gün, 1993'de oluşturulmuştur). Şemalardaki değişikliklerin uygulanmasından sonra:tahmini 29.4 GJ/ton	[13, Barton and Hunns, 2000]
			30.6	Yenileme sonrası(1100 ton/gün, 1971'de oluşturulmuştur)	[14, Austrian Energy Agency, 1998]
			27.6 – 30.1	Yerel koşullara bağlı olarak, örn:soğutucu su temperature	[12, Uhde, 2004]
			31.5	IFFCO Aonla Unitesi 1	[26, Dipankar Das, 1998]
			31.0	Tata gübreleri, Babrala	
			32.7	Nagarjuna gübreleri	
Konvansiyonel buhar dönüştürme	22.1	7.2 – 9.0			[1, EFMA, 2000]
İleri konvansiyonel işlemler			29.2	<u>Başlıca özellikler</u> Geliştirilmiş çözeltilerle CO ₂ ayırma Amonyak reaktörünün dolaylı soğutulması Dah küçük katalizör partiküllerinin kullanılması Yakma havasının önceden ısıtılması Amonyak reaktörünün pür gazının hidrojen geri kazanımı	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Düşük birincil dönüştürme	23.4	5.4 – 7.2			[1, EFMA, 2000]
	26	6–8			[6, German UBA, 2000]

Üretim işlemi	Besleme stoğu	yakıt	Net	Açıklama	Source
	GJ(LHV)/ton NH ₃				
			28.9	<u>Başlıca özellikler</u> Geliştirilmiş çözeltilerle CO ₂ ayırma Amonyak reaktörünün dolaylı soğutulması Proses hava kompresörünü çalıştırmak için gaz tırbünününün kullanılması	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Isı değişimi ototermal dönüştürme	24.8	3.6 – 7.2			[1, EFMA, 2000]
	27.5	4–8			[6, German UBA, 2000]
			31.8 ^x	<u>Başlıca özellikler</u> Düşük ısıda kükürtsüzleştirme İzoetrmal dönüşüm reaksiyonu Co-destekli amonyak sentez gaz katalizörünün kullanılması Katı adsorbent ile CO ₂ ayırma sistemleri Proses buharının besleme gazının proses kondensatörü ile doyurma	[3, European Commission, 1997]
Kısmi oksidasyon	28.8	5.4 – 9.0	35.1 – 37.8		[1, EFMA, 2000]
	29 – 34	6 – 20			[6, German UBA, 2000]
			36		[48, EFMA, 1995] (2000'de güncelleştirilmiştir)
			39 – 42		
			38.7	<u>Başlıca özellikler</u> Kloz ünitesi Sentezin son olarak saflaştırılması için sıvı nitrojenin kısmi oksidasyondan	[3, European Commission, 1997]
^x Net enerji tüketimi seviyesi; ithal edilen elektrik ve tesis üretimine yönelik özel konversiyon faktörlerinden					
örkilenir					

Tablo 2.6: Amonyak üretimi için rapor edilmiş enerji tüketim seviyeleri

2.3.2 NO_x salınımlarıTablo 2.7 amonyak üretimi için rapor edilmiş NO_x seviyelerini göstermektedir.

Üretim işlemi	Salınım seviyeleri			Açıklama	Kaynak
	NO _x NO ₂ , kuru gaz olarak gösterilir				
	mg/Nm ³	ppmv	kg/t NH ₃		
Yakılmış birincil dönüştürücüyle buhar dönüştürme	200 – 400	98 – 195	0.6 – 1.3		[1, EFMA, 2000]
	142 – 162			SNCR ile hazırlanmış birincil dönüştürme , Düşürme etkinliği 30 – 50 %, amonyak <1 – 5 mg/Nm ³	[9, Austrian UBA, 2002]
	470			1992'den önce, ek önlemler alınmadan	DSM, Geleen (AFA-3)
	200			1992 – 2003, SNCR ile	
	150 – 160			2003, 12 dönüştürme kazanının düşük NO _x kazanlarıyla değiştirilmesi	
	280			SNCR ile elde edilen	Kemira, Tertre
Genel olarak buhar dönüştürme	200 - 400		0.6 – 1.3		[6, German UBA, 2000] ve kaynakça 20 kg
	200		0.45	Açma ya da tur boyunca tutuşan gazlardan çıkan tahmini 10 NO _x /saat	
İleri konvansiyonel işlemler	157		0.32	Amonyak sentez bölümünde pürj ve flash gazlardan ayırma Düşük NO _x ocakları	[3, European Commission, 1997]
	155		0.315	2000 ve 2004 yılına ait düşük NO _x ocak seviyeleri.	[33, VITO, 2005]
	129		0.286		

Üretim işlemi	salınım seviyeleri			açıklamalar	kaynak
	NO _x , NO ₂ kurugaz olarak gösterilir				
	mg/Nm ₃	ppmv	kg/t NH ₃		
Düşük birincil dönüştürme	90		0.27	0.3 kg/t seviyesindeki NO _x salınımlar, düşük oksijen ve yüksek CO ₂ konsantrasyonlarının bulunduğu gaz türbininden hava ^x Isıtma atık gazıyla birlikte yürütüldüğünde gerçekleşir. Büyük miktarda ısıtma havası kullanılırsa ve gaz türbini atık gazlar kullanılmazsa, the NO _x salınımı 130 mg/Nm ₃ yada 0.39 kg/ton NH ₃ aralığında olur Amonyak sentez bölümünde amonyakın pürjden ve flash gazlardan ayrılması Düşük NO _x kazanları	[3, European Commission, 1997]
Isı değişimi oto termal dönüştürme	Yakılmış birincil dönüştürmeyle kıyaslandığında 80 % daha az salınım				[1, EFMA, 2000]
	80		0.175 ^{xx}	proses havası ısıtıcı	Amonyak sentez bölümünde amonyakın pürj gazından ve flash gazdan ayrılması [3, European Commission, 1997]
	20			yardımcı kaza	
Kısmi oksidasyon	< 700			yardımcı kazan	[1, EFMA, 2000]
	560		1.04	Yardımcı kazanlar NO _x kazanlarıyla	[3, European Commission, 1997]
	185		0.41	Düşük NO _x kazanıyla kızdırma	
	200 – 450			Kızdırıcı	
	350		0.056	Kloz ünitesinden sonra Termal yakma	
	200 – 450		0.2 – 0.5	Kızdırıcı	[6, German UBA, 2000]
	700		1.3	Yardımcı kazan	
	500		0.562	Kızdırıcı	[28, Comments on D2, 2004]
	900		334	Termal sonradan yakma	

^x Proses havası ya da yakma havası önceden ısıtılmışsa kaynak belirtilmez

^{xx} Toplam, elektrik ihraç eşdeğerleri dahil

Tablo 2.7: amonyak üretimi için rapor edilmiş NO_x salınım seviyelerini göstermektedir.

2.3.3 Diğer tüketim seviyeleri

İşlem			Ünite	Açıklama	Reference
Proses buharı		0.6 – 0.7	Buhar dönüşümü	Stokiyometrik dönüşümde	[1, EFMA, 2000, 6, German UBA, 2000, 9, Austrian UBA, 2002]
		1.5	kg/kg NH ₃	5°C'de 3-8 oranında toplam tedarik	
		1.6		Agrolinz Melamin'in her bir üretim hattı	
		1.2		Toplam tedarik	
	Kısmi oksidasyon			0.85 kg N ₂ /kg NH ₃ 'e eşittir.Seviyeler düşük birincil dönüştürmeden % 50 – 100	
Proses havası	Konvansiyonel buhar dönüşümü	1.1	kg hava/kg NH ₃	Oranında daha yüksektir.	
	Kısmi oksdasyon			Hava ayırma ünitesine gönderilen hava	
		4		<u>Yalnızca proses buarı tüketimi, tüm buhar kondensatlarının geri dönüştürüldüğü</u> düşünülmektedir, dışardan gelen su ile yenilenmelidir.	
ocak besleme suyu		0.7 – 1.5	kg/kg NH ₃	Miktarlar, proses kondensatının dönüştürülüp dönüştürülmemesine bağlıdır. Küçük kayıplar ve buharın potansiyel olarak ithalatı/ihracı gerçekleştirilebilmelidir.	
				Soğutma için su/hava bir tesisten diğer tesise değişkenlik gösterebilir. Çözeltiler sızıntılar yüzünden başlıca kayıplardır. Kapasite tesisi için seviye yaklaşık 2kg/saate denk gelmektedir. Standart iyileştirme katkıları ve yeniden üretme araçları, ocak besleme suyu iyileştirme ünitelerinde kullanılır. Tüketimle ilgili resimler aynı alanda standart buhar ocağı tesisinden farklı değildir.	
Çözeltiler	CO ₂ ayırma	0.02 – 0.04	kg/ton NH ₃		
Katkılar					
Katalizör değişimi	Hidro kükürtsüzleştirme	1	m ³ /yıl	ortalama dolun hacmine dayanan tahmini tüketim ve gaz temelli konvansiyonel dönüşüm tesisleri için tavsiye edilmiş işletme sürelerinin resimleri. Kullanım1500ton/gün kapasitesine atıfta bulunmaktadır. Mevcut ve yeni tesislerde gerçek kullanım farklılık gösterebilir	
	Sülfür ayırma	5			
	Birincil dönüşüm	5			
	İkincil dönüşüm	4			
	Yüksek ısı dönüşüm	10			
	Düşük ısı dönüşüm	20			
	metanlaşma	2			
	sentez	10			

Tablo 2.8: Amonyak üretimi için rapor edilen diğer tüketim seviyeleri

2.3.4 Diğer salınım seviyeleri

Tablo 2.9 amonyak üretimi için diğer salınım seviyelerini gösterir.

Parametre	İşlem	Salınım seviyesi			Açıklama	Kaynak
		mg/Nm ³	kg/t NH ₃	ppmv		
CH ₄	CO ₂ desorpsiyonundan	10			Seleksol işlemi	[9, Austrian UBA, 2002]
CH ₄		72			Benfield prosesi	
CO		125				
CO		0.4			Seleksol işlemi	
SO ₂	Birincil dönüştürmeden	<0.1			Doğalgazda, <0.5 mg/Nm ₃ Sülfür seviyeleri. Doğalgazdaki daha yüksek sülfür seviyeleri ile daha yüksek seviyede SO ₂ beklenmektedir.	
SO ₂	Gaz temelli konvansiyonel birincil buhar dönüştürücü	0.1 – 2	<0.01		Yakıtta bağlı olarak, kütle dengesiyle hesaplanabilir	[1, EFMA, 2000]
CO		<10	<0.03			
CO ₂			500		%8'i duman gazında	
CO	Kısmi oksidasyon			30		
Dust		<50				
H ₂ S				0.3		
Methanol				<100		
CO	Kısmi oksidasyon, kızgınlaştırıcı	95	0.105	100		Yara, Brunsbüttel [28, Comments on D2, 2004]
Methanol		876	1.526			
H ₂ S		0.1				
SO ₂		7				

Parametre	İşlem	Salınım seviyesi			Açıklama	Kaynakça
		mg/Nm³	kg/t NH₃	ppmv		
Metanol	Kısmi oksidasyon,CO₂ ayırma			600		
SO₂	Kısmi oksidasyon, termal yakma sonrası	4500	1.676			
CO	Kısmi oksidasyon, termal yakma sonrası	100	0.034			
BOD	Kısmi oksidasyon, proses kondensatı				80 mg/l, iyileştirme tesisinin girişi	
Partiküller	Kısmi oksidasyon, kızdırıcı	10				
Metanol		140				
H ₂S		0.5				
CO	Kısmi oksidasyon, kızdırıcı	7	0.016			
Metanol		94	0.210			
H ₂S		0.3	0.001			
CO	Kısmi oksidasyon, yardımcı kazan	8	0.016		Düşük NOₓ ocakları	
Partiküller		4.3	0.008			
Hidrokarbonlar		9	0.017			
SO₂		1060	1.98			
SO₂	Kısmi oksidasyon, Klok ünitesi				yakıttaki %2 oranında S-içeriği	
SO₂	Kısmi oksidasyon, Klok ünitesinden sonra termal oksitleyen	1340	2.18			
CO		5	0.001			
Partiküller		4	0.008			
Hidrokarbonlar		9	0.001			
NH₃	Kısmi oksidasyon, suya salınım		0.130			
Partiküller	Birincil dönüştürücü	5				

Parametre	İşlem	Salınım seviyesi			Açıklama	Kaynakça
		mg/Nm ³	kg/t NH ₃	ppmv		
NH ₃	Pürj gaz yıkamadan sonra amonyak sentez,	75	0.040			
	Uçan salınımlar				1 ton NH ₃ /yıl	
	İleri konvansiyonel işlemler, suya salınım		0.028		Proses kondensatların sınırlanması ve ocak besleme suyuna geri dönüştürülmesi	[3, European Commission, 1997]
	Düşük birincil dönüştürme, suya salınım				Göz ardı edilebilir	
	Isı değişimi oto termal dönüştürme, suya salınım		0.080		Proses buharını, proses kondensörleri ile birlikte besleme gazı doyurma ile tedarik	
	Sıyırma ünitesinin kurulmasından önce suya salınım		0.7		25 m ³ /saat	[9, Austrian UBA, 2002]
			0.8		49 m ³ /saat	
	Birincil dönüştürücüde NH ₃ in SNCR'den sınırlanması	1.1 – 5.1			Yılda 4	
	Amonyak sentezden pürj gazı				18 kg NH ₃ /yıl	[6, German UBA, 2000]
	Amonyak sentez, havaya salınım		0.014			
			0.011			
			0.032			
CO			0.006			
Hidrokarbonlar			0.009			
Atık	Genel		0.2		Katalizörler ve moleküler elekler	[3, European Commission, 1997]
			0.07		Harcanan katalizörler, 13 ton/yıl	[9, Austrian UBA, 2002]
			0.09		Harcanan katalizörler, 31 ton/yıl	

Tablo 2.9: Amonyak üretimi için rapor edilen diğer salınım seviyeleri

2.4 BAT'ın belirlenmesi için teknikler

Konvansiyonel buhar dönüştürücü Bölüm 2.2.3.'de gösterilmiştir.
Kısmi oksidasyon Bölüm 2.2.4.'de gösterilmiştir.

2.4.1 İleri konvansiyonel işlemler

Tanım

Konvansiyonel buhar dönüştürme için farklı işlem adımları; kütle ve enereji akışına göre entegre edilir. Gelişme süresince, enerji tüketimindeki ciddi düşüş, işlemdeki mevcut bileşenlerin geliştirilmesiyle sağlanır. Günümüzdeki malzeme ve makinalar büyük ölçüde termodinamik verimlilik ve güvenilirlik sağlayabilir. %93'ü aşan çevrim için uygunluk bu tesislerde az bulunmaktadır. İleri konvansiyonel işlem tesisleri aşağıdaki maddelerle nitelenmiştir:

- ☐ 40 bara kadar ulaşabilen yüksek basıncın kullanılmasıyla yüksek randımanlı birincil dönüştürücü
- ☐ düşük NO_x ocaklarıyla donatılmış
- ☐ ikincil dönüştürmede stokyometrik hava (stokyometrik H/N oranı)
- ☐ düşük enerji CO_2 ayırma sistemi

Yüklenici mühendislerin önerdiği değerler arasındaki farklılıklar, uyguladıkları optimize düzenlemelerden ve iyi geliştirilmiş farklı malzeme tasarımlarından kaynaklanmaktadır. Uygulanan tekniklerin bir kısmı:

- ☐ İnşaat için metalurjik standartlara yönelik birim limitleri doğrultusunda karışım besleme ve proses hava ısı artırımı. Bu da, sentez gazının sıkıştırılması için gerekli enerjinin tasarruf edilmesini sağlayan dönüştürücü işletme basıncında artışa ve düşük dönüştürücü yakmaya neden olur.
- ☐ Kızdırma buharını yükseltmek için ikincil dönüştürücüden sonra geri kazanılmış ısının kullanılması
- ☐ Karbon oranına daha düşük buhar sağlamak için iyi tasarlanmış yüksek derece dönüşüm reaksiyonunun tasarımı
- ☐ Daha yüksek dönüşümler için küçük çaplı katalizörleri kullanan amonyak dönüştürücülerin kullanılması
- ☐ Amonyak tesisinden reaksiyon ısı enerjisinin verimli bir şekilde geri kazanılması. Bu da ısının amonyak sentez çemberinden çıkarılıp yüksek verimlilikte amonyak kondensatının ve soğutma sisteminin uygulanmasıyla yüksek basınç buharını artırmak için kullanılmasıyla gerçekleşir.

Konvansiyonel işlemin büyük çapta NO_x birincil dönüştürücüde ateşleme koşullarına bağlıdır. Düşük No_x ocak tekniklerinin kullanılması seviyeyi düşürür ancak yüksek düzeyde No_x salınımları devam eder.

Elde edilebilir çevresel faydalar

Konvansiyonel işlemlerle karşılaştırıldığında, aşağıda belirtilen faydalar sağlanabilir:

- ☐ Düşük dönüştürücü ateşleme, daha az NO_x salınımları
- ☐ Enerji tasarrufu

Elde edilebilir salınım ve tüketim seviyeleri için bkz:

- ☐ Tablo 2.6 (enerji tüketimi)
- ☐ Tablo 2.7 (NO_x salınımları)
- ☐ Tablo 2.8 ve Tablo 2.9 (diğer seviyeler)

Çapraz medya etkileri

□ yüksek NO_x salınımları.

İşletimsel veri

Tanıma bakınız

Uygulanabilirlik

Yeni ve mevcut tesislerde uygulanabilir. Mevcut tesislerde uygulanabilirlik özel durumların değerlendirilmesini gerektirir.

Finansman

Maliyet kazanç hesaplanır.

Uygulama için itici güç

Tesis optimizasyonu ve maliyet kazancı

Örnek tesisler için Kaynakça

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.2 Düşük birincil dönüştürme ve artırılmış proses havası ile yapılan işlemler

Tanım

Bazı işlemler, birincil dönüştürücüdeki düşük verimlilik yüzünden düşük birincil dönüştürme için tasarlanmıştır. Düşük birincil dönüştürme düşük verimlilik sebebiyle bazı görevlerini ikincil dönüştürücüye devreder. Tablo 2.10 konvasiyonel işlemlerle kıyaslamalı olarak değişikliklerin özellikleri yansıtılmıştır.

İşlem basamağı	Tanım
Birincil dönüştürücüde Düşük ateşleme	Bu tabloda, bazı birincil dönüştürücü fonksiyonlarının ikincil dönüştürücüye nakledilmesi gerçekleşen birincil dönüştürme seviyelerini düşürür. Bunun sonucunda daha az tutuşma ve daha düşük No_x seviyeleri gözlemlenmektedir. Birincil dönüştürücüde ısı tedarigi azdır ve işlem çıkış ısısı ise $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülmüştür. Tutuşma verimliliği artırılmış, birincil dönüştürücünün boyutu küçültülmüş ve masrafları azaltılmıştır. Daha mutedil işletme şartları katalizör tüplerinin ve çıkış başlığının ömrünü artırır. Dönüştürmenin kapsamı daha düşük ısı tedarigi ve düşük ısıya göre daraltılır. Konvasiyonel konseptle karşılaştırıldığında buhar karbon oranına düşer.
İkincil dönüştürücüye Artırılmış proses hava desteği	Birincil dönüştürücüde ısı tedariginin azaltılması, artırılmış iç tutuşmanın aynı oranda toplam dönüştürmenin gerçekleştirilmesi için gerekli olduğu anlamına gelir. Bu tür işlemlerde yüksek metan kayışları kabul edilebilir çünkü metanın büyük bir kısmı kriyojenik saflaştırma basamağı ile ortadan kaldırılır. Proses havasına duyulan gereksinim konvasiyonel işlemde daha fazla olarak %50'den fazla olabilir. Bu da artırılmış sıkıştırma kapasitesi ve enerji tüketimi anlamına gelmektedir. Proses havası sıkıştırıcı birincil dönüştürücüde yakma gazı olarak kullanılan türbindeki artık gazla birlikte gaz tırbünü tarafından çalıştırılır. Gaz tırbünü kullanıldığında ihraç edilebilecek ekstra buhar elde edilebilmektedir.
dönüşüm reaksiyonu CO_2 ayırma ve metanlaşma	Bu aşamalar konvasiyonel işlemlerde farklı değildir. (bkz. Tablo 2.6.)
kriyojenik son saflaştırma	Saflaştırma işleminde aşırı nitrojen, artık metanın büyük bir kısmı ve bir miktar argon $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yoğunlaşma işlemiyle sentez gazından ayrılır. Ayrılan metan ve nitrojen karışımı birincil dönüştürücüde yakıt olarak kullanılır. Saflaştırılan sentez gazı küçük miktarda argon, helyum ve metan haricinde kirlenmelerden arındırılmış olur. Konvasiyonel işlemle karşılaştırıldığında yüksek derecede saflık büyük miktarda pürj gaz buharının amonyak sentez çemberine girmesini engeller. Yoğunlaştırılmış amonyaktan çıkan flash gazı hala çemberde az miktarda da olsa bulunan argonun kalmasını engeller. Soğutucu enerji turbo genleştiricilerde ana gaz buharının ve metan içerikli atık gaz fraksiyonlarının genleştirilmesiyle sağlanır.
amonyak sentez	İlave sentez gazından kaynaklanan tüm kirlenmelerin ayrılması yalnızca metanlaşma aracılığıyla konvasiyonel saflaştırma ile karşılaştırıldığında önemli bir gelişmedir. Bunun yanı sıra paso paşına yüksek konversiyon ve düşürülmüş pürj akışı, daha etkin bir amonyak sentez çemberi sağlar.

Tablo 2.10: Düşük birincil dönüştürme ile yapılan işlemlerin özellikleri

Elde edilebilir çevresel faydalar

Başlıca gelişmeler

- ☐ Daha düşük NO_x formasyonu
- ☐ Enerji tüketiminin düşürülmesi
- ☐ Birincil dönüştürmede artırılmış ateşleme verimliliği
- ☐ Katalizör tüplerinin be çıkış başlıklarının uzun ömürlü olması
- ☐ Paso başına yüksek konversiyon ve daha etkin amonyak sentez çemberinde düşük pürj akışı

Elde edilebilir salınım ve tüketim seviyeleri için bkz:

- ☐ Tablo 2.6 (enerji tüketimi)
- ☐ Tablo 2.7 NO_x (salınımları)
- ☐ Tablo 2.8 ve Tablo 2.9 (diğer işlemler için)

Çapraz medya etkileri

- ☐ Ekstra proses havası gereksinimleri için artırılmış enerji tüketimi

İşletimsel veri

Tanıma bakınız

Uygulanabilirlik

Yeni tesisler için uygulanabilir.

Finansman

Maliyet kazancı hesaplanabilir

Uygulama için itici güç

Tesis optimizasyonu ve maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.3 Isı değişimi ototermal dönüştürme

Tanım

Termodinamik açıdan düşünüldüğünde, yüksek seviyede ikincil dönüştürme ısısının ve ikincil dönüştürücü çıkış gazının 1000 °C’de buharı artırmak için kullanılması gereksiz olarak görülmektedir. Yeni geliştirilmiş birincil dönüştürücüde(gazın ısıtıldığı dönüştürücü, ısısının değiştirildiği dönüştürücü) ikincil dönüştürücünün ısı içeriği kullanılarak bu ısısının kendini işletebilmesi için geri dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Böylece tutuşturulmuş dönüştürücü haznesine gerek kalmaz. Ek hava ya da oksijenle zenginleştirilmiş hava bu ototermal tasarımda ısı dengesine ulaşmak için ikinci dönüştürücüde gereklidir.

Reform reaksiyonu için ısı, ikincil dönüştürücüden çıkan sıcak proses gazı tarafından dönüştürücü tüplere aktarılır. Isı değişimi birincil dönüştürücüde, aşırı hava bu iki basamak arasında ısı dengesini sağlamak amacıyla ikincil dönüştürücüye gönderilir. Bu da nitrojenin stikiyometrik miktarının gaz içinde bulunmasına neden olur. Bu teknik için, yüksek derecede ve düşük derecede dönüşüm reaksiyonu tek izotermal orta derece dönüşüm reaksiyonu ile değiştirilir. Bu gerçekleştirilirken, proses gazının buharla doyurulması ve proses kondensatlarının geri dönüştürülmesi için dönüşüm reaksiyonundan ısı kullanılır. “Basınçlı döner absorpsiyon sistemleri”(PSA) saflaştırılmış sentez gazının üretimi için karbon dioksitin, artık karbonmonoksidin ve metanın ayrılması için kullanılır. Kriyojenik saflaştırma sistemi, ek nitrojenin kaldırılması için işleme dahil edilebilir. Daha düşük sentez basıncıyla sonuçlanan geliştirilmiş konverterleri kullanan değiştirilmiş sentez konverterleri bu işlemi kolaylaştırır.

Isı değişimi birincil dönüştürücü konseptinin diğer yapıları üst bölümlerle karşılaştırıldığında dönüşüm reaksiyonu, sentez gaz arındırma ve amonyak sentez içi alternatif aşamaları kullanır. Bu alternatiflerden birinde, aşırı hava yerine zenginleştirilmiş havayı kullanan(%30 O₂)ikincil(ototermal)dönüştürücüye gönderilen artık miktarı ile besleyicilerin üçte biri değişim dönüştürücüsünden geçer. Amonyak sentezi yeni rutenyum bazlı katalizörleri kullanır.

Elde edilmiş çevresel faydalar

- ☐ Birincil dönüştürücüden çıkan duman gazlarının ortadan kaldırılmasıyla havaya karışan salınımların azaltılması NO_x salınımları konsansiyonel buhar dönüştürme ile karşılaştırıldığında tesisteki yardımcı yakmanın çapıan
- ☐ bağlı olarak %50 oranından ya da daha fazla azaltılabilir.

Elde edilebilir salınım ve tüketim seviyeleri için:

- ☐ Tablo 2.6 (enerji tüketimi)
- ☐ Tablo 2.7 NO_x (salınımları)
- ☐ Tablo 2.8 ve Tablo 2.9 (diğer seviyeler).

Çapraz medya etkileri

- ☐ Mekanik aracın çalıştırılması içim ihraç edilmesi gereken enerji
- ☐ Diğer buhar dönüşüm konseptleriyle kıyaslandığında daha yüksek toplam enerji tüketimi

İşletimsel veriler

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yeni tesisler için uygulanabilir

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır

Uygulama için itici güç

Bu tesisin konsepti hemen açılacak bir tesisin üretilmesini sağlar.

Kaynakça ve örnek tesisler

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997],
Günlük 350-1070ton arasında kapasiteye sahip yedi tesis inşa edilmiş ve işletilmeye başlanmıştır.

2.4.4 Yenileme: kapasite ve enerji verimliliğinin artırımı

Tanım

20 yıllık düşük birincil dönüştürme amonyak tesisinin yenilenmesi (1100 ton/gün) birincil dönüştürme haznesi/gaz türbininin kombinasyonunun verimliliğini artırmak amacıyla. Bunu yaparken, hazneye giden karışık besleme aşırı derecede ısıtılır ve haznenin oksijen gereksinimlerine karşılık verebilmek için işletme koşullarının adapte edilebileceği etkili bir gaz türbünü kurulur. Tablo 2.11 alınan önlemlerin listesini içerir.

Önlem	Tanım
Hidrokarbonun/buhar beslemenin önceden ısıtılması	Yakıt gazı üretimini azaltmak için, katalizör tüplerine ulaşmadan önce hidrokarbon/buharın ön ısıtma ile ısıtılarak radyant kısmının yükünün azaltılması. Bu işlem, haznenin konveksiyon bölümünde yüksek alaşım karışımı besleme ön ısıtıcı bobinin kurulması ile gerçekleştirilir. Bu yolla radyant ısı, konveksiyon kısmında uygun ısı dereceleriyle sağlanır.
Yeni gaz türbini	Yakıt gazı tasarrufu sağlamak için ikinci yol ise ikinci üretim gaz türbininin kurulmasıdır. Bu makinadan çıkan artık gazlardaki oksijen oranı birincil dönüştürücü haznesinin oksijen gereksinimlerini karşılar. Bu yolla haznenin radyant kutusundaki akış en aza indirilir ve daha az yakıt gazı tüketilerek yanma kutusunda gerekli yüksek dereceleri sağlar.
Ocak tadilatı	Düşük oksijen katkısına bağlı olarak hazne ocakları; gaz türbini artıklarının ocaklar üzerinde eşit bir şekilde dağılması için bazı değişikliklerden geçmelidir. Bu, hazne yakıtının tam olarak yakılmasını ve yanma kutusunda ısının yayılmasını sağlamak için önemlidir. Tüplerin yerel olarak kızdırılmasının tüplerin erken arıza yapmasına neden olduğu için bu son kısım katalizör tüplerinin ömrü açısından oldukça önemlidir. Yenilemeden sonra yeni gaz türbininin enerjisi proses havası kompresörünü çalıştırmak için yeterlidir, böylece yardımcı buhar türbinine gerek kalmayacaktır ve ortaan kaldırılacaktır. Gaz türbini artık gazları yaklaşık 520 °C'ye yakma için yeterli oksijen sağlama amacıyla radyant kısmı aracılığıyla gönderilir.
Konveksiyon bobinlerinin tekrar düzenlenmesi ve ek zemin oluşturma	Düşük yakma işlevi ve toplam ısının büyük bir bölümünün dönüştürme işleminde (sabit besleyici ön ısıtma bobini+radyant tüpler) absorbe edilmesi dolayısıyla geri kalan konveksiyon kısmı için daha düşük ısı yüklemeleri yeterli olur Bu sebeple ısı geri kazanım bölümünde tüm konveksiyon bobinleri, yenilenmiş işlem gereksinimlerinden dolayı kontrol edilir ve gerekli görüldüğü yerde ek zemin eklenir. Önerilen hazne yenilemenin bir parçası olan konveksiyon bobininin yeniden düzenlenmesi farklı bir amaca hizmet etmektedir :ısı muhafazası baca kayıplarının düşürülmesiyle optimize edilir.
Bakım	Verimlilik artışının %50'si kapanış sızıntısı gibi tesisin doğal konumunun yeniden inşa edilmesiyle sağlanır.

Tablo 2.11: 20 yıllık eski bir tesisin yenilenmesi için uygulanan önlemler

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Azaltılmış NO_x salınımları <200 mg/Nm₃ (düşük oksijen sülfüre bağlı olarak)
- ☐ 36.0'dan 31.1 GJ/tona kadar enerji tüketiminin azaltılması(yenileme öncesi ve sonrası) (yakıt+besleme)
- ☐ Yenilemeden sonra net enerji tüketimi: 30.6 GJ/ton

Çapraz meyda etkileri

Etki beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir veri bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu, mevcut buhar dönüştürme tesislerinde uygulanabilir bir metottur.

Finansman

Toplam yatırım: EUR 5700000

Beklenen geri ödeme süresi bir yıldan azdır.

Uygulama için itici güç

Çevresel faydalar ve maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[14, Austrian Energy Agency, 1998], [74, Verstele and Crowley, 1997], Yara ammonia unit C, Sluiskil

2.4.5 Dönüştürme öncesi

Tanım

Ön-dönüştürücü birincil dönüştürmeden önce uygun buhar tasarruf projesi ile birlikte kurularak enerji tüketimini NO_x salınımlarını düşürür. Ön-dönüştürme birincil dönüştürücüden önce ısı geçirmez bir şekilde işletilen katalizör yatağında gerçekleşir. Soğutulan gaz, birincil dönüştürmeye geçmeden önce tekrar ısıtılmalıdır. Daha az miktarda yakma (daha az NO_x salınımları) gerektiğinden birincil dönüştürme işlemi, daha az S/C oranları (enerji tasarrufu) sağlayarak azaltılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ % 5 – 10 % arasında ısı yükü azaltımı (daha az enerji tüketimi)
- ☐ Havaya daha az salınım karışması

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu, yeni ve mevcut convansiyonel buhar dönüştürme tesislerinde ve düşük birincil dönüştürme tesislerinde uygulanabilir entegre bir tekniktir.

Finansman

NO_x 'nin azaltılmasına ilişkin birleşik gelişmeler ve ek buharın bitişik kaynaktan kullanılması tasarruf sağlar.

Uygulama için itici güç

Buhar tasarrufunun yakıt gaz tasarrufuna dönüştürülmesi,

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997], [73, Riezebos, 2000]

2.4.6 Enerji bütçeleri

Tanım

Enerji bütçesinin amacı, büyük ve kompleks işlemlere yönelik tesislerin enerji tüketimini belirlemek ve enerji verimliliğini artırmak için fırsatların yaratılmasıdır. Detaylı bir enerji bütçesinin uygulanması için uzun zaman ve ciddi çabalar gerekmektedir. Bu yüzden belirlenmiş aşamaları izleyerek hareket etmek makuldür. Bu aşamalar az masrafla gelişmeler sağlamak ve potansiyel tasarrufların belirlenmesine bağlı olan detaylı çalışmaların yapılması için alınacak kararların genelini oluşturmaktır. Enerji bütçesi için aşamalı yaklaşım aşağıda belirtilen basamaklardan geçer:

Adım 1 – ön kıyaslama

Bu adım, enerji tüketimini düzenlemek için mevcut potansiyelin hızlı bir şekilde değerlendirilmesini kapsar. Bu adımda, tesis performansı, değişim tarihi ve marjinal faydası ile ilgili temel sorulara cevap verilmektedir. Sanayi standartlarıyla yapılan kıyaslama, ünitenin enerji tüketiminin düzenlenmesi için geniş bir kapsam oluşturur.

Adım 2 – keşifsel bütçe

Bu adım, tesis için ısı ve malzeme dengesinin belirlenmesi dahil olmak üzere tesis işletimine yönelik daha kapsamlı bir değerlendirmeyi içerir. Bu bütçe tesis performansında kısa sürede gelişmelere yardımcı olacak bir takım adımları ortaya koyar. Ayrıca üzerinde daha detaylı olarak çalışılması gereken diğer alanların da belirlenmesini kapsar.

Adım 3 – detaylı enerji bütçesi

Enerji bütçesi belirlemede üçüncü adım tesis işletiminin ve gelişmenin kapsamının daha detaylı olarak değerlendirilmesini kapsar.

Detaylı enerji bütçesi:

- ☐ Veri toplamayı
- ☐ Temel durum modelini
- ☐ Tesis için müzakereleri
- ☐ İlgili değişikliklerin değerlendirilmesi ve geliştirilmesini
- ☐ Gözden geçirme ve rapor haline getirmeyi kapsar

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Geliştirme stratejileri için dayanak sağlar.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir

[18, J. Pach, 2004]: Enerji verimliliğine ilişkin rutin bir değerlendirme

- ☐ Enerji tüketiminin günlük ya da haftalık olarak hesaplanmasını
- ☐ Amonyak üretimi hesaplarının onbeş günde ya da ayda bir gözden geçirilmesini
- ☐ Olağan dışı kayıpları belirlemek için başlıca ünite işlemlerinin denetlenmesini
- ☐ Buhar mevcudiyetinin ve talebinin düzenli olarak gözden geçirilmesini
- ☐ Onarım ve yalıtım bakımını
- ☐ Geliştirilmiş enerji verimliliği için uygun fırsatların belirlenmesini kapsar.

Örnek tesis tarafından günlük enerji kontrol listesi aşağıdaki gibidir:

Amonyak tesisi enerji kontrol listesi				
		Üretim tarihi:		
Tanım	Ünite	Standart	Gerçek	Açıklama
Dönüştürme kısmı				
Aşırı oksijen (O ₂ AT11)	%	0.8 – 1.2		
Ocak alevi durumu		Düz, dumansız		
CO ₂ ayırma sistemi/metanlaşma				
Gerekli buhar/mevcut buhar	Ton/saat			
Zayıf çözelti akışı gerekir/mevcut olan	m ³ /saat			
Buhar sistemi				
Her laboratuvarıda SiO ₂ blöf	ppm			
KS havalandırma durumu (görsel)		buhar yok		
O ₂ PV302	%	0		
KS/HS indirme	%	<1		
Proses gaz havalandırma				
Alev durumu(görsel)		Alev yok		
Spesifik enerji				
Spesifik enerji (besleme)	GJ/ton	24.33		
Spesifik enerji (yakıt)		6.53		
Spesifik enerji (besleme+ yakıt)		30.86		
Spesifik enerji		32.38		
Kontrol eden:		Gözden geçiren:		

Tablo 2.12: Amonyak tesisi için günlük enerji kontrol listesi

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Çevresel faydalar ve maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[13, Barton and Hunns, 2000, 18, J. Pach, 2004, 71, Maxwell and Wallace, 1993]

2.4.7 İleri düzey proses kontrolü

Tanım

İler düzey proses kontrolü (APC) sistemi 2004 yılında amonyak tesisinde başarıyla uygulanmıştır. APC model tabanlı ya da tahmini model sistemidir. Uygulama işlem üzerinde olumsuz etkilere neden olmaz ve tesisin kapatılmasına yol açmaz. Örnek tesiste APC ile üretim rekor seviyede istikrarlıdır.

APC, güçlü ve hiyerarşik optimizasyon sağlar. Hiyerarşik, optimizasyon problemlerine dair farklı sınıflar anlamına gelir. Sınıflardan biri çözüldüğünde ve özgürlük sağlandığında ikinci sınıftaki problemler de çözülecektir. Bu özellik sayesinde APC tesis güvenliğinin kalitenin önüne geçtiği ya da kalitenin enerji tasarrufu üzerinde üstünlük saladığı durumlarda kontrol stratejilerini destekler. Güçlü, optimizasyon sorunları arasından bir değişkenin diğerlerinden daha önemli olması anlamına gelir. (çünkü daha fazla masrafa sebep olmaktadır)

Elde edilen çevresel faydalar

Kaynak tesiste üretim kapasitesinin ve/veya enerji tüketiminin faydaları oldukça önemlidir

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Aynı APC'nin 2005 yılında D sınıfı amonyak ünitesi için başlatılacak aynı APC'nin uygulanması beklenmektedir ve birden fazla ünite için de tasarlanmaktadır.

Finansman

Önemli maliyet kazancı. Örnek tesiste, geri ödeme tesisin kontrol ve işletme stratejilerinin kontrol gözden geçirildiği projenin ilk fazı süresince başlatılmıştır.

Uygulama için itici güç

Örnek tesiste maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[19, IPCOS, 2004], Yara ammonia unit E, Sluiskil

2.4.8 Proses havası kompresörünün çalıştırılması için gaz türbini

Tanım

Proses havası kompresörünü çalıştırmak için yoğunlaştırma buhar türbini kullanılırken, buhar içinde bulunan enerjinin yarısından fazlası soğutucu araca nakledilir ve kaybolur. Buna alternatif olarak proses havası kompresörünü çalıştırmak ve birincil dönüştürücüde önceden ısıtılmış yakma havası olarak kullanılması için yeterli oksijen barındıran sıcak artık gazlarının kullanılması amacıyla gaz türbini kurulur. Bu teknik kullanılarak %90 oranında çalıştırma ve ön ısıtma işlemlerinde verimlilik sağlanır. Yakma havasının önceden ısıtılması dönüştürücünün tutuşturulması için gerekli yakıttan tasarruf edilmesini sağlar ancak yüksek alev dereceleri No_x oluşumunu artırır.

Elde edilen çevresel etkiler

- ☐ Büyük miktarda enerji tasarrufu

Çapraz medya etkileri

- ☐ NO_x salınımlarında muhtemel artış

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi yoktur.

Uygulanabilirlik

Bu, yeni buhar ödnüştürme tesislerinde uygulanabilen bir tekniktir ve düşük birincil dönüştürme tesislerinde uygulanır.

Finansman

Herhangi bir bilgi yoktur.

Uygulama için itici güç

Tasarruf

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.9 Kombine Klor ünitesi ve artık gaz iyileştirme

Tanım

Klor tesisinde , H_2S nin bir kısmı SO_2 de yakılır, sonrasında ise gaz fazından çıkan yoğunlaştırılmış sülfürün elde edilebilmesi için kalan H_2S ile katalizörde tepkimeye girer. H_2S içeren buharlardan sülfür geri kazanımı için farklı konseptlerde Klor işlemleri geliştirilmiştir. Daha fazla sülfür geri kazanımı için daha sonraki artık gaz iyileştirilme işlemi gerçekleştirilmelidir.

Daha detaylı bilgi için bkz. [8,European Commission, 2002].

Elde edilen çevresel faydalar

- Klor üniteleri ve daha sonraki artık gaz iyileştirmelerinin kombinasyonuna bağlı olarak %98.66- 99.99 oranında sülfür geri kazanımı [8, European Commission, 2002].

Çapraz medya etkileri

Bkz [8, European Commission, 2002].

İşletimsel veri

Bkz. [8, European Commission, 2002].

Uygulanabilirlik

Bu teknik yeni ve mevcut olan kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilir.

Finansman

Bkz. [8, European Commission, 2002].

Uygulama için itici güç

Bkz. [8, European Commission, 2002].

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997, 8, European Commission, 2002]

2.4.10 Birincil dönüştürmede SNCR

Tanım

Seçkili tezgensiz indirgeme (SNCR) işleminde duman gazında oluşan nitrojen oksitlerin indirgenmesi için ikincil önlemdir. SNCR ünitesi içinde katkının enjekte edilmesi, nitrojen oksitlerin nitrojende tepkimeye girmesi ve su yer almaktadır. Katalizörler olmadan 85- 1100 °C ısıda işletilmektedir. Amonyak tesislerinde indirgeyici araç olarak amonyak kullanılır.

Isı penceresi oldukça önemlidir. Amonyak oksitleme işlemine tabi tutulur ve NO_x üretilir, bunun haricinde konversiyon oranı düşüktür ve dönüştürülmeyen amonyak havaya salınır. Buna ek olarak, yüklemdeki değişikliklerle konveksiyon bölümündeki ısı modelleri de değişir. Amonyak enjeksiyonu ile gerekli ısı penceresi elde etmek için birden fazla enjeksiyon seviyesi gerekmektedir.

Nitrojen oksitlerin, amonyakın/ürenin ve nitrojenin suyla tepkimeye girmesi amonyakın nitrojen oksite bağlı olmasına bağlı olmakla birlikte gerekli ısı aralığında dereceye ve tutulma süresine de bağlıdır. Daha önce de bahsedildiği gibi, amonyak ve amonyum hidroksit için ısı penceresi 850 ile 1000 °C arasında olurken, gerekli ortalama ısı ise 870 °C'dir. Kıyaslama yapılırsa üre kullanılırken ısı aralığı daha geniş olmaktadır (800 to 1100 °C), ortalama derece ise 1000 °C'dir.

Gerekli ısı penceresindeki tutulma süresi 0.2 – 0.5 saniyedir. Bir kez daha, NH₃ ün NO_x e molar oranına ilişkin optimizasyon gereklidir. NO_x indirgeme oranı, artırılan oranla mümkündür. Aynı zamanda, amonyak slip yükseldiğinde, daha sonraki ünitelerdeki kirliliğinin artmasına neden olur. (ısı değiştiriciler, duman gazı boruları) Bu iki zıt etkiyi kırmak için, NH₃ nin NO_x ye oranı 1.5 ile 2.5 arasında olmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Genel olarak, SNCR ile %40 – 70 oranında indirgeme gerçekleştirilebilir. [11, European Commission, 2003].

Birincil dönüştürücüde SNCR ile donatılan Avusturya amonyak tesisleri %30-50 arasında NO_x indirgeme oranı ve 140 – 160 mg/Nm³ salınım oranına sahiptir. Amonyak slip sınırı ise 10 mg/Nm³ dir. [9, Austrian UBA, 2002].

Amonyak slip 1 – 5 mg/Nm³ dir. [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Çapraz medya etkileri

SNCR uygulamaları ile ilgili en büyük sorunlar, yakma odası içerisinde katkılarının düzensiz bir şekilde dağılmasıdır. Bu sebeple, dağıtım sisteminin optimizasyon oldukça önemlidir. Özet dağıtım sistemleri amonyakın ve duman gazlarının düzenli bir şekilde dağıtılması için kullanılır.

Yüksek derecede indirgemenin gerçekleşmesi ve düşük seviyede NH₃ elde etmek için katkılar ve duman gazındaki NO_x yeterli derecede karıştırılmalıdır

- ☐ N₂O formasyonu için potansiyel
- ☐ NH₃ tüketimi

İşletimsel veri

Bkz. tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak, SNCR yeni ve mevcut tesislerde uygulanabilir. SNCR, mevcut tesisler için etkili bir indirgeme önlemi olarak da düşünülebilir. Mevcut tesislerde uygulanabildiği için SCNR birincil dönüştürücünün düzenlenmesi için bir seçenek olabilir.

Düzenleme Kellogg hazneleri için uygun olabilir ancak Wheeler hazneleri için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Bazı hazneler doğru ısı/tutulma süresini ayarlayamayabilirler. [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Finansman

İndirgeyici araç tesiste mevcuttur ve malzeme masrafları ve işletme masrafları diğer yakma tesislerine kıyasla daha düşüktür. Amonyak tesislerinde ek depolama ünitesi için malzemeye gerek duyulmamaktadır.

Uygulama için itici güç

İndirgenmişNO_x salınımları

Kaynakça ve örnek tesisler

- ☐ 1998 ve 2000 yılları arasında Agrolinz Melamin amonyak üretim hatları SNCR ile donatılmıştır.
- ☐ DSM, Geleen
- ☐ Kemira, Tertre.

[9, Austrian UBA, 2002, 10, European Commission, 2005, 11, European Commission, 2003]

2.4.11 Geliştirilmiş CO₂ giderme sistemleri

Tanım

Gazlaştırma işleminde ve dönüşüm reaksiyonunda oluşturulan CO₂ normalde bir çözelti yardımıyla temizlenerek giderilir. İşlemler sırasında çözeltinin sirkülasyonu için mekanik enerji gerekirken, bir çok durumda çözeltiyi üretmek için ısı gerekmektedir. Bu yolla üre üretimi gibi diğer işlemlerde kullanılabilecekken havalandırılan safa yakın CO₂ geri kazanılır. Geliştirilmiş çözeltiler kullanılarak uygulanan CO₂ giderme sistemleri, diğer sistemlerden daha az enerji harcamaktadır. CO₂ giderme sisteminin enerji tüketimi amonyak tesisinde kullanış biçimine bağlıdır, sentez gazı saflığından ve CO₂ geri dönüşümünden etkilenir.

“Sıcak potasyum karbonat CO₂” giderme sistemlerinin enerji tüketimini düzenlemek için daha uygun ve basit bir teknik de özel katalizörlerin yerleştirilmesidir.

Elde edilen çevresel faydalar

30 – 60 MJ/kmol CO₂ (about 0.8 – 1.9 GJ/tonne NH₃) enerji tasarrufu mümkündür.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu entegre teknik yeni ve mevcut olan tüm buhar dönüştürme tesislerinde uygulanabilir.

Finansman

Maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesis

[3, European Commission, 1997]

2.4.12 Yakma havası için ön ısıtma

Tanım

Yakma havası normalde birincil dönüştürücüden çıkan atık ısıyla ya da yardımcı kazandaki duman gazlarıyla ısıtılır. Havnın önceden ısıtılmasında artırılan alev dereceleri daha fazla NO_x salınımlarına yol açar. Hava önceden ısıtıldıysa ve gaz tirünü atık gazları kullanılmazsa

90 mg/ Nm^3 ; 270 g/ton NH_3 lık değer 130 mg/ Nm^3 ; 390 g/ton NH_3 'e yükseltilmelidir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji tasarrufu

Çapraz medya etkileri

Yüksek NO_x salınımları

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Buteknik , yeni ve mevcut tesislerde uygulanabilen entegre bir tekniktir.

Finansman

Maliyet kazancı

Uygulama için itci güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.13 Düşük ısıda kükürtsüzleştirme

Tanım

Standart kükürtsüzleştirme ünitelerinde, besleme gazını ısıtmak için gerekli enerji dönüştürücü duman gazından(yakılan) çıkmaktadır. Ancak, ikincil dönüştürücünün artıklarıyla ısıtılan değiştirici dönüştürücünün kullanılmasına yönelik durumlarda, besleme gazını önceden ısıtmak için ayrı bir enerji kaynağı gerekmektedir. Bu, ek No_x salınımları ortaya çıkaran gaz yakıtlı ısıtıcı olabilir. Daha düşük işlem ısıyla kükürtsüzleştirme katalizörleri kullanılarak doğrudan tutuşturma yerine besleme gazını ısıtmak için düşük dereceli buharları kullanabilir. Bu yolla, kükürtsüzleştirme ünitesinden kaynaklanan No_x salınımlarından kaçınılacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji tasarrufu
- ☐ Ek salınım kaynaklarının önlenmesi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Entegre bir teknik yeni ve mevcut oto termal ısı değişimi dönüşüm tesislerinde uygulanabilir

Finansman

Maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.14 İzotermal ısı dönüşüm reaksiyonu

Tanım

Güçlü egzotermik dönüşüm reaksiyonunda düşük dereceler daha makbuldür. Bu yüzden, düşük artık CO konsantrasyonu sağlamak için ısı ortadan kaldırılmalıdır. Konvansiyonel tesislerde bu iki aşamada gerçekleştirilir: farklı katalizör çeşitleri kullanılarak: Yüksek derece dönüşüm reaksiyonu (330 – 440 °C) ve düşük derece dönüşüm reaksiyonu (200 – 250 °C). Gaz bu iki aşama arasında soğutulur.

Alternatif olarak, iki aşamalı yaklaşımın yerine tek aşamalı yaklaşım da uygulanabilir. Burada, soğutma tüpleri kullanılarak katalizör yatağından gelen ısının ortadan kaldırılmasıyla dönüşüm izotermal olarak gerçekleşir. Bu yolla, krom içerikli konvansiyonel yüksek derece dönüşüm katalizörüne duyulan ihtiyaç ortadan kalkacaktır. Krom döşenmiş katalizör olmadan izotermal dönüşüm gerçekleştiğinde Fisher-Tropsch tepkimesi dönüşüm reaktöründe gerçekleşmez ve böylece buharın karbona oranı daha düşük olur. Fischer-Tropsch sentezi, hidrokarbon, alkol, ester, asit, keton ve aldehit gibi bir ve ya birden fazla karbon bileşimi elde etmek için hidrojenin karbon monoksitle, carbon dioksit ya da bu karbon dioksitlerin karışımıyla tepkimeye girmesidir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji tasarrufu
- ☐ Krom harcayan katalizörlerin tahliye edilmesine gerek yoktur.
- ☐ Tek aşamalı izotermal dönüşümün işe başlama süresi, konvansiyonel iki aşamalı dönüşüm sistemlerine kıyasla kısaltılmıştır ve böylece daha az salınım ortaya çıkmıştır.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu entegre teknik yeni ve mevcut ısı değişim dönüştürme tesislerinde uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulama için itici güç

Enerji tasarrufu

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.15 Amonyak dönüştürücülerde daha küçük partiküllerin kullanılması

Tanım

Daha küçük katalizör partiküllerinin yüksek performansı indirgenmiş sirkülasyon oranı ve/veya indirgenmiş sentez basıncıyla sonuçlanmaktadır. Daha düşük katalizör hacmine duyulan gereksinim de ayrı bir sonuçtur. Enerji tasarrufu üzerinde olumsuz bir etki yaratabilecek artan basıncın düşmesi bir dezavantajdır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji tasarrufu

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmakatadır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik yeni ve mevcut buhar dönüşüm ve kısmi oksidayson tesislerinde uygulanabilen entegre bir tekniktir.

Finansman

Maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.16 Sıyırma ve proses kondensatlarının geri dönüştürülmesi

Tanım

Dönüşüm reaksiyonunun gaz akışında eklenen buharın yoğuşması proses kondensatını oluşturur. Bu kondensat, proses buharıyla sıyrılarak tahliye edilebilen ve sonrasında birincil dönüştürücüde geri dönüştürülen NH_3 ve CH_3OH (kirleticiler olarak) içerir. İçinde az miktar da olsa kirleticilerin bulunduğu sıyrılan kondensat iyon değişimi yoluyla daha detaylı bir temizlik işleminin ardından kazan besleme suyunda geri dönüştürülebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya salınımların azaltılması

Çapraz medya etkileri

Sıyırma için enerji tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik yeni ve mevcut buhar dönüştürme ve kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilir.

Finansman

Günlük 1500 ton kapasiteye sahip mevcut tesislerin düzenlenmesi için yapılan hesaplamalar: 2.9 – 3.3 million Avro

Uygulama için itici güç

Suya salınımların azaltılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.17 Amonyak sentezi için düşük basınçlı katalizörler

Tanım

Grafit destekli rutenyum ve alkali aktifleştiric içeren yeni amonyak sentez katalizörü konvansiyonel demir döşenmiş katalizörlerle karşılaştırıldığında hacim başına daha yüksek performans gösterir. Daha düşük işlem basıncı kullanılarak daha yüksek dönüşüm oranları elde edildiğinden amonyak sentez reaktöründe enerji tasarrufu yapılmasını sağlar. Ayrıca katalizör hacmi küçültülebilir.

Klasik demir sentez katalizörün performansı kobaltla desteklenerek büyük ölçüde artırılabilir. Amonyak sentez reaktöründe daha düşük basınç ve/veya daha düşük geri dönüşüm oranları elde edilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

An energy reduction of up to 1.2 GJ/ton NH_3 oranında bir enerji düşüşü sağlanabilir ancak, amonyak soğutma için enerji gereksinimlerinden dolayı engellenebilir.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik yeni ve mevcut buhar dönüştürme ve kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilen entegre bir tekniktir.

Finansman

Herhangi bir bilgi mevcut değildir, ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.18 Kısmi oksidasyondan kaynaklanan sentez gazının dönüşüm reaksiyonu için sülfüre dayanıklı katalizörlerin kullanımı

Tanım

Bu teknik, yeni kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilir entegre bir tekniktir. Teknik sayesinde, ayrı ayrı aşamalarda işlem gören sülfür bileşenleri ve CO₂ tek bir aşamada giderilebilmektedir. Sentez gazı üretimi için kısmi oksidasyon kullanan amonyak tesislerinde iki temel işlem yöntemi kullanılabilir. Birinci düzenlemede, sentez gazı atık ısıtma kazanında ısıtıldıktan sonra soğutulur. Daha sonra H₂S soğuk metan yıkama ünitesinde sentez gazından ayrılarak geri dönüştürülür. Temizlenen gazlar yüksek basınçlı dönüşüm reaksiyonuna girmeden önce konvansiyonel demir kaplı katalizörler kullanılarak buharla doyurulur. Dönüşüm katalizörlerinden sonra, CO₂, konvansiyonel CO₂ giderme ünitesinde tahliye edilir. (örn. İkinci aşama soğuk metan yıkama ünitesi)

İkinci düzenleme, dönüşüm reaksiyonu için gerekli buharı sağlayan su haznesi aracılığıyla jeneratörün çalışmasının ardından sentez gazının soğutulmasıdır. Bu durumda, soğuk metan yıkama ünitesi CO₂ ve H₂S'yi iki ayrı bölümde tahliye ederek dönüşüm reaksiyonundan sonra yer alır. Bu düzenlemede, dönüşüm reaksiyonu için besleme sentez gazında halihazırda sülfür içerir, bu yüzden sülfüre dayanıklı dönüşüm katalizörüne ihtiyaç vardır. Yüksek derecede dönüşümden önce sentez gazını tekrar ısıtmaya gerek kalmadığı için ikinci düzenlemede enerji tasarrufu sağlanır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji tasarrufu

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, yeni kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilen entegre bir tekniktir.

Finansman

Herhangi bir bilgi yoktur, ancak maliyet kazancı hesaplanabilir

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve yeni tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.19 Sentez gazının son kez arıtılması için sıvı nitrojen yıkama

Tanım

Sentez gazı ters akıntılı şekilde yaklaşık $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sıvı nitrojenle temizlenir. CO_2 , CO ve CH_4 kirleticileri sıvı oksijende çözünür ve daha sonraki kullanımlar için damıtılarak ve temizlenerek geri kazanılır. Sıvı nitrojen yıkamada, sentez reaksiyonu da uygulanır. İşlem sayesinde kirletici içermeyen sentez gaz üretilir. Sentez gaz yüksek düzeyde saflık oranına sahip olduğu için pürj gazı gereksizdir ve paso başına yüksek dönüşüm oranları görülmektedir.

Elde edilen çevresel fayda

- ☐ Pürj gazının yok edilmesi
- ☐ Sentez çemberinin verimliliğinin artırılması

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, yeni kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilen entegre bir tekniktir.

Finansman

Herhangi bir bilgi yoktur, ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.20 Amonyak sentez reaktörünün doğrudan soğutulması

Tanım

Amonyak sentez reaktöründe, katalizör çeşitli tabakalara ayrılmaktadır ve ısı soğuk sentez gazının enjekte edilmesinin yerine ısı değiştiricilerle yok edilir. Reaksiyon ısısı yüksek basınçlı buharın üretimi için, kazan besleme suyu ısıtıcısı için ya da gelen sentez gazının ısısının katalizör yatağının istenen giriş sıcaklığına yükseltilmesi için kullanılır. Paso başına daha yüksek amonyak dönüşüm oranı elde edileceğinden bu yolla enerji tasarrufu sağlanır. Ayrıca katalizör hacmine duyulan gereksinim de ortadan kalkacaktır.

Elde edilen çevresel faydala

- ☐ Enerji tasarrufu
- ☐ Paso başına daha yüksek amonyak dönüşüm oranları
- ☐ İndirgenmiş katalizör hacmi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, yeni ve mevcut buhar dönüştürme ve kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilen entegre bir tekniktir.

Finansman

Maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.21 Amonyak sentez çemberindeki pürj gazından hidrojenin giderilmesi

Tanım

Pürj gazı buhar artıklarının amonyak sentez çemberinden çıkarılması gerekmektedir. Eski uygulamalarda, çıkarılan bu pürj gazı dönüştürücü yakıtına suyla temizleme işleminden sonra ya da doğrudan eklenirdi. Sonuç olarak, gazın asıl ısı değeri kullanılmaktaydı ancak hidrojen üretmek ve saflaştırmak için gerekli ek enerji kaybolmaktaydı. Son düzenlemelerle birlikte, hidrojen bu pürj gazından ayrılmakta ve sentez çemberinde geri dönüştürülmektedir. Kriyojenik ayırma, membran teknolojisi ya da basınçlı döner adsorpsiyon (PSA) gibi farklı teknolojiler kullanılarak hidrojen geri kazanılmaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji tasarrufu

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik yeni ve mevcut yüksek basınçlı sentez çemberi buhar dönüştürme tesislerinde uygulanabilir bir tekniktir.

Finansman

Maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.22 Kaplı çemberde amonyakın pürj gazından ve flash gazdan ayrılması

Tanım

Amonyak, pürj gazı ve flash gazdan sulu temizleme yöntemiyle ayrılır. Düşük basınçlı flash gazların sıkıştırılması mekanik kompresör yardımıyla ya da ejektörle gerçekleştirilmektedir ve bu işlem bu gazların sulu temizleme sistemini beslemelerin için gerçekleştirilmektedir. Temizlenen gazlar dönüştürme bölümünde yakılır. Ortaya çıkan NH_3 çözeltileri diğer işlemler için geri dönüştürülür ya da saf NH_3 geri dönüştürmek için damıtılır.

Elde edilen çevresel faydalar

İndirgenmiş NO_x salınımları, indirgenmiş NH_3 salınımları.

Çapraz meday etkileri

Ek enerji tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, yeni ve mevcut konvansiyonel buhar dönüştürme tesislerinde uygulanabilen entegre bir tekniktir. Çapraz meday etkilerinin (enerji tüketimi) çevresel faydanın önüne geçtiği durumlarda (indirgenmiş NO_x salınımları) çok küçük çaplı faslı gazı buharları için uygulanmayabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

İndirgenmiş NO_x salınımları, indirgenmiş NH_3 salınımları.

Kaynakça ve örnek tesisler

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.23 Düşük dereceli NO_x ocakları

Tanım

NO_x salınımları yakma bölümünün değiştirilmesiyle yardımcı kazanlar ve yakılan birincil dönüştürücüden çıkan duman gazlarında indirgenir. En yüksek alev derecesi, oksijenin ortamda bulunması ve yakma bölgesinde kalış süresi NO_x nin oluşumunu etkiler. Düşük ısıllı NO_x ocakları, yakma havası/yakıt gazının aşamalı olarak eklenmesi ile bu faktörlerin kontrol edilmesine bağlı olarak NO_x oluşumunu azaltır ve bunlar kısmi yakıt gazının devirdaimini kapsar.

Düşük ısıllı NO_x ocakları için bkz [10, European Commission, 2005].

Elde edilen çevresel faydalar

NO_x indirgeme oranları(%70'e kadar) [10, European Commission, 2005].

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, yeni ve mevcut buhar dönüştürme ve kısmi oksidasyon tesislerinde uygulanabilen entegre bir tekniktir.

Finansman

Ocakların maliyeti standartlar göre hesaplanabilir.(+ %10) (atık gaz sirkülasyonu sağlanırsa (+ %15-% 30) [3, European Commission, 1997]. Yeniden düzenleme yapmaya yönelik ortaya çıkabilecek maliyetler göz önünde bulundurulmalıdır.

Uygulama için itici güç

NO_x salınımlarının indirgenmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997, 10, European Commission, 2005], DSM, Gelen

2.4.24 Metal geri kazanımı ve kullanılan katalizörlerin kontrollü tahliyesi

Tanım

Kullanılan katalizörlerin ortadan kaldırılması ve katalizörlerin doğru bir şekilde kontrol edilmesi amacıyla birçok firma çevresel açıdan güvenli yerlere ya da metal geri kazanım tesislerine nakledilmesi gibi birtakım hizmetler sağlamaktadır.

Eld edilen çevresel faydalar

Geri dönüşüm ve malzemelerin yeniden kullanılabilmesi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu yönetim anlayışı tüm amonyak tesislerinde geçerlidir.

Finansman

Kullanılan katalizörlerin satışından elde edilen gelirler

Uygulama için itici güç

Güvenli tahliye ya da geri kazanım

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.25 Açma/kapama işlemleri ve olağan dışı işletim koşulları

Tanım

Açma/kapama sırasında normal süreçte ortaya çıkan salınımdan daha fazla salınım ortaya çıkmaktadır. İlk açma süresi bakımından en zor dönemdir. Amonyak tesisleri kontrollü bir işlemle açılır ve kapatılır. Bu işleme, yeniden yapılandırılmış sentez gazlarının tesisteki çeşitli havalandırma sistemleriyle havalandırılmasını sağlar. Ayrıca kükürtsüzleştirme bölümünün çalışmaya başlaması sırasında doğal gazın da havalandırılması gerekebilir. (bkz. Bölüm 2.2.5).

Salınımları en aza indirmek için uygulanabilecek alternatifler:

- ☐ Kilitleme sistemini kullanarak ve mantıklı bir program izleyerek açma ve kapama işleminin süresini en aza indirmek
- ☐ Geri dönüştürülen artık gazların ön ısıtma için kullanılması
- ☐ Malzemeler ve katalizörler için maksimum düzeyde izin verilen ön ısıtma oranlarına riayet edilmesi
- ☐ Düşük ısılı dönüşüm katalizörlerinin artık gaz taşıyıcılardan uzak tutulması
- ☐ Sentez çemberinin en kısa sürede işleme dahil edilmesi
- ☐ İşlenemeyen havalandırma gazının tutuşturulması

Malzemeden kaynaklanan hatalar, operasyon koşullarındaki aksaklıklar, kişilerden kaynaklanan hatalar ve mücbir sebepler nedeniyle acil durumlarda çalışmaların durdurulmasına bağlı olarak ekstra salınımlar ortaya çıkabilir. Acil durumlarda gerekli önleyici ya da kontrol amaçlı aşamaların takip edilmesi açısından muhtemel risk analizi yapılır. Araç kilitleme, batarya gibi acil durum destekleme araçları, malzemenin ayrılması, oylama sistemi, yeterli sistem bilgileri, bilgisayar kontrolü ve temizleyiciler; acil durumda salınımların en aza indirilmesi için kullanılır. Uygun durudurma prosedürleri karbonmonoksit içeren gazlardan çıkan zehirli nikel karbonilin oluşumunu önemle için oluşturulur. Bu gazlar normalde 150 °C 'nin altında (bu derecenin altında nikel karbonil oluşur.) nikel katalizörleri içeren metanlaştırmıcılardan elde edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

İndirgenmiş salınımlar

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Salınım indirgeme

Kaynakça ve örnek tesisler

[3, European Commission, 1997]

2.4.26 Su elektrolizlerinden hidrojen kullanarak amonyak üretme

Tanım

Elektroliz yardımıyla üretilen hidrojen, 1990'ların ortalarında Mısır, İzlanda ve Peru'da doğrudan kullanılabilirdi. Bu işlemde su elektrolizi tesislerinden elde edilen hidrojen ve hava ayırma tesislerinden elde edilen nitrojen, tampon kapasitesi ve stabilize gaz basıncı sağlanarak ayrı depolama tenekelerine geçer. Su elektrolizleri hidrokarbon besleme stoğundan üretilen sentez gazla karşılaştırıldığında çok az miktarda oksijen (%0.1-0.2) içeren saf besleme gazı sağlar. Oksijen, amonyak konvertör katalizörünü zehirleyici etkiye sahiptir bu yüzden ortadan kaldırılmalıdır. Bu işlem de hidrojen ve nitrojen karışımından hemen sonra gerçekleşen katalitik yakma sayesinde gerçekleşir. Az miktarda hidrojen, oksijenin içinde bulunduğu üretme suyu ile tepkimeye girer. Arıtılan karışım gazı (ilave gaz) amonyak sentez aşaması için tampon görevi yapan depolama teknesine geçer. Sentez çemberi fosil yakıt bazlı amonyak tesisleriyle aynıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Bu işlemde ortaya çıkan doğrudan salınımlar buhar dönüştürme ve kısmi oksidasyon işlemiyle karşılaştırıldığında dah azdır.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Amonyak üretimi tesiste günde 500 toan kadar ulaşan su elektrolizlerine bağlıdır. İşlem ekonomik olarak uygun görülmemektedir ancak belirli durumlarda (elektrik enerjisinin yerel fiyatları) yenilenebilir elektrik gücü uygun olduğunda rekabet edebilen bir teknoloji olarak görülebilir.

Finansman

Bu işlem elektrik enerjisinin gerçek fiyatları sebebiyle ekonomik açıdan uygun görülmemektedir.

Uygulama için itici güç

Yerel hususlar

Kaynakça ve örnek tesisler

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.5 Amonyak için BAT

BAT, bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygulamaktadır.

Depolana için BAT: [5, European Commission, 2005].

Yeni tesisler için BAT tesislere yönelik olarak aşağıda yer alan işlemleri uygular:

- ☐ Konvansiyonel dönüştürme (bkz. bölüm 2.4.1)
- ☐ İndirgenmiş birincil dönüştürme (bkz. Bölüm 2.4.2)
- ☐ Isı değişimi ototermal dönüştürme

BAT, Tablo 2.1'te yer alan NO_x konsantrasyon seviyelerine ulaşmak için aşağıda yer alan tekniklerin birini yada birkaçını kullanır:

- ☐ Hzne gerekli dereceye /tutulma süresine olanak verirse birincil dönüştürmede SNCr, zaman penceresi bkz. Bölüm 2.4.10)
- ☐ Düşük ısılı NO_x ocakları(bkz. Bölm 2.4.23)
- ☐ Amonyagın pürj gazı ve flash gazından ayrılması (bkz. Bölüm 2.4.22)
- ☐ Oto termal ısı değişimi için düşük derecede kükürtsüzleştirme (bkz. Bölüm 2.4.13).

Tesis işlemleri	NO ₂ olarak NO _x
	mg/Nm ³
ileri konvansiyonel dönüştürme işlemleri ve indirgenmiş birincil dönüştürme ile ilgili işlemler	90 – 230 x
ısı değişimi oto termal dönüştürme	a) 80 b) 20
a) proses hava ısıtıcı b) yedek kazan x sıralama sonunda: mevcut en iyi işletmeciler ve yeni tesisler	
konsantrasyon seviyeleri ve salınım faktörleri arasında doğrudan bir ilişki kurulmaz. Ancak konvansiyonel dönüştürme işlemleri ve indirgenmiş birincil dönüştürme ile ilgili işlemler için 0.29 – 0.32 kg/ton oranında NH ₃ temel ölçüt alınabilir. Isı değişimi oto termal dönüştürme için 0.175 kg/ton NH ₃ temel ölçüt olarak kabul edilebilir.	

Tablo 2.13: BAT'a ilişkin NO_x salınımları

BAT , rutin enerji bütçelerini yönetir. (bkz. Bölüm 2.4.6).

BAT, Tablo 2.14'te yer alan enerji tüketim seviyelerine ulaşmak için aşağıda belirtilen teknikleri uygular:

- ☐ Hidrokarbon besleme içingenişletilmeiş ön ısıtma (bkz. Bölüm 2.4.4)
- ☐ Yakma havasının önceden ısıtılması(bkz. Bölüm 2.4.12)
- ☐ İkinci üretim gaz türbininin kurulması(bkz. Bölüm 2.4.4 ve 2.4.8)
- ☐ Ocaklar üzerinde gaz türbininin eksoz gazının eşit biçimde dağılmasını sağlamak için fırınlarda yapılan değişiklikler(bkz. bölüm 2.4.4)
- ☐ ısı yayım bobininin düzenlenmesi ve ek zemin (bkz. bölüm 2.4.4)
- ☐ uygun buhar tasarrufu projesiyle uyumlu dönüştürme (bkz. bölüm 2.4.5)
- ☐ artırılmış CO₂ tahliyesi (bkz. bölüm 2.4.11)
- ☐ düşük derecede kükürtsüzleştirme (bkz. bölüm 2.4.13)
- ☐ izotermal dönüşüm reaksiyonu (yeni tesisler için, bkz. bölüm 2.4.14)
- ☐ amonyak dönüştürücülerde daha küçük partiküllerin kullanılması(bkz. bölüm 2.4.15)
- ☐ düşük basınç amonyak sentez katalizörü (bkz. bölüm 2.4.17)
- ☐ kısmi oksidasyondan çıkan sentez gazının dönüşüm reaksiyonu için sülfüre dayanıklı katalizörlerin kullanılması (bkz. bölüm 2.4.18)
- ☐ sentez gazının son kez saflaştırılması için sıvı nitrojenle yıkama (bkz. bölüm 2.4.19)
- ☐ amonyak sentez reaktörünün doğrudan soğutulması (bkz. bölüm 2.4.20)
- ☐ amonyak sentezinin pürj gazından hidrojen geri kazanımı (bkz. bölüm 2.4.21)
- ☐ ileri proses kontrol sisteminin uygulanması (bkz. bölüm 2.4.7).

Tesis içeriği	Net enerji tüketimi ^x
	GJ(LHV)/ton NH ₃
Konvansiyonel dönüştürme işlemi, indirgenmiş birincil dönüştürme ile ilgili işlemler ya da ısı değişimi oto termal dönüştürme	27.6 – 31.8
^x Enerji tüketim seviyelerinin yorumlanması için, bkz. Bölüm 2.3.1.1. Sonuç olarak, seviyeler ± 1.5 GJ'ye kadar değişiklik gösterebilir. Genel olarak, kararlı durum işlemlerine bağlı olan seviyeler, yenileme ya da bakım sonrası performans testinde belirlenebilir.	

Tablo 2.14: BAT'a ilişkin enerji tüketim seviyeleri

Kısmi oksidasyon için BAT Kloz ünitesiyle artık gaz iyileştirmenin kombinasyonu ile sülfürün duman gazlarından ayrılması ve BAT'a ilişkin salınım ve verimlilik seviyelerine ulaşılması amacını taşır. [8, European Commission, 2002], bkz. bölüm 2.4.9.

BAT sıyırma işlemiyle NH₃ proses kondensatlarından ayırır.

BAT NH₃'i pürj gazından ve flash gazlardan kapalı çember içinde ayırır.

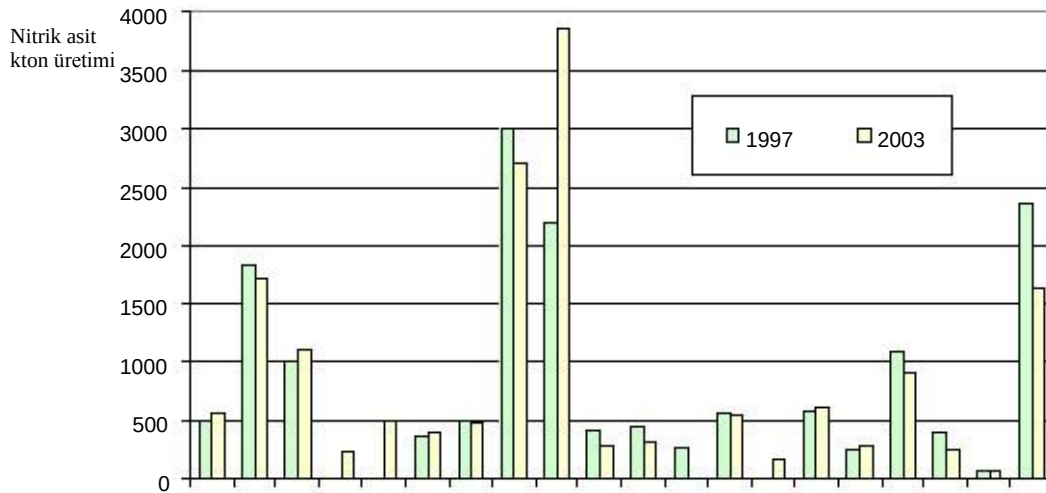
BAT, bölüm 2.4.25'e göre açma/kapama işlemleri ve diğer olağanüstü işletme koşullarını ele alır.

3 NİTRİK ASİT

3.1 Genel bilgi

Nitrik asit, en önemli kimyasaldır ve ilk ondaki sanayi kimyasalları arasındadır. Aşağı akım üre üretiminin kullanılmasındaki artış nedeniyle 1990'larda üretim düzenlenmiştir. 2003 yılında, Avrupa'da 16.6 milyon ton HNO_3 üretilmiştir. [102, EFMA, 2000].

AB-25'de, 2006 yılında İsviçre ve Norveç'te 100'e yakın Avrupa nitrik asit tesisi çalışmaktadır. Kapasite günde 150 – 2500 tondur. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].



Tabloda ifade edilen ülkeler sırayla: Avusturya, Belçika, Kanada, Hırvatistan, Çek Cumhuriyeti, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İrlanda, İtalya, Litvanya, Norveç, Romanya, İspanya, İsveç, İsviçre, Birleşik Krallık

Resim 3.1: 1997 ve 2003 yıllarında bazı Avrupa Ülkelerinde HNO_3 üretim seviyeleri [117, UNFCCC, 2006]

Üretilen nitrik asidin büyük bir bölümü inorganik gübreler için kullanılmaktadır ve en çok amonyum nitrat oluşturmak için nötrleştirilir. [15, Ullmanns, 2001]. Nitrik asidin diğer kullanım alanları ise, AN patlayıcılarının üretimi, kaprolaktam, adipik asit, dinitrotoluen ve nitrobenzin gibi kimyasalların üretimidir. Zayıf (nitrik asidin büyük bir kısmının üretilmesiyle ilgili) ya da güçlü asit gerekli uygulamaya bağlı olarak üretilir: zayıf asit (%50 – 65 w/w) gübrelerin üretilmesinde kullanılabilir ancak güçlü asit (%99 w/w'e kadar) birçok organik reaksiyon için gereklidir. Konsantre nitrik asit doğrudan ya da dolaylı olarak üretilir. Doğrudan işleme zayıf nitrik asit üretiminde uygulanan işlemden daha farklıdır; dolaylı işlem başlangıç malzemesi olarak zayıf nitrik asidi kullanır.

Diğer bir tesis ise verimliliği artırmak için çift basınçlı işlemle çalışır. Eski çift basınçlı çalışan tesisler düşük/orta derece basınçla işletilir ancak daha modern çift basınç tesisleri orta/yüksek derece basınçla işletilir.

Yan üretim olarak N_2O sera gazının üretimi

Amonyak oksidasyonu, yan ürün olarak, N_2O ile birlikte NO üretir. Son yıllarda yakma basıncının 1 den 5 bara yükselmesi N_2O salınım seviyelerini de yükseltmiştir. [107, Kongshaug, 1998]'ye göre ortalama bir Avrupa tesisi HNO_3 ton başına N_2O 6kg salınımına neden olurken bu miktar %100 HNO_3 nin her bir tonunda 2 ton CO_2 ye karşılık gelir.

3.2 Uygulanmış işlemler ve teknikler

Aşağıdaki tanımlar tipik bir tesise yönelik tanımlardır. Detaylar tesisten tesise değişiklik gösterebilir.

3.2.1 Genel bakış

Resim 3.2 'de HNO_3 üretimi ile ilgili yüzeysel bilgiler mevcuttur. Tablo 3.1 'de yer aldığı gibi dört tesis çeşidi oksidasyon ve absorpsiyon aşamalarında uygulanan basınçla göre ayrılır.

Çeşit	Uygulanan basınç(bar)		Kısaltma
	oksidasyon	absorpsiyon	
Çift düşük/orta	<1.7	1.7 – 6.5	L/M
Tek orta/orta	1.7 – 6.5		M/M
Çift orta/yüksek	1.7 – 6.5	6.5 – 13	M/H
Tek yüksek/yüksek	6.5 – 13		H/H

Tablo 3.1: HNO_3 üretimi için farklı çeşit tesisler

Bu tablo [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000, 104, Schöffel, 2001]’den alınmıştır.

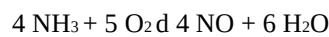
Absorpsiyon bölümünde daha yüksek basınçlar üretmek için soğutucu kondensörü ile absorpsiyon kolonu arasına bir kompresör yerleştirilir. Sıkıştırma ısısı artık gazla ve/veya buhar kazanındaki ısı geri kazanımı ile ortadan kaldırılır. İkinci soğutucu kondenser işe suyla soğutma yaparak ısıyı 50°C ’ye düşürür.

3.2.2 Ham madde hazırlama

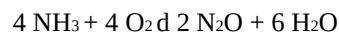
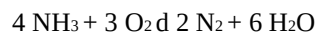
Sıvı NH_3 buharlaştırılır ve filtreden geçirilir. Hava ise iki yada üç aşamalı filtreden geçirilir ve basınçla sıkıştırılır. Amonyak ve hava filtresi; daha sonraki oksidasyon aşamasında katalizörleri olumsuz etkilememesi açısından mümkün olduğunca verimli bir şekilde tüm partikülleri ortadan kaldırmalıdır. Hava iki ayrı buhara ayrılır: buharın biri katalitik reaktöre giderken diğeri absorpsiyon sütununun beyazlatma bölümüne ulaşır. NH_3 havayla yaklaşık 1:10 oranında karışır (LEL’nin göz önünde bulundurulması gerekmektedir) ve isteğe bağlı olarak filtreden geçirilir.

3.2.3 NH_3 oksidasyonu

NH_3 bölümünde katalizörde havayla tepkimeye girer. Nitrik oksit ve su aşağıdaki formüle göre bu işlemde oluşturulur:



Azot oksit ve su aynı anda olmak üzere aşağıdaki denkleme bağlı olarak oluşur



Nitrik oksidin elde edilmesi (NO) Tablo 3.2’de yer aldığı gibi basınç ve ısıya bağlıdır.

Basınç (bar)	Isı (°C)	NO (%)
<1.7	810 – 850	97
1.7 – 6.5	850 – 900	96
>6.5	900 – 940	95

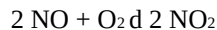
Tablo 3.2: NO'nın basınç ve ısıya bağımlılığı [102, EFMA, 2000]

Reaksiyon katalizörler mevcut olduğunda gerçekleşir. Katalizörler, sağlamlığı artırmak için rodyum alaşımli %90 platin içeren tellerden oluştur, örülen bu teller bazen paladyum içerir.

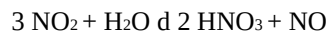
Sıcak eraksiyon gazının entalpisi buhar üretmek ve/veya artık gazı tekrar ısıtmak için kullanılır. Bunun ardından işleme bağlı olarak reaksiyon gazı 100 to 200 °X olur ve sonrasında suyla soğutulur. Oksidasyon reaksiyonunda oluşan su soğutucu kondensörde yoğunlaşır ve absorpsiyon kolonuna gönderilir.

3.2.4 NO oksidasyonu ve H₂O'de absorpsiyon

Yakma gazları soğutulurken nitrik oksit aşağıdaki denkleme göre nitrojen oksitle oksitlenir:



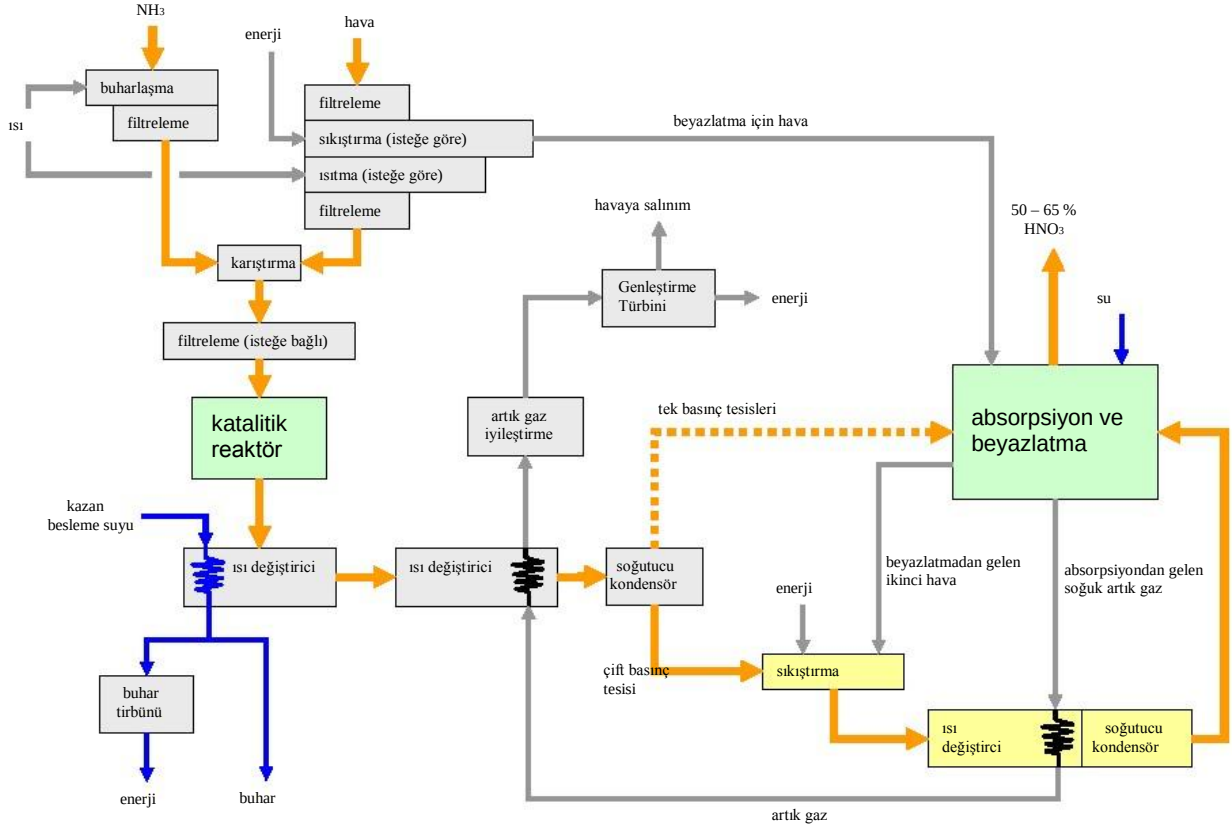
Bu amaçla, ikinci hava amonyak oksidasyonunda alınan gaz karışımına eklenir. Minerali giderilmiş su, buhar kondansatı ya da proses kondansatı absorpsiyon kolonunun en üstüne eklenir. Soğutucu kondenserde üretilen zayıf asit çözeltisi (yaklaşık %43) absorpsiyon kolonuna eklenir. Absorpsiyon kolonundaki NO₂ akış halinde olan H₂O ile karşılıklı olarak temas geçer ve HNO₃ üretimi için tepkimeye girer:



Oksidasyon, nitrojen dioksitin absorpsiyonu ve nitrik asitle ve nitrik oksitle reaksiyonu gazlı ve sıvı fazlarda aynı anda gerçekleşir. Her iki reaksiyon da (oksidasyon ve HNO₃ oluşumu) basınç ve ısıya bağlıdır, daha yüksek basınç ve düşük ısı tercih edilir.

HNO₃ oluşumu egzotermiktir ve absorber içinde sürekli soğutma gereklidir. NO'nın NO₂ye dönüşümü için düşük ısı tercih edilirken, gazlar absorpsiyon kolonundan ayrılana kadar bu reaksiyon devam eder. Absorberde üretilen nitrik asit, çözünmeyen nitrojen oksit içerir ve ikinci hava aracılığıyla beyazlatılır.

Nitrik asit sulu çözeltisi absorpsiyon kulesinin dibinden çıkarılır. Isı, basınç, absorpsiyon aşamalarının sayısı, absorbere giren nitrojen oksitlerin yoğunluğuna bağlı olarak asit yoğunluğu değişir. Nitrik asit çözeltisinde absorbe edilmeyen gazlar yaklaşık 20 – 30 °C'de absorpsiyon kolonunun tepesinden ayrılırlar. Bu gaz karışımı artık gaz olarak bilinir ve ısı değişimiyle ısıtılır. Sıcak artık gaz, enerji geri dönüşümü için artık gaz genleştirme yoluyla NO_x indirgeme sistemine doğru yol alır. Genleşen artık gaz (amonyum nitratın ve amonyum nitritin tortulanmasını önlemek için çoğu zaman 100 °C'nin üstünde) baca yoluyla havalandırılır.



Resim 3.2: HNO_3 üretimine genel bakış
Bu resim[88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000]'den alınmıştır.

3.2.5 Artık gaz özellikleri ve salınım azaltma

Aratık gaz içeriği uygulanan işlemin koşullarına bağlıdır Tablo 3.3 artık gaz özelliklerini yansıtmıştır.

Parametre	seviye	ünite
NO ₂ olarak NO _x	200 – 4000	mg/Nm ³
NO/NO ₂ oranı	yaklaşık 1/1	molar oran
N ₂ O	600 – 3000	mg/Nm ³
O ₂	1–4	% v/v
H ₂ O	0.3 – 0.7	% v/v
basınç	3 – 12	bar
absorpsiyondan sonraki ısı	20 – 30	°C
tekrar ısıtmadan sonraki ısı	200 – 500	°C
hacim akışı	20000 – 100000	Nm ³ /saat
	3100 – 3300 x	Nm ³ /ton %100HNO ₃

Tablo 3.3: absorpsiyon aşaması sonrasında artık gazlar
[94, Austrian UBA, 2001], x [112, Gry, 2001]

Nitrik asit tesislerinden çıkan artık gazlar için en çok uygulanan iyileştirme teknikleri:

- ☐ SCR (NO_x indirgeme için bkz. bölüm 3.4.9)
- ☐ NSCR (NO_x ve N₂O indirgeme için, bkz. bölüm 3.4.8.)

NO_x ya da N₂O salınımlarını azaltmak için kullanılan en son teknikler:

- ☐ Oksidasyon aşamasının optimize edilmesi (bkz. bölüm 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 ve 3.4.5)
- ☐ Oksidasyon katalizörünün hemen ardından oksidasyon reaktöründe uygulanan N₂O'nin katalitik ayrıştırması (bkz. bölüm 3.4.6)
- ☐ Absorpsiyon aşamasının optimize edilmesi (bkz. bölüm 3.4.4)
- ☐ Genleşme tırbünününün önündeki artık gaza uygulanan kombine katalitik NO_x/N₂O 'nin indirgenmesiyle ile enjekte edilmesi (bkz. bölüm 3.4.7).

3.2.6 Enerji ihracı

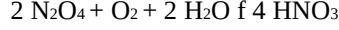
Nitrik asit prosesi son yıllarda M/M uniteleri aracılığıyla M/H tesislerinde enerji konusunda önemli gelişmeler kaydetmiştir. NH₃ den HNO₃ 'ye tepkime 6.3 GJ/ton % 100 HNO₃ 'nin açığa çıkmasına neden olur. Ancak, gaz kompresörlerinde ve soğutucu sudaki enerji kayıpları net buhar ihracını azaltmaktadır. Termal enerjinin tümü buhar tırbününde elektrik enerjisine dönüştürülürse net enerji ihracı yaklaşık %65 oranında azalacaktır.

	GJ/ton 100 % HNO ₃	açıklama
Modern M/H tesisi	2.4	HP buharı olarak
Avrupa'daki tesislerin ortalama net ihracı	1.6	
30 yıl öncesindeki en iyi tesisler	1.1	

Tablo 3.4: HNO₃ üretiminden çıkan enerji ihracına genel bakış
[94, Austrian UBA, 2001, 107, Kongshaug, 1998]

3.2.7 Konsantre nitrik asit üretimi

Konsantre nitrik asit üretimi için doğrudan işlemler , basınç altında oksijenle tepkimeye giren ve HNO_3 oluşturmak için nitrik asidi damıtan sıvı N_2O_4 nin üretimine dayanmaktadır.



Düşük basınçta çalışan amonyak yakma ünitesinde oluşan nitrojen oksitler tamamen NO_2 ye oksitlenir. (oksidasyon-oksidasyon sonrası adımlar). NO_2 konsantre nitrik asitle (absorpsiyon basamağı), proses kondansatıyla ve sulu nitrik asitle (son absorber basamağı) yıkanır. NO_2 (dimer N_2O_4) konsantre asitten sıyrılır(arındırılır) ve sıvılaştırılır. Konsantre asit, reaktörde yaklaşık 50 bar basınçla sıvı N_2O_4 , oksijen ve sıvı nitrik asit(son absorpsiyon basamağı) yardımıyla oluşur. Konsantre nitrik asit absorpsiyon ve son oksidasyon basamağında dolaşır, nitrik asidin bir kısmı asit üretmek için ayrılır. Atık gaz, son absorpsiyon basamağından çıkar. Atık gazın NO_x yoğunluğu son absorpsiyon basamağının ısı derecesine bağlıdır. Proses kondensatları ve katalitik amonyak oksidasyonu ve sonraki oksidasyon basamakları sonucu ortaya çıkan sıvı nitrik asit tekrar kullanılabilir. Ancak, konsantre asidin üretimi için kullanılabilecek proses kondensatından daha fazla kondensat oluşmaktadır. Proses kondensatların bir kısmı diğer üretimler için kullanılırken bir kısmı da atık su olarak değerlendirilir.

Dolaylı işlemler ise özüt damıtımı ve zayıf nitrik asit rektifikasyonuna dayanır. Sülfürik asit ya da magnezyum nitrat şeker olarak kullanılır. Sülfürik asit işlemleriyle zayıf nitrik asit önceden ısıtılır ve H_2SO_4 ile damıtılır .Magnezyum nitrat işlemleriyle $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi nitrik asitten su elde etmek için kullanılır. Su şekerler vakumla eski durumuna getirilir. Yeterli derecede atık su iyileştirme gerektiren proses kondensatları,şekerin yoğunlaştırılmasıyla ortaya çıkar. Damıtmanın ya da ayırma sütunlarının başında çıkarılan buhar konsantre nitrik asit üretmek için yoğunlaştırılır. Nitrik asit buharı içeren atık gazlar, sıvı nitrik asitle temizlenir.

3.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

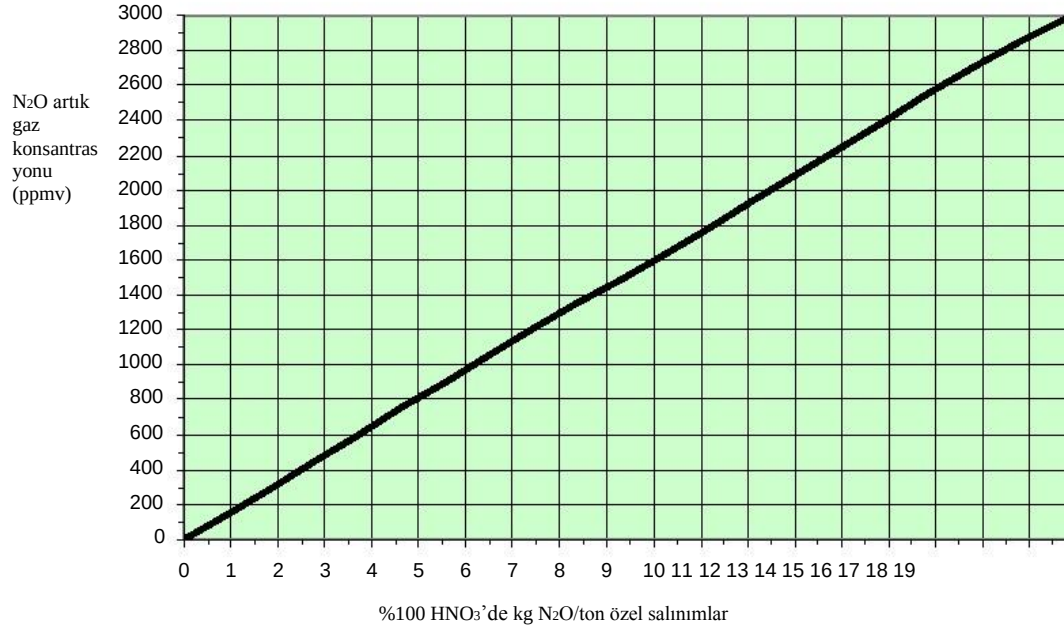
Tablo 3.5 ve Tablo 3.6 HNO₃ üretiminde tüketim seviyelerinin örneklerini göstermektedir/genel bir bakış sunmaktadır. Resim 3.3, artık gazlarda özel N₂O salınımlarıyla N₂O konsantrasyonları arasındaki empirik ilişki yer almaktadır. Tablo 3.7 rapor edilen N₂O seviyelerini ve Tablo 3.8 rapor edilen NO_x seviyelerini gösterir.

	M/M	H/H	M/H	Ünite
İşletme basıncı	6	10	4.6/12	bar
Amonyak	286	290	283	kg/ton 100 % HNO ₃
Elektrik gücü	9	13	8.5	kWh/ton 100 % HNO ₃
Platin birincil kayıpları	0.15	0.26	0.13	g/ton 100 % HNO ₃
Buharın ısıtılması(8 bar), doymuş	0.05	0.35	0.05	ton/ton 100 % HNO ₃
Aşırı buhar 40 bar, 450 °C	0.75	0.58	0.65	ton/ton 100 % HNO ₃
Soğutucu su x	100	125	105	ton/ton 100 % HNO ₃
x jT = 10 K, buhar tribünü kondensatından çıkan su				

Tablo 3.5: buhar türbinleriyle çalışan ve artık gaz içeren<50 ppm NO_x , HNO₃ tesisleri için tüketim seviyelerine ilişkin örnekler [94, Austrian UBA, 2001]

Enerji tüketimi	M/H	L/M	Ünite
Kapasite	300000	180000	ton/yıl
Elektrik aktüasyonu ile sıkıştırma	5		MWh/saat
Buhar aktüasyonu ile sıkıştırma		20 xx	Ton buhar/saat
Diğer enerji tüketimleri	0.55	0.60	MWh/saat
Buhar üretimi	43 x	25 xx	Ton buhar/saat
x 42 bar/520 °C		xx 23 bar/350 °C	

Tablo 3.6: M/H ve L/M tesisi için enerji tüketimi ve buhar üretimi örnekleri [94, Austrian UBA, 2001]



Resim 3.3: artık gazlarda özel N₂O salınım seviyeleri ile N₂O konsantrasyonları arasındaki empirik ilişki
[96, Maurer and Groves, 2004]

Proses türü	N ₂ O salınım seviyeleri		Açıklama	Kaynakça
	kg/tonne 100 % HNO ₃	ppmv		
NSCR ile		300		[96, Maurer and Groves, 2004]
Elek teli değişimine kadar olan değişiklikler	5.6 – 9	900 – 1500	Orta basınçla çalışan ocaklarla N ₂ O ile ilgili 1.5 – 2.5 %	
Tüm tesisler	1.9 – 21.6	300 – 3500		[102, EFMA, 2000]
Norsk Hydro	2.5	400	Modern entegre tesisler	[86, IPCC, 2000]
Düşük basınç oksidasyon	4–5	650 – 810		
Orta basınç oksidasyon	6 – 7.5	970 – 1220		
AB tasarımı çift basınç tesisleri	8 – 10	1300 – 1620		
Eski, zamanı geçmiş tesisler	10 – 19	1620 – 3080		
19 Yara tesisleri	3–9	490 – 1500		[80, Jenssen, 2004]
Hava tesisleri	5	810		
Orta basınç oksidasyon	7	1140		
Yüksek basınç tesisleri	5–9	810 – 1500		
AB ortalaması	6	970		
Proses şartlarına bağlı	3.1 – 12.3	500 – 2000		[98, ADEME, 2003]
AB temsili seviye	6–8	970 – 1300		[99, IRMA, 2003]
AB ortalaması	7	1140		[87, infoMil, 2001]
Çift M/H tesisi	0.12 – 0.25	20 – 40	2003'den bu yana kombiye artık gaz indirgeme sistemleri	[100, AMI, 2006]

Proses türü	N ₂ O salınım seviyeleri		Açıklama	Kaynakça
	kg/ton 100 % HNO ₃	ppmv		
	4.9 – 8.6	800 – 1400		
Çift L/M tesisi	3.4 – 4.9	550 – 800	0/3.8 bar	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
Tek M/M tesisi	4.9	800	Ortalama. Heraeus geliştirilmiş oksidasyon katalizörleri (bkz. bölüm 3.4.3), 4.5 bar, 250 °C (genleştirici önünde)	SKW Piesteritz
Tek M/M tesisi	6.2 – 7.4	1000 – 1200	230 °C (genleştirici önünde)	Sasol Nitro, South Africa
Çift M/H tesisi	7.7	1250	Kapasite: 584000 ton/yıl, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Çift M/H tesisi	9	1500	Kapasite: 500000 ton/yıl, 5/11 bar, 500 °C (genleştirici önünde)	DSM Geleen
Tek M/M tesisi	7.1	1150	Kapasite: 210000 ton/yıl, 5 bar, 450 °C genleştirici önünde	DSM Geleen [103, Brink, 2000]
Çift M/H tesisi	7.7	1250	Kapasite: 730000 ton/yıl, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Tek M/M tesisi	5.7	920	Kapasite: 255000 ton/yıl, 4 bar, 400 °C genleştirici önünde	DSM IJmuiden [103, Brink, 2000]
Çift M/H tesisi	9	1500	Kapasite: 245000 ton/yıl, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Tek M/M tesisi	3.8	613	Kapasite: 80000 ton/yıl, 2.6 – 3.6 bar	Kemira Agro Pernis x
Çift H/H tesisi	0.2	27	Kapasite: 400000 ton/yıl, NSCR, 9 bar	Kemira Agro Rozenburg x
Çift M/H tesisi	5.3	860	Kapasite: 1100 ton/yıl, 3.5/12.8 bar, Ölçüm sırasında elekli tel yaşı: 5 months	Agropolychim, Devnia
Orta basınç tesisi	1.9	300	Heraeus ikincil katalizör	GP Rouen AN6
Çift M/M (KD6)	5.5		Heraeus ikincil katalizör	Lovochemie, Lovosice
			Heraeus ikincil katalizör	Agropolychim
Çift M/H (Uhde 2)	7.2	1350	Kapasite 750 ton/gün	Kemira GrowHow, Tertre

Proses türü	N ₂ O salınım seviyeleri		Açıklama	kaynakça
	kg/ton 100 % HNO ₃	ppmv		
Çift M/M (Uhde 3)	7.1	1150	kapasite 550 ton/gün	
Çift H/H (Dupont)	0.2	33	kapasite 850 ton/gün, NSCR	
Çift M/H (SZ2)	1.8	285	BASF ikincil katalizör, 12 cm (6.7 kg İndirgmeden önce)	BASF, Antwerp
Çift M/H (SZ3)	1.7	272	BASF ikincil katalizör, 12 cm (6.7 kg İndirgmeden önce)	
Çift M/H	6.7			
Çift H/H	0.01		NSCR	
M/H	2.0	325	YARA ikincil katalizör, %50 dolu (7 kg İndirgmeden önce)	YARA, Ambès
	3.3	535	YARA ikincil katalizör, %40 dolu(7 kg İndirgmeden önce)	
M/H	2.8	445	YARA ikincil katalizör, %25 dolu (5.2 kg indirgmeden önce)	YARA, Montoir
	0.8	130	YARA ikincil katalizör, %75 dolu (5.2 kg indirgmeden önce)	
x Tesis kapatılmıştır				

Tablo 3.7: HNO₃ üretiminden kaynaklanan N₂O salınım seviyeleri

Proses türü	NO _x emission level		DeNO _x sistemleri		Açıklama	Kaynakça
	mg/Nm ³	ppmv	çeşit	verimlilik %		
Çift M/H tesis hattı E		5	kombine	99	Kombine artık gaz indirme sistemi 09/2003'den beri, 3.3/8 bar, 300000 Ton/yıl, NH ₃ kayma yok	[100, AMI, 2006] [108, Groves, 2006]
	180 – 190	90	SCR	82	2003 den önce, 3.3/8 bar, 300000 Ton/yıl NH ₃ kayma 0.26 – 2.6 mg/Nm ₃	[94, Austrian UBA, 2001]
Çift L/M tesis hattı F	320 – 330	155 – 160	SCR	92 – 95	0/3.8 bar, 180000 ton/yıl, NH ₃ kayma 0.05 – 0.1 mg/Nm ₃	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
	158	90			2006'da SCR optimizasyonu	
Çift M/H tesisi	164 – 185	80 – 90	--	--	5/11 bar, 2000 ton/gün, düşük soğutucu su dereceleri	YARA, Porsgrunn
Çift M/H tesisi	410	200	--	--	Kapasite: 584000 ton/yıl, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Çift M/H tesisi	348	170	--	--	Kapasite: 500000 ton/yıl, 5/11 bar, 500 °C (genleştirici önünde)	DSM Geleen
Tek M/M tesisi	154	75	SCR	97	Kapasite: 210000 ton/yıl, 5 bar, 450 °C (genleştirici önünde)	DSM Geleen
Çift M/H tesisi	369	180			Kapasite: 730000 ton/yıl, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Tek M/M tesisi	410	200	SCR	87	Kapasite: 255000 ton/yıl, 4 bar, 400 °C (genleştirici önünde)	DSM IJmuiden
Çift M/H tesisi	410	200			Kapasite: 245000 ton/yıl, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Tek M/M tesisi	492	240	SCR	87	Kapasite :75000 ton/yıl, 2.6 – 3.6 bar	Kemira Agro Pernis x
Tek H/H tesisi	205	100	NSCR	95	Kapasite: 400000 ton/yıl, 8.4 bar	Kemira Agro Rozenburg x
Çift L/M tesisi	205	100	SCR	80	Kapasite: about 73000 ton/ yıl, 0/3.5 bar	Kemira Agro Denmark
		<200	SCR	90	Kapasite: 500 ton/gün, absorpsiyon 3.67 bar, SCR 1990 yılında oluşturulmuştur	Kemira Agro, Willebroek x

Proses türü	NO _x salınım seviyeleri		DeNO _x sistemi		Açıklama	kaynakça
	mg/Nm ³	ppmv	Tür	verimlilik %		
çift M/H tesis	145 – 161	70	SCR	50 – 67	Kapasite : 650 ton/gün, 5/10 bar, 350 °C (genleştirici önünde) (yıllık ortalama)	BASF Antwerp
iki çift M/H tesis	145 – 161	<100	SCR	70 – 76	Kapasite: 2 x 945 ton/gün, 5/10 bar, NH ₃ slip <10 ppm, 350 °C in front of expander (yearly average)	
tek H/H tesis	156	75	NSCR		tek 9.5 bar, SNCR sonrası derece yaklaşık 620 °C (yıllık ortalama)	
dört L/M tesis		<150	SCR	67 – 81	Kapasite: 4 x 270 ton/gün, Oksidasyon basıncı 1.3 bar, absorpsiyon 7.3 bar, SCR 1975/1977 yılında oluşturulmuştur	BASF Ludwigshafen
		165	SCR	87	Kapasite: 225 ton/gün, absorpsiyon 3.3 bar, SCR 1976 yılında oluşturulmuştur	CFK Köln
		<200	SCR	60	Kapasite :270 ton/gün, absorpsiyon 4.5 bar, SCR 1979 yılında oluşturulmuştur	GUANO, Krefeld
		<200	SCR	83	Kapasite: 180 ton/gün, absorpsiyon 7.0 bar, SCR 1983 yılında oluşturulmuştur	GUANO, Nordenham
İki tesis		200	SCR	90 – 92	Kapasite: 225 ton/gün, absorpsiyon 3.4 ve 3.2 bar, SCR 1979/1980 yılında oluşturulmuştur	SUPRA Landskrona x
		<200	SCR	64	Kapasite: 300 ton/gün, absorpsiyon 4.5 bar, SCR 1982 yılında oluşturulmuştur	SUPRA, Koeping
		<500	SCR	75 – 83	Kapasite: 390 ton/gün absorpsiyon 1.5 bar, SCR 1982 yılında oluşturulmuştur	SUPRA, Koeping
		<200	SCR	60	Kapasite: 360 ton/gün, absorpsiyon 4.9 bar, SCR 1982 yılında oluşturulmuştur	Quimigal, Alverca

Proses türü	NO _x salınım seviyeleri		DeNO _x sistemi		Açıklama	Kaynakça
	mg/Nm ³	ppmv	Type	Efficiency %		
		<200	SCR	60	Kapasite: 360 ton/gün, absorpsiyon 4.9 bar, SCR 1982 yılında oluşturulmuştur	Quimigal, Lavradio
		<500	SCR	41	Kapasite: 920 ton/gün, absorpsiyon 7.0 bar, SCR 1982 yılında oluşturulmuştur	PEC, Ottmarsheim
		<200	SCR	60	Kapasite: 450 ton/gün, absorpsiyon 4.7 bar, SCR 1983 yılında oluşturulmuştur	YARA, Rjukan s
		<200	SCR	71 – 80	Kapasite: 900 ton/gün, absorpsiyon 4.7 bar, SCR 1985 yılında oluşturulmuştur	YARA, Ravenna
		<200	SCR	80	Kapasite: 170 ton/gün, absorpsiyon 6.26 bar, SCR 1988 yılında oluşturulmuştur	YARA, Ravenna
		<200	SCR	92	Kapasite: 172 ton/gün, absorpsiyon 6.35 bar, SCR 1987 yılında oluşturulmuştur	YARA, Ravenna
		300	SCR	88	Kapasite: 670 ton/gün, absorpsiyon 3.7 bar, SCR 1985 yılında oluşturulmuştur	YARA, IJmuiden
		<170	SCR	76	Kapasite: 500 ton/gün, absorpsiyon 4.6 bar, SCR 1986 yılında oluşturulmuştur	DuPont, Orange (USA)
		<200	SCR	80	Kapasite: 300 ton/gün, absorpsiyon 3.8 bar, SCR 1987 yılında oluşturulmuştur	Lonza, Visp.
		<200	SCR	90	Kapasite: 500 ton/gün, absorpsiyon 3.57 bar, SCR 1990 yılında oluşturulmuştur	RADICI, Novara
		<100	SCR	80	Kapasite: 225 ton/gün, absorpsiyon 11.2 bar, SCR 1991 yılında oluşturulmuştur	FCC, Pascagoula (USA)

Proses türü	NO _x salınım seviyeleri		DeNO _x sistemi		Açıklama	Kaynakça
	mg/Nm ₃	ppmv	Tür	Verimlilik %		
		<100	SCR	90	Kapasite : 245 ton/gün, absorpsiyon 11.2 bar, SCR 1992 yılında oluşturulmuştur	BP Lima (USA)
tek M/M tesis	410	200	SCR	83	Kapasite: 65000 ton/yılda, 4.5 bar	SMX Sasolburg
çift M/H tesis		170 – 200	--		Kapasite: 1100 ton/gün, 3.5/12.8 bar, absorpsiyon 20 – 40 °C	Agropolychim, Devnia
3 tesis		70	SCR			Hu-Chems, Korea
tek H/H tesis, UKL-7 (GIAP)	103	50	SCR or NSCR	95	Kapasite: 120000 ton/yılda, 7 bar, NH ₃ kayma yaklaşık 50 ppm	[88, infoMil, 1999]
Çift M/H tesis, AK-72 (GIAP)	103	50	SRC or NSCR	93	Kapasite: 380000 ton/yılda, 4/10 bar, NH ₃ kayma yaklaşık 50 ppm	
M/H (Uhde 2)		190 – 200	--		Kapasite 750 ton/gün	Kemira GrowHow, Tertre
M/M (Uhde 3)		150 – 180	SCR	75 – 90	Kapasite 550 ton/gün	
H/H (Dupont)		150 – 180	NSCR	75 – 90	Kapasite 850 ton/gün	
* Tesis kapatılmıştır						

Tablo 3.8: HNO₃ üretiminden kaynaklanan rapor edilmiş NO_x seviyeleri

3.4 BAT'ın belirlenmesine önelik teknikler

3.4.1 Oksidasyon katalizörü performansı ve süre

Tanım

Katalizör performansı aşağıdaki durumlardan etkilenir:

- ☐ Hava krililiği yüzünden zehirlenme ve amonyaktan kaynaklanan kirlilik
- ☐ Zayıf amonyak-hava karışımı
- ☐ Katalizörler üzerindedaki havanın yetersiz olması

Bu durum NO randımanını % 10'a kadar düşürür. Ayrıca, ocaktaki yerel amonyak fazlalığı tesisin güvenliğini etkiler (LEL'den alınmıştır)ve katalizördeki elek telinin aşırı ısınmasına neden olur. Bu etkileri en aza indirmek için bazı tesisler pası amonyaktan ayırmak için manyetik filtreler kullanır, statik mikserler daha iyi kalitede karışım sağlarlar ve amonyak/hava karışımı için ek filtreleme aşaması tatbik edilir. Ocak başları, iyi bir dağılım için delikli plakalar ya da petek ızgara içerir.Katalizör elek teli üzerindeki gazın hızı sabit olmalıdır.

Elek teli bileşimi:Sağlamlığı artırmak ve katalizör kayıplarını önlemek için platin, rodyumla alaşımlanır. Geçmişte rodyum platinde daha pahalıydı ve masrafları artmaktaydı.

En uygun olarak %5 – 10 içerikli rodyum gösterilmiştir. Eğer düşük reaksiyon derecesi(örn. <800 °X) belirlenmişse, saf platin katalizörü kullanılmalıdır. Aksi takdirde, rodyum(III)oksit katalizör yüzeyinde birikir ve katalitik performansı düşürür. Masrafları düşürmek için paladyum da katalizör alaşımlarında kullanılır. %5 oranında paladyumun eklenmesi, nitrojen monoksit randımanında gerçekleşecek değişikliklerle birlikte platinyum ve rodyumdan dah hesaplı olması itibariyle tasarruf sağlayacaktır.

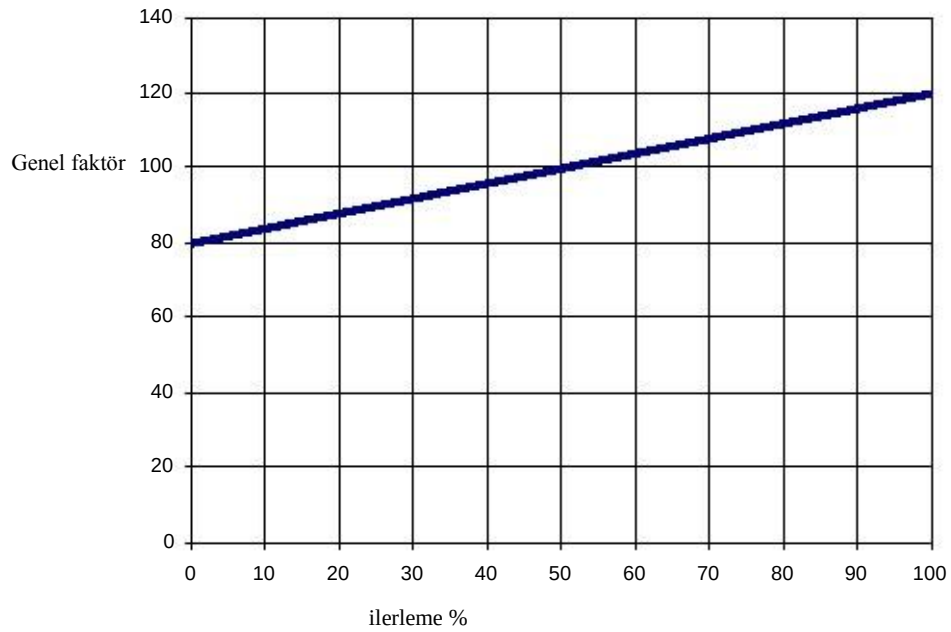
N₂O oluşumunda sürecin etkisi

Reaskyion sürecinde platin ve rodyum buharlaşır, bazı durumlarda da platin geri kazanım sistemi katalizör altında kurulur. Bu sistemde paladyum alaşımı, toplam katalizör kayıplarının %60-80 oranında geri kazanımını sağlayan “gaz alıcı madde” ya da “kaptaj” olarak bilinen altınla kullanılır. Ancak, katalizör kayıpları engellenememektedir ve katalizör elek teli perdiyodik olarak değiştirilmelidir. Tablo 3.9 uygulanan basınca yönelik çeşitli parametrelerin yüzeysel bir tanımını içermektedir. Süreç 1.5-12 ay sürebilir.

Orta dereceli basınç ocakları için, yeni elek teli artık gaz konsantrasyonunda <1000 ppm 'lik miktara yol açar ve %<1.5 N₂O elde edilir. Bu miktar süreç sonunda 1500ppm'ye kadar yükselir bu oran da%2.5'lik amonyağın N₂O'ye dönüştürülmesi anlamına gelir. [96, Maurer and Groves, 2004]. Resim 3.4 [118, French Standardization, 2003]' e göre sürecin ilerlemesiyle birlikte N₂O üretimini gösterir.

N₂O seviyelerindeki ani yükseliş katalizör elek telinde bir hasar oluştuğunu gösterir. Böylece amonyağın elek tellerini atlayarak geçmesi sağlanır.Muhtemelen tesisin soğutucu bölümlerinde AN oluşumu ve akış malzemelerinin aşırı ısınması gözlemlenir.

Bu sebeple katalizör performansının(N₂O seviyelerinin incelenmesi) denetlenmesi oldukça önemlidir ve sürecin uzunluğu buna göre belirlenmelidir.



Resim 3.4: ilerlemede N_2O üretimi
[118, French Standardization, 2003]

NH ₃ oksidasyon basıncı	1	3–7	8 – 12	bar
Katalizör tabakası	3–5	6 – 10	20 – 50	
Gaz hızı	0.4 – 1.0	1–3	2–4	Metre/saniye
Isı	840 – 850	850 – 900	900 – 950	°C
Katalizör kayıpları	0.04 – 0.06	0.10 – 0.16	0.25 – 0.32	g/ton HNO ₃
Süre	8 – 12	4–7	1.5 – 3	ay

Tablo 3.9: uygulanan basınçlara ilişkin amonyak oksidasyonu parametreleri [88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Optimize edilmiş NO elde etme
- ☐ N_2O oluşumunun azaltılması

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

See Tablo 3.9.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir

Oksidasyon katalizör üretiminde son gelişmeleri göz önünde bulundurarak katalizör elek telleri 1-4 yılda bir düzenli olarak değiştirilir.

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

- ☐ Denetleme için ek masraflar
- ☐ Süreç kısalsırsa katalizör değişimi için ek masraf
- ☐ Geliştirilen NO 'dan elde edilen faydalar

Uygulama için itici güç

Artırılan NO randımanı ve indirgenen N₂O salınımları.

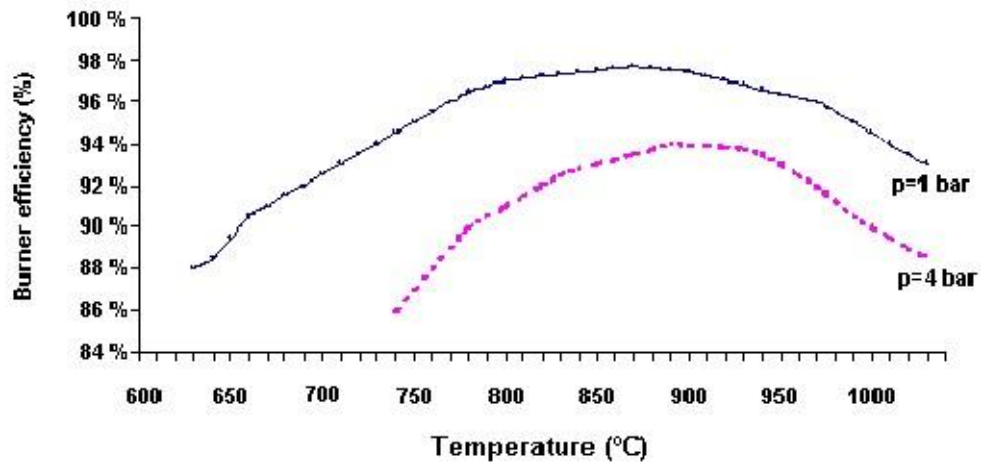
Kaynakça ve örnek tesisler

[87, infoMil, 2001, 96, Maurer and Groves, 2004, 102, EFMA, 2000]

3.4.2 Oksidasyon aşamasının optimize edilmesi

Tanım

Oksidasyon basamağının optimize edilmesindeki amaç makul derecede NO randımanı almaktır. Bunun anlamı N_2O gibi istenmeyen yan ürünlerin az miktarda olmasıdır. Oksidasyon basamağındaki NO randımanı %9.5-10.5 amonyakın NH_3 /hava oranının en yükseğidir. Bunun yanı sıra yüksek NO randımanı için düşük basınçlar (mümkün olduğu sürece) ve ortalama ısı derecesi (750 – 900 °C) tercih edilir.



Resim 3.5: amonyak yakıcının verimliliği ile 1 ve 4 bar daki ısı arasındaki belirleyici ilişki [88, infoMil, 1999]

Amonyak/hava oranı. Mühendislik açısından amonyak yakımı en tekili katalitik sayani reaksiyonlarından biridir. (teorik olarak maksimum dönüştürme bir bar tesisinde %98 olmalıdır). Stokiyometriye göre amonyak-hava reaksiyonu %14.38 oranında amonyak içermelidir. Ancak, birçok sebeplerden dolayı daha düşük NH_3 /hava oranı tercih edilmektedir. Bunların en önemlisi dönüştürme verimliliğinin yüksek NH_3 /oranıyla elde edilmesidir. Bunun yanı sıra amonyak ve hava patlayıcı bir karışım oluşturabilir. “Daha düşük patlama seviyesi” (LEL) basınçla düşebilir bu yüzden yüksek basınç yakıcılar %11 oranında amonyak ile güvenli bir şekilde çalışır. Ancak %13.5 oranında amonyak düşük basınç sistemlerinde yer alır. Güvenlik marjı, eksik karışım nedeniyle yüksek oranların üstesinden gelmelidir çünkü birçok tesis %±10 oranında amonyak eklemektedir.

Termodinamik yasalarına göre düşük basınçla çalışma NH_3 nin NO ‘ye dönüştürülme oranını yükseltir.

Yüksek tepkime dereceleri amonyak yakma düzeyini yükseltmektedir ancak N_2 ve N_2O ’nin dönüştürülmesi sebebiyle dönüştürme verimliliğini düşürmektedir. Oksidasyon genellikle 850 and 950 °X, dereceleri arasında gerçekleşir ve sonucunda %96 oranında NO elde edilir. 950 °X den yüksek derecelere ulaşmak da mümkündür ancak buharlaşma sebebiyle katalizör kayıpları yaşanır. Reaksiyon mekanizması, düşük katalizör derecelerinde nitrojen N_2O oluşumu konusunda daha seçicidir. (i.e. 850 – 950 °C) azot oksit (N_2O) değişkendir ve N_2 ve O_2 yi kısmen düşürür. Uzun süre kalış ve katalitik reaktördeki yüksek dereceler bu düşüşe katkıda bulunur. Reaksiyon derecesi amonyak/hava oranına doğrudan bağlıdır: amonyak üretimindeki %1lik artış derecesini yaklaşık 68 °X olarak yükseltir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Optimize edilmiş NO randımanı
- ☐ N₂O oluşumunun minimize edilmesi.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Bkz. tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Mevcut tesislerde değişikliklere yönelik bazı kısıtlamalar olabilir ancak yeni tesislerde adaptasyon daha kolaydır. Parametreler: NH₃/hava oranı, ısı ve basınç üretim oranlarını ve üretim kalitesini etkilemektedir. Sonuç olarak bu parametreler tesisin teknik sınırlamaları ölçüsünde optimum seviyelere mümkün olduğuna yakın olarak belirlenmelidir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Artan NO randımanı ve azalan N₂O salınımları.

Kaynakça ve örnek tesisler

[88, infoMil, 1999]

Dünya çapındaki tüm tesislerin NO randımanını artırmak için işletme koşullarını optimize etmesi beklenmektedir. NO randımanı üretimi etkiler: sonuç olarak, NO randımanı tesisin teknik ve ekonomik imkanları dahilinde mümkün olan en yüksek seviyede olmalıdır ancak NO'ya dönüştürme maksimum %98 oranında olurken geri kalan N₂O ve N₂ ye dönüştürülür.

3.4.3 Alternatif oksidasyon katalizörleri

Tanım

- Geliştirilmiş platin katalizörleri bileşimde farklılıklar gösterir ve katalizörün geometrisi yüksek oranda amonyakın NO'ya dönüştürülmesine ve/veya N₂O üretiminde düşüşe neden olabilir. Eş zamanlı olarak, sürecin uzatılması mümkündür. Örnekler FTC ve FTCplus katalizörler(Heraeus) ve oksidasyon katalizörleri(Umicore)dir.
[87, infoMil, 2001, 105, Müller, 2003, 145, Nitrogen2003, 2003]
- Alternatif olarak, Co₃O₄ bazlı katalizörler 30 yıldır mevcuttur. Bazı kaynaklar daha yüksek amonyak dönüşümlerine işaret ederken(%94-95) diğerleri ise yüksek basınç tesislerinde bu oranın yalnızca %88-92 olduğunu iddia etmektedir. Normalde, mevcut nitrik asit tesisinde NO randımanı yaklaşık %93-97'dir. Bunun yanı sıra katalizörün ömrü daha uzundur ve tesislerin durdurma oranını azaltarak daha az basınç düşüşlerinin yaşanmasını sağlar.Yüksek derece ve Co₃O₄ to CoO'nin düşürülmesi katalizörün devreden çıkmasına neden olur.
- CIS cumhuriyetlerinde iki aşamalı katalizörler yaygın olarak kullanılır. Bir veya iki platin elek teli birinci aşama olarak kullanılırken platin oksit içermeyen katalizör yatağı ikinci adım olarak kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Örnek tesis, platinle desteklenmiş Heraeus katalizörü ile % 30 – 50 oranında N₂O 'de düşüş gerçekleştirmiştir. [105, Müller, 2003]. M/M örnek tesisi ise bu katalizörle yılın yarısında 500 – 1000 ppm seviyesinde N₂O elde etmiştir bu oran ortalama 800ppm'dir. Diğer örnek tesisler ise (M/M) 600 – 700 ppm oranında N₂O elde etmiştir.
- Platin döşeli katalizörlerle N₂O 'de %30 oranında düşüş sağlanabilir. [87, infoMil, 2001]
- Alternatif oksidasyon katalizörleri platin döşeli katalizörlerden %80-90 oranında daha az N₂O üretmektedir ancak daha düşük NO randımanı sebebiyle elde edilecek faydalar azalabilir ve NH₃ tüketimi artar.
- İki aşamalı katalizörlerin kullanımı kullanılan platinin %40-60 oranında azaltulmasını sağlar ve benzer koşullarda platin kayıpları %15-30 oranında azaltılır.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Bkz. tanım

Uygulanabilirlik

Optimize edilmiş platin katalizörler ya da alternatif katalizörler piyasada bulunmaktadır, bu katalizörler nitrik asit tesisleri, herhangi bir basınçla çalışan yeni ve mevcut tesisler için uygundur.

Finansman

Yeni tesisler için alternatif katalizörler bir seçenek olabilir. Mevcut tesisler içinse yeniden düzenleme masrafları 1999 yılında 1.5-2 milyon \$(2001 yılında 1425000-1900000 EURO) olarak rapor edilmiştir. Daha düşük NO randımanı maliyeti etkilediği için göz önünde bulundurulmalıdır.

Ton başına HNO_3 den 0.50 – 2.00 EURO tasarruf edilmektedir.[145, Nitrogen2003, 2003].

Uygulama için itici güç

Proses optimizasyonu ve azaltılan N_2O oluşumu.

Kaynakça ve örnek tesisler

[87, infoMil, 2001, 94, Austrian UBA, 2001, 105, Müller, 2003]

- ☐ SKW Piesteritz GmbH: geliştirilmiş platin temelli Heraeus katalizörü
- ☐ Grande Paroisse, Rouen: geliştirilmiş platin temelli Heraeus katalizörü
- ☐ Incitec (Australia) ve Simplot (Canada) kobalt oksit katalizörleri kullanmaktadırlar
- ☐ İki aşamalı katalizörler CIS(birleşik devletler topluluğu) cumhuriyetlerinde yaygın olarak kullanılır.

3.4.4 Absorpsiyon aşamasının optimize edilmesi

Tanım

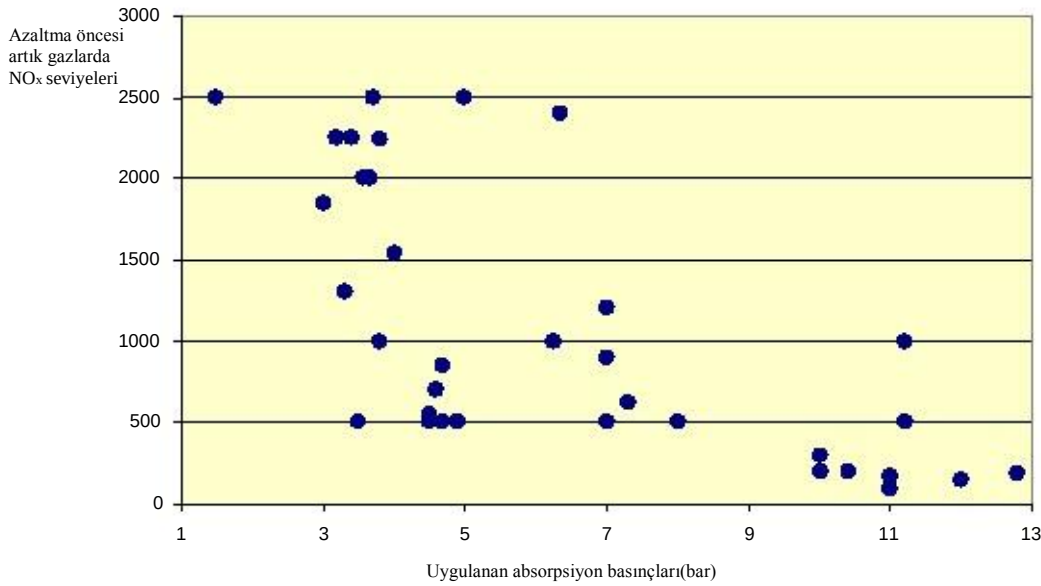
Bkz. 3.4.10 “H₂O₂ nin son absorpsiyon aşamasına eklenmesi”.

Absorpsiyon aşamasının optimize edilmesi nitrik asidin verimli bir şekilde oluşturulmasıyla sonuçlanır ve NO ve NO₂ nin havaya salınımlarını en aza indirir. Bu bölümde oksijen monoksidin (NO) nitrojen diokside (NO₂) absorpsiyonu, sudaki NO₂ nin N₂O₄ olarak absorpsiyonu ve N₂O₄ nin HNO₃ e reaksiyonu bir aşama olarak düşünülmektedir. (absorpsiyon aşaması) Absorpsiyon aşamasını etkileyen çeşitli parametreler vardır. Bunlar:

1. Basınç
Nitrik asit üretiminde absorpsiyon aşamasında yüksek basınç tercih edilir. Yüksek basıncın faydası, nitrik asidin verimli bir şekilde oluşması NO_x ve salınımlarının en aza indirilmesidir. Absorpsiyon aşaması atmosferik düzeyden daha fazla basınç seviyesinde gerçekleştirilir. Enazından orta seviye basınç (1.7 – 6.5 bar) modern nitrik asit tesislerinde tercih edilir ve bu seviye uygun görülür. Absorpsiyon aşamasında basıncın etkisi Tablo 3.10’de yer almaktadır. Resim 3.6 ilgili artık gaz seviyelerine ilişkin uygulanan absorpsiyon basınçlarını göstermektedir.
2. Isı derecesi
Özellikle nitrik asit oluşumunda absorpsiyon aşaması egzotermik olarak üçüncü absorpsiyon kolonunda gerçekleşir. Bu yüzden ısıнын giderilmesi için soğutma şarttır. Bu da absorpsiyonu optimize etmek için absorpsiyon kolonundan önce soğutma yapılmasıyla mümkündür.
3. NO_x ile O₂ ve H₂O arasında Uygun ilişki
Uygun ilişki absorpsiyon kulesinin tasarımına bağlıdır. Hacim, kullanılan tepsilerin çeşidi ve adedi, tepsiler arasındaki mesafe ve kolonların sayısı gibi birçok parametre optimal bir dizayn için katkıda bulunabilir. Buna ek olarak, uzun kalış süresi HNO₃ oluşturmak için NO_x Den yüksek derecede geri dönüşüm sağlanmasına ve NO_x salınımlarının en aza indirgenmesine yardımcı olur. Birçok nitrik asit tesisinde yalnızca elekli ya da şapkalı tepsili absorpsiyon kulesi bulunmaktadır. Tepsi aralığı absorberin üst kısımlarına kadar yükselir.

	M/H	L/M	Ünite
Absorpsiyon basıncı	8	3.8	bar
Absorpsiyon derecesi	25	25	°C
Absorpsiyon verimliliği	99.6	98.2	%
SCR’den önce NO _x konsantrasyonu	k 500	2000 – 3000	ppm

Tablo 3.10: M/H ve L/M tesisinde absorpsiyon tesislerinin parametreleri[94, Austrian UBA, 2001]



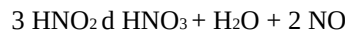
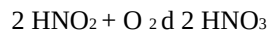
Resim 3.6: uygulanan absorpsiyon basınçları ve artık gazlarda ilgili NO_x seviyeleri
Bu resim Tablo 3.8.'den alınmıştır.

Nitrik asit üretimi için bu parametrelerin en iyi hale getirilmesi oksitlenmemiş NO salınımlarını ve soğurulmayan NO₂ yi en aza indirir. Çeşitli sistemler mevcut olmakla birlikte özel parametrelerin bir ya da birden fazlası aşağıda yer almaktadır:

Yüksek basınç sistemi. HNO₃ oluşumunu en uygun hale getirerek ve NO_x salınımlarını indirgeyerek absorpsiyon reaksiyonları geliştirilebilir. Tek basınç işlemlerinde amonyak oksidasyonu ve NO₂ absorpsiyonu aynı basınçta gerçekleşir. Genel olarak, tek basınç tesislerinin üç farklı çeşidi de mümkündür: düşük basınç (<1.7 bar), orta basınç (1.7 – 6.5 bar) ve yüksek basınç (6.5 – 13 bar). Diğer tarafta çift basınç tesisleri absorpsiyon aşamasında oksidasyon aşamasından daha fazla basınç kullanır. Çift basınç tesislerinin büyük bir kısmı düşük ve orta basınç ya da orta ve yüksek basınç kombinasyonunu kullanır.

Artırılmış basınç, absorpsiyon verimliliğini artırarak NO_x salınımlarını düşürür. Bu, mevcut kulenin yüksekliği artırılarak büyük bir kule yerleştirmekle ya da seriye ikinci bir kule koymakla elde edilir. Absorberde teknelerin sayısını ve hacmini artırmak daha fazla NO_x nın nitrik asit olarak geri kazanılmasına ve daha düşük salınım seviyelerine neden olur. Artırılmış absorpsiyon çeşitli soğutma işlemleriyle de birleştirilebilir. Absorberin %40-50'si normal soğutucu su ile soğutulur. Absorberdeki tepsi dengeleri (%50-60) soğutulmuş su ya da yaklaşık 2 – 7 °X olan soğutucu kullanır. Bu işlem özel soğutucu kullanan kapalı çember soğutucu sistemi ya da amonyak buharlaştırma sistemindeki soğutucu sayesinde gerçekleşir.

Yüksek verimlilik absorpsiyonu (HEA). NO₂ absorpsiyonu esnasında nitroz asit (HNO₂) aşağıda gösterildiği gibi oluşabilir:



HEA işlemi NO oluşmadan HNO₃ nin ortaya çıkmasını sağlar. Absorpsiyon kolonunda gaz-sıvı teması, doşalan asitteki oksijen yüklemesini artırmak için tasarlanmıştır. Sonuç olarak sıvı fazında HNO₂ nin oksidasyonu geliştirilir ve böylece birinci reaksiyonun ikinci reaksiyonun önüne geçmesi tercih edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ 40 – 50 ppm NO_x (82 – 103 mg NO_x/m³) seviyesinde artık gazlar teknik olarak uygundur. (15 bar, düşük dayançlı nitrik asit, tam olarak elverişli hale getirilmiş absorpsiyon kolonları)
- ☐ Yüksek absorpsiyon basıncıyla birleştirilmiş yeni absorpsiyon kolonunun ekonomik ve teknik kabiliyetlerinin birleştirilmesi 100 – 150 ppm (210 – 308 mg NO_x/m³)'yi sağlar.

Mevcut absorber kolunun tasarımı burada yer alan resimlerde geçen tanımların gerçekleştirilme olasılığını belirler çünkü absorpsiyon kolonlarının yenilenmesi ya da yeni tasarımlarla değiştirilmesi gerekmektedir.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Yüksek absorpsiyon basıncı buhar ihracını düşürebilir
- ☐ Uyarlanmış soğutma biçimleri ile gerçekleştirilen artırılmış absorpsiyonun daha fazla enerji harcaması beklenmektedir. Soğutma sistemlerinin daha düşük derecelere uyarlanması gerekmektedir. Çevreye yayılan ısı kayıpları artarken sıcak suyun tahliye edilmesi su kaynaklarının alınmasında olumsuz etki yaratabilir.
- ☐ H/H sistemlerinde daha düşük NO randımanı alınırken daha fazla N₂O üretilmektedir.

İşletimsel veri

Bkz. tanım

Uygulanabilirlik

Yüksek basınç sistemleri. Mevcut tesislerde absorpsiyon ünitesindeki basınç belirli sınırlar dahilinde yükseltilebilir. M/H olarak kurulan tesislerde ve yeni tesislerde genel olarak uygulanabilir.

Artırılmış absorpsiyon mevcut olan ve yeni tesislerde uygulanabilir. Mevcut tesislerdeyeniden düzenlemeye ilişkin uygulamalar, var olan kolonla birlikte seriye ikinci absorpsiyon kolon(lar)u eklemeyi, ya da eski kolon(lar)u yeni tasarlanmış kolonlarla değiştirmeyi kapsamaktadır. Yeni tesisler genellikle yeni tesis tasarımının entegre bir ögesi olarak tek ve büyük bir kolon kullanmaktadırlar. Farklı bir soğutma çeşidinin içinde bulunduğu artırılmış absorpsiyon azaltma işlemi, yalnızca 9 bar dan yüksek absorber basıncı ile çalışan nitrik asidi tesisleri için uygundur. Ayrıca soğutma malzemeleri ve ilgili boru tesisatı işleri ek masraflara neden olmaktadır. Haifa Chemicals Ltd. Mevcut kurulumu ek kolon yerleştirmiştir (7 bar)

HEA kolonu hem mevcut hem de yeni tesislerde uygulanabilir. Mevcut tesislerde HEA kolonu mevcut absorpsiyon kolonuyla seri halinde değiştirilebilir.

ZAK, Tarnow günde 700tonluk HNO₃ M/H hattı ile (5/15 bar) var olan sekiz adet üretim hattını değiştirmiştir. Bu tesis için çalışan akademik enstitü olan The Instytut Nawozow Sztucznych (INS) yeni absorpsiyon kolonlarının tasarımının en iyi şekilde yapılması için bir bilgisayar programı oluşturmuştur. Bu program absorpsiyon kolonunun performansına benzer. Tablo 3.11'de yüksek absorpsiyon basıncı ve en uygun tasarım (elek plakalarının yapısı, elek plakaları arasındaki mesafe, kolonun boyutu) yer alır.

		Seçenek 1	Seçenek 2	Seçenek 3
		Tasarım değerleri, düşük Buhar ihracı	Düşük HNO_3 Konsantrasyonu,düşük Buhar ihracı	En ekonomik seçenek Yüksek buhar ihracı,
Absorpsiyon basıncı(bar)		15	15	12
üretilen HNO_3 konsantrasyonu %		65	56	60
NO_x artık gaz seviyesi	ppm	100	40	130 – 170
	mg/Nm ³	205	82	267 – 349

Tablo 3.11: Tarnow, ZAK’da absorpsiyon aşaması tasarımının en uygun hale getirilmesine yönelik teorik çalışma [88, infoMil, 1999]

Yara, Porsgrunn nitrik asit tesisi, 1992 yılında kurulmuştur ve günlük 2000 tonluk HNO_3 üretim kapasitesine sahiptir. Bu tesis, M/H tesisidir. (5/11 bar). Absorpsiyon kolonunun tasarımına ve soğutucu suyun derecesine bağlı olarak (Porsgrunn iklimi nedeniyle soğutma yapılmadan suyun derecesi 4-6’dır), 80 – 90 ppm (164 – 185 mg/Nm³) NO_x seviyesine ek azaltma sistemi yerleştirmeden ulaşılmıştır.

Agropolychim, Devnia nitrik asit tesisi, 2003 yılında kurulmuştur ve , günlük 1100 tonluk kapasiteye sahiptir. M/H tesisi olarak tasarlanmıştır. (3.5/12.8 bar). 170 – 200 ppm seviyesinde NO_x ye 20 –40 °C’lik absorpsiyon dereceleriyle ulaşılmaktadır.

Finansman

- Tek basınç işlemi, geçmişte özel ekonomik avantajları göstermek için ortaya konmuştur. Sermaye masrafları düşüktür çünkü yalnızca bir adet sıkıştırma ünitesine gerek duyulmaktadır. Besleme stoğu ve fiyatlar düşük olduğunda: düşük yatırım masrafları karşılığında hızlı geri ödeme sağlanır. Besleme stoğu ve enerji fiyatları yüksek olduğunda randıman ve enerji verimliliği azami düzeye çıkarılmalıdır, böylece yüksek yatırım masrafları kabul edilebilir bir düzeye ulaşmış olur. Bu konuda tesis büyüklüğü de önemli bir yer teşkil etmektedir. Büyük üretim kapasitesine sahip olmak için (>1000 ton %100 HNO_3 /gün) çift basınç sisteminde çift basınç tesisi kurmak gerekmektedir. Paslanmaz çelik sıkıştırıcı üniteleri de NO_x yi sıkıştırabilmelidir.
- Sonuç olarak, çift basınç tesisleri, tek basınç tesisleriyle karşılaştırıldığında yaklaşık%15-20 daha fazla yatırım gerektirmektedir. Bunun yanı sıra, çift basınç tesisi NO randımanını ve enerji geri kazanımını en uygun düzeye getirir ve böylece yüksek yatırım masrafları da karşılanmış olur. Yukarıda belirtildiği gibi, yüksek üretim kapasitesi hedefleniyorsa, (>1000 ton%100 HNO_3 /gün) çift basınç tesisleri daha mantıklı bir seçenektir. HEA sistemini kullanarak NO_x gidermeye yönelik toplam giderler 1998 yılında hesaplanmıştır. 0.6/ton HNO_3 üretilmiştir (yaklaşık 0.55 Euro/ton HNO_3 üretilmiştir, Resimler 365 ton%100 HNO_3 /güne göre temel alınmıştır).
- HNO_3 /güne göre temel alınmıştır).

Uygulama için itici güç

En uygun hale getirilmiş HNO_3 randımanı ve düşük NO_x salınımları.

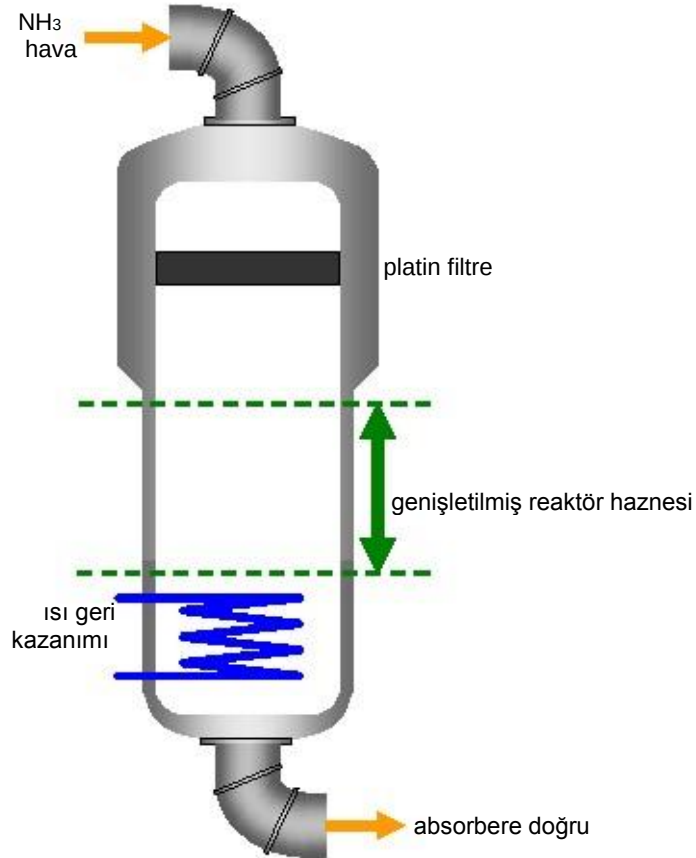
Kaynakça ve örnek tesisler

[88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001], ZAK, Tarnow; Yara, Porsgrunn, Agropolychim, Devnia, Haifa Chemicals Ltd.

3.4.5 Reaksiyon haznesinin genişletilmesi sonucunda N_2O ayrıştırma

Tanım

Yara, reaktörde yüksek derecede ($850 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) tutulma süresini artırarak N_2O üretimini düşürecek bir teknoloji geliştirmiştir ve patentini almıştır. Bu teknoloji, platin katalizör ve birinci ısı değiştirici arasında 3.5 metre ekstra uzunluğa sahip “boş” reaksiyon çemberini kapsar. Örnek için; Resim 3.7. Daha uzun tutulma süresi sonucunda (1-3 saniye) %70-85 oranında N_2O indirgeme sağlanabilir çünkü daha yüksek ısıda N_2O yarı kararlı hale gelir N_2 ve O_2 ye ayrışır.



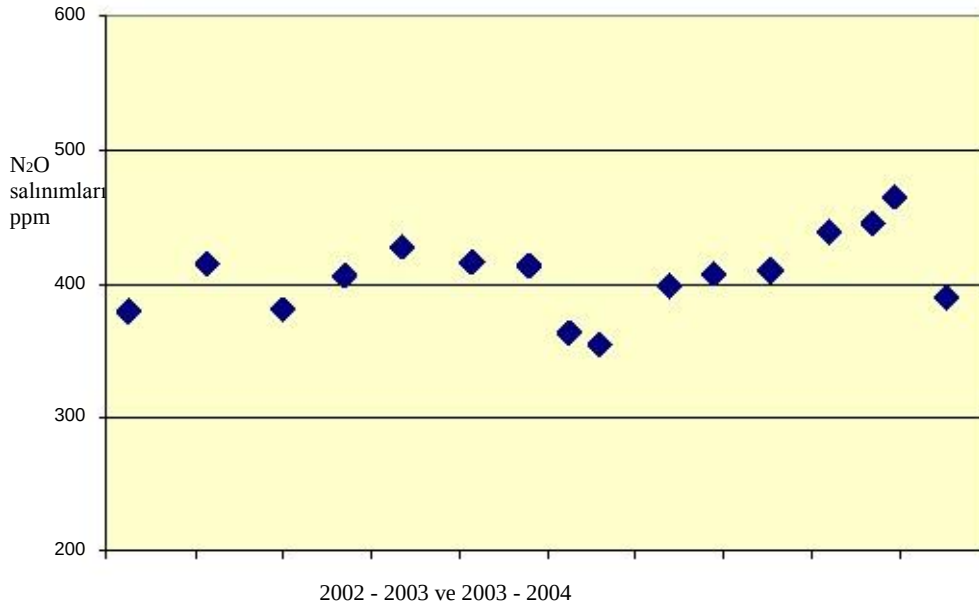
Resim 3.7: Reaktör haznesinin genişletilmesiyle N_2O 'nin ayrıştırılması. Resim [87, infoMil, 2001]

Elde edilen çevresel faydalar

Örnek tesiste, 2 – 3 kg/tonne % 100 HNO_3 seviyesinde ya da 400 ppm N_2O salınımı gerçekleşir. [80, Jenssen, 2004, 104, Schöffel, 2001] [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.



Resim 3.8: Örnek tesiste ulaşılan N₂O salınım seviyeleri

[17, 2. TWG toplantısı, 2004]. Örnek tesis 890 °C'lik filtrede 5 barlık oksidasyonla çalışır. Reaktör haznesi 4 metreye kadar uzatılmıştır.

İşletimsel veri

Modern bir çift basınç tesisinde haznenin metre bazında uzatılması ile N₂O nin yüzdelik oranda ayrıştırılması arasındaki ilişki [104, Schöffel, 2001]'de açıklanmıştır. Bu işlemde ayrıştırma haznesi boyunca ısının değişken olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Öreğin, 7 metrelik uzatma sonucunda %80 oranında ayrıştırma sağlanması öngörülmektedir.

Uygulanabilirlik

Yeni tesislerde uygulanabilir. Düşük basınçlı tesislerde uygulanması tavsiye edilmez. Hydro Agri(Yara), Porsgrunn(Norveç)'te NO üzerinde olası ölçülebilir etkileri olmadan bu sistemi kurmuştur.

Yüksek maliyet sebebiyle mevcut tesislerde iyileştirme yapılmaz. [104, Schöffel, 2001].

Bu işlemin uygulanmasının için oksidasyon katalizörünün teknik olarak katkı sağlamaması sebebiyle en fazla 4 metreden az reaktör çapında olması gerekmektedir.[154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

- ☐ Yeni tesisler için düşük yatırım masrafı
- ☐ Mevcut tesisler için daha yüksek yatırım masrafları
- ☐ Göz ardı edilebilir işletimsel masraflar

Uygulama için itici güç

N₂O salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

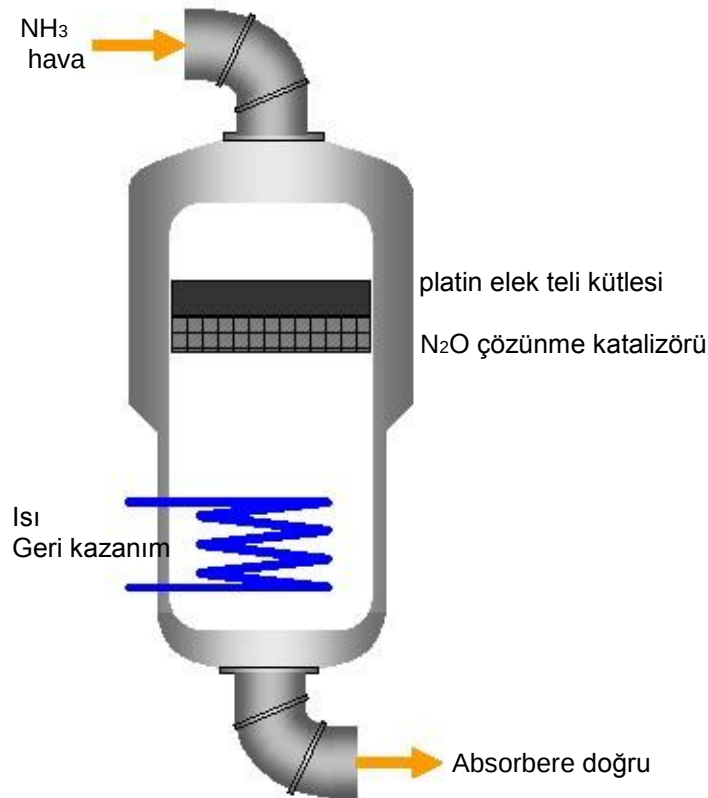
[17, 2nd TWG meeting, 2004, 80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001], Yara, Porsgrunn (1991).

3.4.6 Oksidasyon reaktöründe Katalitik N_2O çözünme

Tanım

N_2O oluşturulduktan hemen sonra De- N_2O katalizöründe yüksek derece(800 ve 950 °C arasında)bölgesinde çözünebilir. Bu işlem platin eleğinin tam üstüne katalizör yerleştirilerek gerçekleştirilir. Birçok nitrik asit ocağı eleklerle yapısal takviye sağlamak için Raschig halkalarıyla dolu bir sepetle sabitlenir ve De- N_2O katalizörleri, Raschig halkalarının kısmi olarak yerlerinin değiştirilmesiyle belirlenir. Bu yüzden gene olarak sepette herhangi bir değişikliğe gerek kalmamaktadır ve elek teli kütlesi her zamanki gibi yerleştirilir.

[109, Lenoir, 2006]'ye göre, 50 – 200 mm katalizör tabakası düşük ek basınç azaltımıyla yüksek bir çözünme oranına ulaşır. Ancak artan oksidasyon basıncıyla katalizör üzerinde basınç düşüşü artmaktadır.



Resim 3.9: Oksidasyon reaktöründe katalitik N_2O çözünme

Resim: [87, infoMil, 2001]

Elde edilen çevresel faydalar

Katalizörün dolum yüksekliğine ve hesaplanan süreye bağlı olarak ortalama 130 – 325 ppm N_2O seviyesinde salınım gerçekleşir. Bkz. Tablo 3.12.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Çeşitli katalizörler uygun bulunmuştur.

1. Yara tarafından geliştirilen katalizörler [109, Lenoir, 2006]:

- ☐ Seryum oksit döşeli ve aktif bileşim olarak kobalt içerikli katalizör
- ☐ Çom çekirdekli silindirik 9 x 9 mm lik pelet
- ☐ Kitle yoğunluğu 1.1 – 1.3 g/m³
- ☐ Radyal ezme dayanıklılığı >20 Newton
- ☐ Artan basınç ve ısıya bağlı olarak artan verimlilik
- ☐ NO randımanı(kayıpsız).

2. BASF tarafından geliştirilen katalizörler [111, NCIC, 2004, 149, BASF, 2006]:

- ☐ Birçok çeşit mevcuttur, “O3-85”-çeşitleri
- ☐ bileşim (w/w): CuO 20 %, ZnO 16 %, artı Al₂O₃ ve destekleyiciler
- ☐ çeşitli şekillerde
- ☐ düşük, orta ve yüksek basınçlarda ve oksidasyon işleminde
- ☐ NO randımanında kayıplara rastlanmamıştır

3. Heraeus tarafından geliştirilen katalizörler [113, Sasol, 2006, 116, Jantsch, 2006]:

- ☐ Seramik üzerine yığılmış özel metal
- ☐ NO randımanında kayıplara rastlanmamıştır
- ☐ N₂O seviyeleri, katalizörün tabaka kalınlığına bağlı değişikliklere uyumlu

Uygulanabilirlik

Yeni ve mevcut tesislerde uygulanabilir. Tablo 3.12’de örnek tesisler yer almaktadır.

Atmosferik basınç tesislerinde, reaktördeki ekstra basınç düşüşü tesis kapasitesini de düşürür [149, BASF, 2006].

Özel durumlara bağlı olarak , limitations for the application of a N₂O çözünme katalizörünün uygulanmasına yönelik sınırlamalar aşağıdaki faktörlere bağlı olarak ortaya çıkabilir:
[149, BASF, 2006]:

- ☐ Bir sepette üretim yapabilmek amacıyla bazı tesisler değişiklik yapma ihtiyacı
- ☐ Sepet tasarımı ve sepetin gerçek formu
- ☐ De-N₂O katalizörünün yerleştirileceği ocak sepetinin mevcut yüksekliği 5-14 cm arasında değişiklik gösterebilir ,
- ☐ Reaktör duvarında gaz sapma ihtimali
- ☐ Gaz derecesi, basınç ve hız
- ☐ Katalizörün boyutu ve şekline bağlı olarak ekstra basınç düşüşü
- ☐ Ek ağırlık ve ekstra basınç düşüşü aracılığıyla reaktörün statiginde ek yüklemeler
- ☐

Finansman

- ☐ Katalizöre yönelik ek masraflar
- ☐ Herhangi bir değişikliğe gerek kalmadan mevcut sepetin kullanılmasıyla basit ve hesaplı kurulum
- ☐ NO_x azaltma sistemine birçok durumda ihtiyaç duyulmaktadır.

[89, Kuiper, 2001]'ye göre, a comparison of various çeşitli N_2O indirgeme stratejilerinin karşılaştırılması sonucunda (Yara, BASF ve Uhde dahil olmak üzere) maliyet verimliğinde ve ton başına HNO_3 masraflarında büyük bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Ton başına CO_2 -eq, 0.71 – 0.87Euro olarak hesaplanmıştır. Ton başına yapılan hesaplamalar sonucunda düşüş gözlemlenmiştir ve ton başı HNO_3 için 0.98 – 1.20Euro hesaplanmıştır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006], for example plants, see Tablo 3.12.

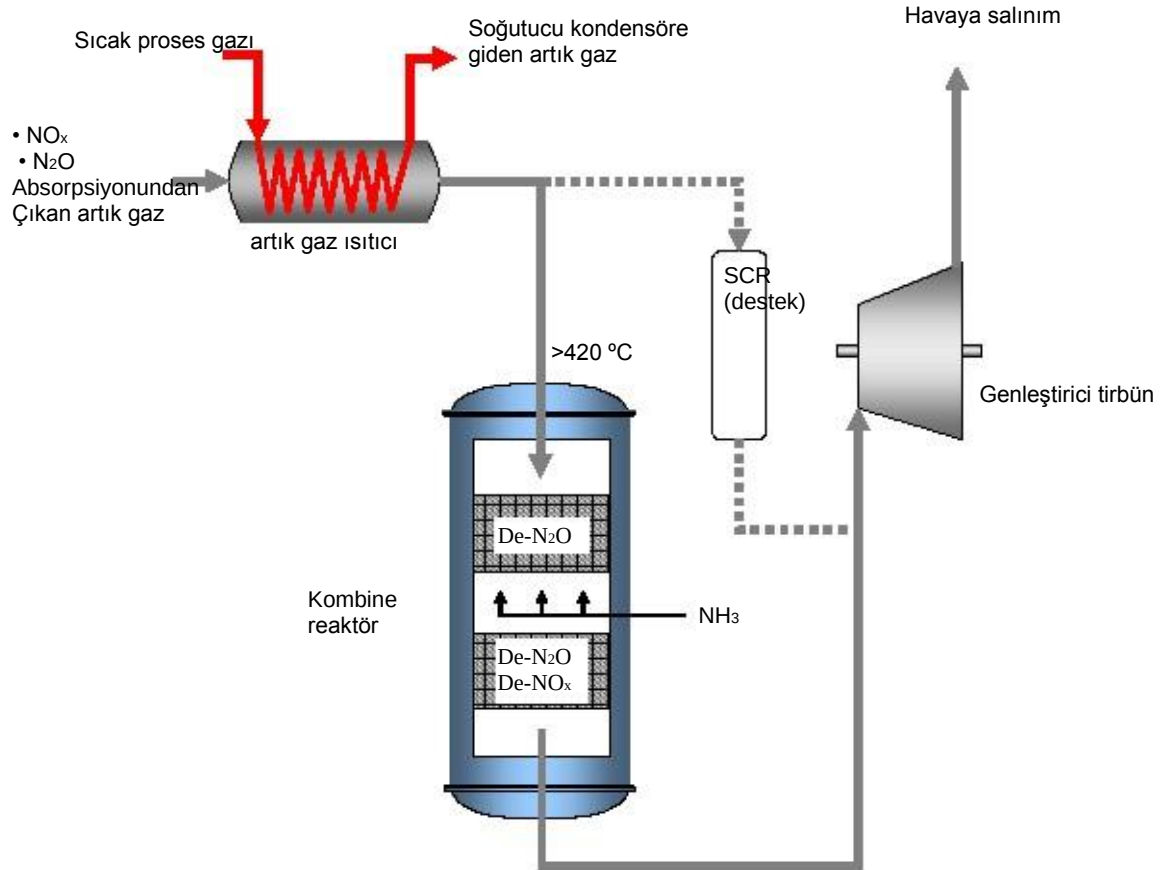
Tesis	Çeşit	N ₂ O salınım seviyeleri		anahat N ₂ O kg/ton %100 HNO ₃	Açıklama
		kg/tonne	ppm		
YARA , Ambès	M/M	2.0	325	7	2002 -Haziran 2003 tarihleri arasında uygulanmıştır. 50 % katalizör doluluyla gerçekleşmiştir.
	M/M	3.3	535		Ocak 2004-Mart2006 tarihleri arasında uygulanmıştır. %40 katalizör dolumuyla gerçekleşmiştir
YARA, Montoir	M/H	2.8	445	5.2	Ağustos 2003te uygulanmıştır, %25 katalizör dolumuyla gerçekleşmiştir
	M/H	0.8	130		Ağustos 2005'te uygulanmıştır , yeni katalizör, %75(dolum)
YARA, Pardies	M/M				
BASF, Ludwigshafen	L/M				1999yılında uygulanmıştır. Kapasite kayıplarından dolayı DeN ₂ O katalizörü 2002 yılında çıkarılmıştır. Gelişme aşamasındadır.
BASF, Antwerp SZ2	M/H	1.8	285	6.7	2005/2006 yıllarında uygulanmıştır, 12 cm katalizör dolumu, yeni katalizör
BASF, Antwerp SZ3	M/H	1.7	272		2005/2006 yıllarında uygulanmıştır, 12 cm katalizör dolumu, yeni katalizör
Lovochemie KD6	M/M	5.5	890		Heraeus katalizörüyle gerçekleştirilmiştir.
Grande Paroisse, Rouen	M/H	1.9	300		Geliştirilmiş oksidasyon katalizörü(FTCplus)ile bağlantılı olarak Heraeus katalizörüyle (FTCplus)
Ube Industries, Yamaguchi					BASF katalizörü, 2001
F&C Ltd, Israel	H/H				YARA katalizörü plan aşamasında
NCIC Ltd, China	M/?				BASF katalizörü, plan aşamasında
NFL Ltd, India	M/?				BASF katalizörü, plan aşamasında
Sasol					Heraeus katalizörü, plan aşamasında

Tablo 3.12: Oksidasyon reaktöründe N₂O çözünmesi için kullanılan katalizörlerin bulunduğu örnek tesisler
[87, infoMil, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

3.4.7 Artık gazlarda kombine NO_x ve N_2O azaltma

Tanım

Bu işlem, artık gaz son ısıtıcı ve artık gaz türbinü arasında kurulan kombine N_2O ve NO_x azaltma reaktörüne yöneliktir ve yaklaşık $420 - 480^\circ\text{C}$ lik artık gaz ısısında gerçekleşir. Kombine N_2O ve NO_x azaltma reaktörü iki adet katalizör tabakasından (Fe zeolit) NH_3 nin doğrudan enjekte edilmesiyle oluşur. Birinci katalizör tabakasında (De- N_2O aşaması) N_2O nin N_2 ye ve O_2 ye çözünmesi NO_x yüklemesiyle gerçekleşir çünkü NO_x , N_2O nin çözünmesine yardımcı olur. (yardımcı-katalizör). İkinci katalizör tabakasında (De- N_2O /De- NO_x aşaması) NO_x , NH_3 nin enjekte edilmesiyle düşürülür. N_2O 'nin sonraki aşamada çözünmesi işlemi de gerçekleşmektedir.



Resim 3.10: kombine NO_x ve N_2O azaltımı
[82, Uhde/AMI, 2004]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ N_2O ve NO_x nin eş zamanlı azaltımı
- ☐ N_2O giderme verimliliği % 98 – 99
- ☐ N_2O ton başına 0.12 – 0.25 kg %100 HNO_3 or 20 – 40 ppm ulaşılabilir salınım seviyeleri
- ☐ NO_x giderme verimliliği % 99
- ☐ NO_x salınım seviyeleri <5 ppm [108, Groves, 2006]
- ☐ NH_3 sapma yok.

Örnek tesiste 2003-2006 yılları arasında ulaşılan salınım azaltma seviyeleri için bkz. Resim 3.11



Resim 3.11: Kombine artık gaz iyileştirme işlemi öncesinde ve sonrasında N₂O salınımları [100, AMI, 2006]

Çapraz medya etkileri

Amonyak tüketimi

İşletimsel veri

Örnek tesis verileri:

- ☐ tür:M/H tesisi (3.3/8 bar)
- ☐ kapasite:1000 ton/gün
- ☐ hacim akışı:120000 Nm₃/saat
- ☐ artık gazlardaki NO_x:k 500 ppm
- ☐ artık gazlardaki N₂O:800 – 1400 ppm, genel olarak 1000 – 1100 ppm
- ☐ elek telleri yılda iki kez değiştirilir, absorpsiyon aşaması 25 °C de .

Uygulanabilirlik

Genel olarak nitrik asit tesislerinde uygulanabilir. Tesisin tekrar kurulmasına gerek bırakmayacak şekilde artık gaz derecesinin 420 °C olduğu mevcut nitrik asit tesislerinde uygulanabilir. [104, Schöffel, 2001]ye göre, gerekli gaz ısı dereceleri(ya da daha yüksek) için tesis türleri :

- ☐ Yeni inşa için M/H tesisleri
- ☐ H/H tesisleri (Avrupa’da birkaç tane bulunmaktadır).

Artık gaz dereceleri ile ilgili örnekler: [88, infoMil, 1999, 103, Brink, 2000]:

- ☐ M/M tesisi DSM (Geleen’de)(450 °C, 1968’de oluşturulmuştur).
- ☐ M/M tesisi DSM(Ijmuiden’de) (400 °C, 1966’de oluşturulmuştur)
- ☐ M/H tesisi DSM (Ijmuiden’de) (500 °C, 1987’de oluşturulmuştur).
- ☐ M/H tesisi DSM (Geleen’de)(500 °C, 1989’de oluşturulmuştur).

[119, Hu-Chems, 2006] ye göre, ısı transfer zemininin proses soğutucudan ayrılmasıyla ve iç taraftan geçişin sağlanmasıyla artık gaz dereceleri belirli seviyelere kadar artırılabilir(örn.387 den 435° C’ye.)

Finansman

Yatırım masrafları. AMI ünitesinin maliyeti 2100000Euro'dur. Because of the experience gained with the AMI ünitesine yönelik tecrübelerin artmasıyla birlikte malzemelerin bir kısmında tasarruf sağlayarak nitrik asit tesisinin gelecekteki yatırım masraflarının yaklaşık 1700000Euro'ya kadar düşürülmesi beklenmektedir

İşletme masrafları. Neredeyse hiç ek enerji masrafı bulunmamaktadır çünkü daha yüksek basınç düşüşü (yaklaşık+50 mbar) artan artık gaz dereceleri(yaklaşık +10 K; N₂O nin çözünmesi egzotermik reaksiyondur) sayesinde telafi edilmiştir. Katalizörler için özel masraflar ve katalizörlerin ömrü bilinmemektedir, bu yüzden de toplam işletim masrafları ve özel maliyet hesaplamaları yapılamamaktadır.

[89, Kuiper, 2001] ye göre, çeşitli N₂O indirgeme stratejilerinin kıyaslanması (Yara, BASF ve Uhde yaklaşımı dahil) maliyet verimliliği ve ton başına HNO₃ maliyeti ile ilgili önemli değişikliklerin saptanması için yeterli değildir. Hesaplanan maliyet CO₂-eq ton başı 0.71 – 0.87 Euro ve ton başı üretilen HNO₃ için 0.98 – 1.20 Euro'dur.

Uygulama için itici güç

N₂O salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[82, Uhde/AMI, 2004, 83, Maurer and Groves, 2005, 84, Schwefer, 2005, 85, Uhde, 2004, 92, Maurer and Merkel, 2003, 93, Uhde, 2005, 94, Austrian UBA, 2001, 95, Wiesenberger, 2004, 96, Maurer and Groves, 2004, 100, AMI, 2006, 108, Groves, 2006],

AMI, Linz (SCR'den kombine iyileştirilmeye geçilmiştir (09/2003)

3.4.8 Artık gazlarda NO_x ve N₂O nin seçmesiz katalitik reaksiyonunun azaltılması

Tanım

NO_x nin seçmesiz katalitik reaksiyonunun azaltılması, nitrojen ve su üretmek için nitrojen oksitlerle birlikte düşürücü aracı(yakıt)nın reaksiyonuna imkan verir.De-NO_x sistemi olarak geliştirilse de NSCR, N₂O salınımlarını büyük ölçüde azaltır. Bu işlem seçmesiz olarak adlandırılır çünkü yakıt ilk olarak artık gazda mevcut olan bağımsız oksijenin hepsini tüketir ve geriye NO_x ve N₂O kalır. En çok kullanılan yakıtlar; doğal gaz, metan (CH₄) hidrojen (H₂) ya da amonyak tesisi pürj gazıdır(başlıca H₂).düşürücü aracı, nitrojen oksitleri ve azot oksitleri nitrojene indirmek için normalden daha fazla olmalıdır. NSCR için katalizörler platin, vanadyum pentoksit, demir oksit ya da titanyum kaynaklıdır. Katalizör destekleyiciler alumina peletten ya da seramik petek substrattan yapılır. Yakıt ihtiyacı stikiyometrik miktardır, bu miktar mevcut tüm oksijeni(nitrojen oksitlerde bulunan ve bağımsız) ve fazlalıkları(yaklaşık 0.5 vol-% CH₄). Katalizör eskidikçe artık gazlarda aynı seviyede NO_x ve N₂O indirgeme sağlamak için yakıt miktarı artırılır.

Katalizör kalıntıları üzerinde gerçekleşen reaksiyondan önce artık gaz mutlaka ısıtılmalıdır. Gerekli ısı yakıt seçimine bağlıdır. Bu dereceler,200 – 300 °X (H₂) ile 450 – 575 °X arasında değişir(doğal gaz). NSCR eyleminde egzotermik reaksiyonlara bağlı olarak artık gaz derecesi oldukça yüksek olabilmektedir (>800 °X) bu, gaz genleştirme ünitesine girebilmek için gerekli seviyenin aşılması demektir. Bu derecelerın düzenlenmesi için iki adet NSCR yöntemi kullanılabilir: tek aşamalı ya da çift aşamalı indirgeme

Tek aşamalı üniteler absorber artık gazının oksijen içeriği %2.8'den az olduğunda uygulanabilir. (%2.8'lik oksijen içeriği NSCR eyleminden sonra artık gaz derecesinin ±800 °X olmasına neden olur). Bu ünitelerden çıkan artık gaz ısı değiştirici tarafından soğutulmalıdır ya da gaz genleştirme ünitesinin sınır derecelerine düşürmek için su verilmelidir.

İç su vermek bölümünün bulunduğu iki aşamalı üniteler oksijen içeriği %3'ün üzerinde olduğunda uygulamaya geçilir. İki aşamalı indirgemenin iki ayrı sistemi bulunmaktadır. Birinci sistem, ara devre ısı giderme ile iki reaktör aşamasını uygular. Diğer sistem yakıt ekleyerek artık gazın %70'inin ±480 °X'ye kadar ısıtılmasını kapsar daha sonra artık gaz ilk aşama katalizörlerine gönderilir.Beklenen çıkış derecesine ulaşmak için ilk aşamaya eklenen yakıt ayarlanır. Yalnızca ±120 °X'ye kadar önceden ısıtılan artık gazın kalan%30'u ilk aşama artık gazıyla karıştırılır. İndirgemenin tamamlanması için eklenen yakıt ve iki buhar ikinci aşama katalizörden geçer. İkinci katalizörden sonra gaz, gaz genleştirme ünitesine girer.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ N₂O ve NO_x nin eş zamanlı olarak azaltılması
- ☐ N₂O nin en az %95 oranına kadar indirgenmesi ve salınım seviyelerinin 50 ppm nin altına
- ☐ düşürülmesi
- NO_x salınımlarının 100 – 150 ppm (205 – 308 mg/m₃)ye kadar düşürülmesi

Çapraz medya etkileri

- ☐ Hidrokarbon yakıtlar kullanıldığında, karbonmonoksit (CO),karbondioksit(CO₂) ve hidrokarbon (C_xH_y) salınımları ortaya çıkacaktır. Normalde karbonmonoksit salınımları1000 ppm (1250 mg/m₃)den daha azdır fakat hidrokarbon salınımları 4000ppm'ye kadar çıkabilir. CO₂ salınımları 6300 ppm (about 12 g/m₃)den fazla olabilir.
- ☐ Özellikle hidrokarbon yakıtlar kullanıldığında artık gazlar için daha yüksek ön ısıtma dereceleri gerekmektedir. Artık gazların ±50 °X to ±250 – 300 °X (H₂) ile450 – 550 °X (doğal gaz)'e kadar ısıtılması gerekmektedir.Bu azalma tekniğini kullanmak için gerekli enerji işlem esnasında elde edilebilir ancak bu durum muhtemel ihraç edilebilir buhar miktarını düşürür.

İşletimsel veri

Bkz. tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Mevcut tesislerde uygulama bazı ayarlamalar yapmayı gerektir. Bu ayarlamalar NSCR'nin kurulmasını zorlaştırır.

Finansman

[87, infoMil, 2001]ye göre, NSCR katalizörünün fiyatı USD106000 ile 143000/m³ (EUR 98000 – 131000/m³). Arasında değişmektedir. Bu fiyatlar teknik ve bakım masraflarının dışında tutulmuştur. 1.20 m³ hacimli katalizör saatte 48235 m³ akış oranına ulaşmalıdır. Örnek tesiste 290 m³ doğal gaz/saat NO_x konsantrasyonunu 2000 den 150 Ppm'ye düşürmelidir. (4100 den 308 mg/m³ e). N₂O indirgeme hakkında bir bilgi bulunmamaktadır ancak bazı hesaplamalar yapılabilir. Sonuç olarak yakıt kullanım masrafları USD 29.0/saat(EUR 26.8/saat) ya da USD 1.95/ton ,üretilen %100 HNO₃ (EUR 1.80). Bu rakamların yalnızca katalizör ve yakıt masraflarını içerdiği unutulmamalıdır. Kurulum, bakım ve enerji geri kazanımına ilişkin rakamlar bu hesaplamaların dışında tutulmuştur. Doğalgaza ilişkin bazı masraflar artan enerji geri kazanımı ile telafi edilebilir. Bunun yanı sıra yüksek dereceler (T >800 °C) katalizörlerin ömrünü 3-5 yıla kadar düşürebilir.

Uygulama için itici güç

NO_x ve N₂O salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

H/H tesisi (BASF, Antwerp.)

Kemira Agro Rozenburg (Hollanda)NSCR'yi De-NO_x tesisi olarak kullanmıştır. Tesisin 400000 ton %100 HNO₃/yıl kapasitesi vardır ve 9 bar (H/H)seviyesinde çalışmaktadır. Tesis, N₂O salınımlarını 27 ppm (53 mg/m³)ye düşürerek NSCR ile ortak olarak tasarlanmıştır. Kemira Agro Rozenburg Aralık 2000'de kapatılmıştır. [87, infoMil, 2001]. NSCR özellikleri aşağıda yer almaktadır:

- ☐ Azaltımdan önce NO_x, 2000 ppm (4100 mg/m³)
- ☐ Azaltımdan sonra NO_x, 100 ppm (205 mg/m³)
- ☐ Yakıt kullanımı, doğal gaz
- ☐ CH₄ salınımları 0.4 ton/yıl
- ☐ CO salınımları, 0.7 ton/yıl
- ☐ CO₂ salınımları,6216 ton/yıl
- ☐ VOC salınımları(metan değil), 0.3 ton/yıl

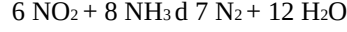
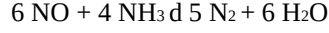
Kemira Rozenburg'un kapatılmasının ardından, NSCR malzemeleri Tertre, Belçika'da tekrar kurulmuştur. [33, VITO, 2005]:

- ☐ Azaltımdan önceNO_x, 2000 ppm
- ☐ Azaltımdan sonra NO_x, 150 – 190 ppm
- ☐ Yakıt kullanımı, doğal gaz

3.4.9 NO_x (SCR) Selektif katalizör indirgeyici

Tanım

SCR'ye ilişkin daha detaylı açıklama için, bkz. [11, European Commission, 2003]. NO_x selektif katalizör indirgeme aşağıda yer alan denklemleri esas alarak nitrojen ce su buharı üreterek amonyağın nitrojen oksitlerle reaksiyonunu kolaylaştırır:



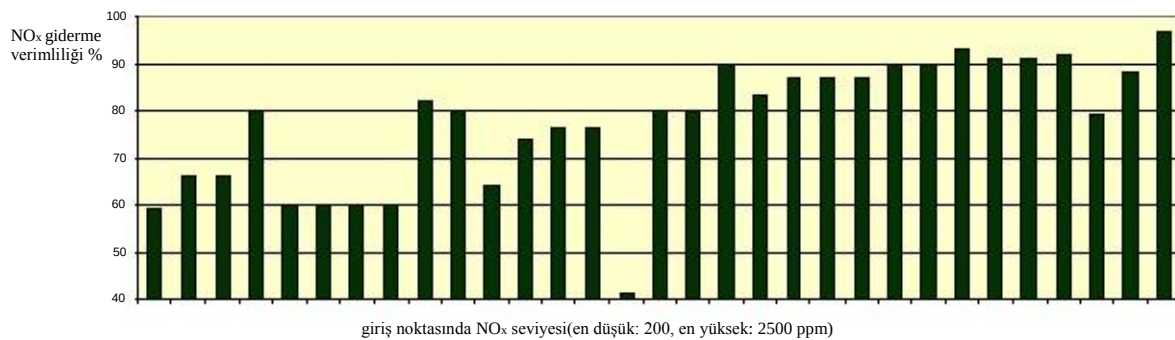
Amonyak ya da (buharlaşmış) amonyak çözeltisi gerekli stikiyometrik miktarlarda atık gaz buharına enjekte edilir. Reaksiyonu başlatmak için katalizör kullanarak, amonyak nitrojen oksitlerle tercihli olarak tepkimeye girer. Kullanılan katalizöre bağlı olarak atık gaz işleme uygun dereceye ulaşınca kadar ısıtılmalıdır. (Örn. 120 ve 400 °X arasında). Bu işlem genellikle amonyak oksidasyonu ünitesinden geri kazanılan ısıyı kullanan ısı değiştiricisinden atık gazın geçmesiyle gerçekleşir. SCR tesisi hem genişletme öncesi hem de genişletme sonrası kullanılabilir.

SCR'nin kullanılmasıyla NO_x nin nitrik asit tesislerinden ayrılması, işlenmemiş gazların farklı bileşimlerinden dolayı, bu kirleticinin enerji tesislerinden ayrılması gibi işlemlerle büyük farklılıklar arz ettiği görülebilir. Nitrik asit tesislerinde atık gazda bulunan yüksek NO₂ konsantrasyonu ve NO₂ nin NO_x içindeki oranı %50 – 75 oranında farklılık gösterir ve bu durum katalizörün hareketini büyük ölçüde etkiler. Bunun sonucunda da enerji tesislerinde kullanılan bazı katalizörler nitrik asit tesislerinde kullanılamaz.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ %80 – 97 oranında NO_x dönüşümü sağlanmıştır [11, European Commission, 2003]
- ☐ Ulaşılabilir salınım seviyeleri 74 – 100 ppm [11, European Commission, 2003]
- ☐ Amonyak, nitrojen oksitlerle tercihli olarak tepkimeye girer bu sebeple NSCR ile kıyaslandığında indirgeyici araca daha az ihtiyaç duyulmaktadır ancak enerji NSCR'de geri kazanılabilir.

Ulaşılan salınım seviyeleri için ayrıca bkz. Tablo 3.8. bkz. Bölüm 3.4.7 "Atık gazlarda kombine NO_x ve N₂O azaltımı"



Resim 3.12:HNO₃ tesislerinde uygulanan SCR ünitelerinde NO_x giderme verimliliği
Verimlilik göstergeleri tesisin NO_x giriş konsantrasyonlarına bağlıdır.Bu Resim Tablo 3.8’de yer alan verilere dayanmaktadır.

Çapraz medya etkileri

- ☐ indirgenen NO_x miktarlarına bağlı olan amonyak tüketimi
- ☐ amonyak sapma, genellikle 10 ppm ‘den az 7.6 mg/Nm₃)
- ☐ eski katalizörler az miktarda da olsa N₂O üretebilir.

İşletimsel veri

- ☐ İşlem için en uygun derece 200 ve 350 °X arasındadır
- ☐ Genleşme ünitesinden önce basınç düşüşü (0.01 – 0.1 bar)
- ☐ 200 – 360 °X lik düşüten sonra artık gaz iyileştirme NSCR’(650 – 800 °X), den daha azdır. Bu da daha basit ve daha hesaplı yapım malzemelerinin kullanılmasına imkan sağlar.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Aslında SCR tesisleri hem mevcut hem de yeni tesislerde uygulanabilir ve her basınçta çalışabilir.

Güvenlik tedbirleri dolayısıyla, SCR tesisi 180 °C’nin altında gaz girişlerinde işletilmez.
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

M/H tesisinin %100 HNO₃ ‘de günlük 1000ton üretim verimi almasına ve yılda 8400 saat çalışmasına istinaden SCR tutarları aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- ☐ Sermaye tutarı: EUR 2000000
- ☐ Yıllık tutar: EUR 300000
- ☐ Toplam tutar: 1998 yılında HNO₃ üretiminde ton başına yaklaşık 1.3\$ düşmektedir. (1998yılında üretilen HNO₃ için ton başına 1.16 Euro düşmektedir.)

Katalizör fiyatı her m₃de 35000 ve 53000\$ arasındadır (m₃ başına yaklaşık 32000 – 49000 Euro), teknik masraflar ve bakım masrafları hariç, saatte m₃48235 akış oranı ile 3.75 m₃ hacimli katalizör, NH₃ ün saatte 77kg’lık amonyak tüketimi ve NO_x 2000 den 150 ppm’ye düşürülmesi (4100 den 308 mg/Nm₃’e): Masraflar aşağıdaki gibidir:

- ☐ Yakıt kullanma masrafı: USD 15.40/saat (EUR 14.20/saat)
- ☐ Ya da USD 1.03/ton %100 HNO₃ üretimi (EUR 0.95).

(USD 200/ton NH₃ (= EUR 185/ton NH₃) 100 % HNO₃ de ortalama 3230 m³/ton akış oranı ve yılda 8640 işletme saati, 48235 m³/saat akış = 129 kton %100 HNO₃/yıl)

Uygulama için itici güç

NO_x salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[11, European Commission, 2003, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

3.4.10 H₂O₂ son absorpsiyon aşamasına eklenmesi

Tanım

Haifa Chemicals'ın 2006 yılının bitiminden itibaren nitrik asitten kaynaklanan NO_x salınımlarını azaltması gerekmektedir. Şirketin nitrik asitle ilgili verilerini incelemek için bkz. Tablo3.13. Hat 1 için güvenlik durulmasına bağlı olarak SCR uygulamasının durdurulmasının ardından H₂O₂ nin son absorpsiyon aşamasına eklenmesine yönelik testler başarıyla sonuçlanmıştır ve uygulama büyük çapta başarılı olmuştur.

Artık gaz <85 °C 'ye kadar düşerse, NO_x(SCR sonrası seviyeler) ve NH₃(SCR'den kaynaklanan muhtemel sapmalar) mevcut olursa, güvenlik sorunları ortaya çıkar. Bu kadar düşük derecede yığındaki genleştirme palasında amonyum nitratın/nitrat tabakasının oluşması göz önünde bulundurulmalıdır.

SCR uygulamanın yerine, absorpsiyon verimliliğini artırmak ve H₂O₂ tüketimini ekonomik seviyede tutmak amacıyla hat 2 deki ikinci absorpsiyon kulesine H₂O₂ eklenir.

	Hat 1	Hat 2
Absorpsiyon basıncı	4 bar	7 bar
Genleştirici öncesi derece	210 °C	175 °C
Genleştirici sonrası derece	120 °C	35 °C
Ek önlemlerden önce NO _x seviyeleri	2000 ppm x	500 ppm xx
Ek önlemlerle birlikte NO _x seviyeleri	80 ppm (SCR) x	150 ppm (H ₂ O ₂)
Kaynakça : Haifa Chemicals Ltd. (İsrail) ^x İsrail'deki soğutucu suyun derecelerindeki değişiklikler nedeniyle seviyeler kış mevsiminde yaklaşık 1400 ppm olurken yaz mevsiminde 2500ppm olmaktadır. Ancak SCR uygulamasında amonyak dozu kontrol altına alınarak salınım seviyeleri kısıtlanmaktadır. ^{xx} İkinci absorpsiyon kulesi eklenmeden önce,seviye 1000 ppm idi.		

Tablo 3.13: örnek tesise ait iki nitrik asit hattına genel bakış

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Örnek tesiste, 150 ppm lik NO_x seviyelerine ulaşılabilir
- ☐ artan HNO₃ randımanı.

Çapraz medya etkileri

- ☐ H₂O₂ tüketimi

İşletimsel veri

Birinci absorpsiyon kulesinde HNO ₃ :	% 60 – 62
İkinci absorpsiyon kulesinde HNO ₃ :	Yaklaşık % 8

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Yatırım giderleri: %100 HNO₃ için günlük 384 ton 500000\$ (yılda 127000 ton).
Özel giderler: HNO₃ için ton başına 2.5\$

Uygulama için itici güç

Çok düşük artık gaz derecelerine sahip tesislerde NO_x salınımının azaltılması, güvenlik tedbirleri

Kaynakça ve örnek tesisler

Roister Clarck Nitrogen, ABD
Agrium Kenewick, ABD
Apach Nitrogen, ABD (açma/kapama için)
Haifa Chemicals Ltd., Israil

3.4.11 Açma/kapam esnasında NO_x azaltımı

Bkz. Bölüm 3.4.1 “Son absorpsiyon aşamasına H₂O₂ nin eklenmesi”.

Tanım

Nitrik asit üretimi işlemi açma/kapama esnasında uygun değildir. Açmada ilk 10-45 saniye içerisinde , NO_x seviyeleri(600 – 2000 ppm/1230 – 4100 mg NO_x/m³ arasında değişmektedir) daha yüksektir ve yıllık ekstra salınım (100 – 1000 kg NO_x)dir.Kapama sonuçları da NO_xkonsantrasyonları açısından -10-30 saniye içerisinde-aynıdır. 30 saniyelik ekstra salınım yıllık 500 kg NO_x demektir.

Normal işletim sırasında, NO_xdeki NO₂ oranı %50 – 75 olarak değişiklik gösterir. Özellikle açma esnasında NO₂ salınımı NO salınımindan daha fazladır (%70 NO₂, %30 NO),bu da baca gazının kırmızı- kahverengi ya da sarı olmasına neden olur. Bu baca gazının görünüşü çevredeki sakinlerinin şikayette bulunmalarına neden olmuştur. Bu, yerel bir problemdir ve bu yüzden detaylı bir şekilde ele alınmayacaktır.

Açma/kapama esnasında NO_x salınımlarını azaltmak için birçok teknik bulunmaktadır ancak azaltılan NO_x salınım miktarlarına bakıldığında yatırım masrafları yüksek görünmektedir. Açma/kapama dolayısıyla çıkan ekstra NO_x Salınımları yılda toplam NO_x salınımindan %1 oranında daha azdır. Dumanın yol açtığı görsel sıkıntıya yönelik önlemler alınmalıdır.

Açma esnasında muhtemel boru çıkışı önlemleri:

Artık gazın ısıtılması. Artık gazı ısıtmak için hazne, buhar ısıtıcı ya da ayrı ocak kullanılabilir. 180 ile 450 °C arasında SCR/NSCR için en uygun seviyede iken, bu önlem ilk aşamalarda NO_x yi düşürecek ve açma aşamasını kısıltacaktır.

Düşük derece SCR kurmak. Geniş derece aralığına sahip SCR tesisi kurmak daha düşük derecelerde NO_x indirgemeye katkı sağlayacaktır.(180 °Cden ya da daha yüksek) ve sonuç olarak SCR için aksama süresi azalacaktır.

Temizleyici kurmak. Açma esnasında yakıcının, sıdium karbonatın ya da amonyak alaşımlı temizleyicinin kullanılmasıyla aşırı salınım önlenir.

Kuru adsorban malzemesi ile kulenin kurulması. Açma esnasında kuru adsorban(örn. Silika jeli ya da moleküler elek)kullanmak NO_x seviyesini düşürür.

Yukarıdaki işlemler kapama için çok uygun değildir çünkü basınç ve derece ani olarak düşebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Artık gazın ısıtılması. Bununla ilgili detaylı resimler bulunmamaktadır. Açma esnasında , %70 oranında NO_x düşüşü beklenmektedir.

Düşük derece SCR kurmak. Bununla ilgili detaylı resimler bulunmaktadır. Düşük derecelere rağmen(180 °C ya da daha fazla) açma esnasından ekstra salınımlar ortaya çıkabilir ancak bu kısa bir süre içinde gerçekleşmektedir. SCR’ni çalıştığı süre diliminde %80-95 oranında NO_x indirgeme sağlanabilir.

Temizleyici kurmak. Bununla ilgili detaylı resimler bulunmamaktadır ancak açma esnasında en az %70 oranında

Kuru adsorban malzemesiyle birlikte bir kule kurmak. Bununla ilgili detaylı resimler bulunmamaktadır ancak açma esnasında NO_x 'de en az %70 oranında düşük sağlanabilir.

Çapraz medya etkileri

Artık gazın ısıtılması. SCR ya da NSCR tesisi için ısıyı gerekli derecelere yükseltmek için enerji gerekmektedir.

Düşük derece SCR kurmak. SCR'ye NH₃ eklenir ve artık gazdaki azotlu gazlar, uygun olmayan süreç koşulları ve açma esnasındaki düşük derecelerden dolayı, SCR'den artık gaz geçerken amonyum nitrat ya da amonyum nitrik oluşturmak için tepkimeye girer. Bu tuzların birikmesi muhtemel bir patlamaya sebep olabilir. Artık gazın derecesi, riski düşürmek amacıyla SCR başlatıldığında 180°C ya da daha yüksek olmalıdır.

Temizleyici kurmak. SCR 200 ve 350 °C aralığında kullanıldığında artık gazların yüksek dereceleri sebebiyle büyük miktarlarda su buharı, temizleyici sıvısından kurtulmaktadır. Bu sebeple su tüketimi yüksektir. Kullanılmış temizleme sıvısı tekrar kullanılamamaktadır bu sebeple atık olarak tahliye edilmelidir.

Kuru adsorban malzemesi ile kulenin kurulması. Harcanan adsorban malzemesi atık olarak tahliye edilir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Artık gazın ısıtılması. Özellikle kapatıldığında artık gaz ısıtma ünitesi çok fazla yer kaplamaktadır ancak bu ünite SCR ya da NSCR kullanan yeni ve mevcut tesislerde uygulanabilir. SCR ya da NSCR tesisi için gerekli dereceye ulaşılmalıdır, bu derece yaklaşık 180 ve 450 °C arasındadır.

Düşük derece SCR kurmak. Bu tesisi kurmak için yeterli olacak şekilde alan ayarlanmalıdır. Eski katalizörlerin yeri değiştirildiğinde ya da bu katalizörler kaldırıldığında yeni kurulacak olanlar tesis içine sığabilmelidir

Temizleyici kurmak. Büyük temizleyici tesisatı için yeterli olacak şekilde yer ayarlanmalıdır.

Kuru adsorban malzemesiyle kule kurmak. Adsorber tesisini kurmak için yeterli alan tesis edilmelidir. SCR'nin başlatılmasından önce yüksek derecelere ulaşılması gereken dereceleri 200 – 350 °C olsa da bu rakamlar adsorbana zarar verebilir.

Finansman

Genel olarak açma-kapama salınımlarını asgari düzeye indirmek için işlem sonuna yönelik teknolojiler NO_x ile kıyaslandığında oldukça masraflıdır.

Artık gazın ısıtılması. Ocak için malzeme masrafları yaklaşık olarak 200000 Hollanda Guldeni (91000 Euro) dur. Haznenin kurulması ise (malzeme ve işçilik) en az 1000000 Hollanda Guldeni (450000 Euro) olarak hesaplanmıştır. Diğer finansman bilgilerine ise yer verilmemiştir.

Düşük derece SCR kurulması. SCR tesisine yönelik tüm sermaye masrafları en az 1000000 Hollanda Guldeni(yaklaşık 450000Euro) tutarındadır. Sadece açma salınımlarını azaltmak için olsa bile SCR'ye yönelik bu rakamlar makul değildir. Diğer finansman bilgilerine yer verilmemiştir.

Temizleyici kurmak. Su, temizleyici sıvı olarak kullanılamadığından dolayı (NO_x artık gazı aside çevirmektedir bu yüzden alkalin temizleyici sıvının kullanılması gerekmektedir) temizleyiciler için yıllık masraflar makul düzeydedir. Ancak bu konuya yönelik detaylı resimlere yer verilmemiştir.

Kuru adsorban malzeme ile kule kurulumu. Doymuş adsorban malzemenin düzenli olarak değiştirilmesi gerektiğinden, yıllık masraflar makul düzeydedir. Bununla ilgili detaylı resimlere yer verilmemiştir.

Uygulama için itici güç

Kırmızı- kahverengi ya da sarı renginde duman gazının görsel görünümüne yönelik alınacak tedbirler

Kaynakça ve örnek tesisler

[88, infoMil, 1999]

3.5 Nitrik asit için BAT

BAT, Bölüm 1.5'te yer alana ortak BAT'ı uygular

Depolama için BAT [5, European Commission, 2005]'de yer alan maddeleri uygular.

BAT geri kazanılabilir enerjiyi kullanır: ortak üretim buharı/elektrik enerjisi

BAT, N₂O salınımlarını azaltmak ve aşağıda yer alan teknikleri uygulayarak Tablo 3.14'te yer alan konsantrasyon ya da salınım seviyelerine ulaşmayı hedefler:

- ☐ Ham maddelerin en iyi şekilde filtrelenmesi bkz. Bölüm 3.4.1
- ☐ Ham maddelerin en iyi şekilde karıştırılması bkz. Bölüm 3.4.1
- ☐ Gazların katalizör üzerinde en iyi şekilde dağıtılması bkz. Bölüm 3.4.1
- ☐ Katalizörün performansının ayarlanması ve sürecin bulan göre belirlenmesi bkz. Bölüm 3.4.1
- ☐ NH₃/hava oranının en iyi seviyeye getirilmesi bkz. Bölüm 3.4.2
- ☐ Oksidasyon aşamasının basınç ve derecelerinin en iyi duruma getirilmesi bkz. Bölüm 3.4.2
- ☐ Yeni tesislerde reaktör odasının genişletilmesiyle N₂O 'nin çözünmesi bkz. Bölüm 3.4.5
- ☐ Reaktör odasında N₂O katalitik çözünmesi bkz. Bölüm 3.4.6
- ☐ Artık gazlarda NO_x ve N₂O 'nin kombine olarak azaltılması bkz. Bölüm 3.4.7.

		N ₂ O salınım seviyeleri x	
		kg/ton 100 % HNO ₃ ppmv	
M/M, M/H ve H/H	yeni tesisler	0.12 – 0.620	100
	mevcut tesisler	0.12 – 1.8520	300
	L/M tesisleri	Sonuç gösterilmemiştir	
* Oksidasyon katalizörünün çalıştığı süreçte ulaşılan ortalama salınım seviyeleri ile ilgili seviyeler			

Tablo 3.14: HNO₃üretimi için BAT'ın uygulanmasıyla ilgili N₂O salınım seviyeleri

Not: Sanayi kuruluşlarının bir kısmı ve bir Üye Devlet BAT'ın mevcut tesislerde uygulanmasına ilişkin N₂O salınım seviyelerini kabul etmemektedir. Bunun sebebi, Bölüm 3.4.6 ve 3.4.7'de yer alan De-N₂O tekniklerine ilişkin deneyimlerin sınırlı olması, daha önceden seçilen tesislerden alınan sonuçlarda yer alan farklılıklardır. Bugün Avrupa'da işletimde olan birçok tesis, nitrik asit tesislerinde bu tekniklerin kullanılmasına şüpheyle yaklaşmaktadırlar. Bu tesislere göre uygulanan katalizörler piyasada yerini alsa da gelişimlerini henüz tamamlamamıştır. Sanayi kuruluşları da, şu anda tam olarak bilinmese de, seviyelerin De-N₂O katalizörlerinin kullanıma süresi boyunca elde edilen ortalama seviyelerle örtüşmesi gerektiğini iddia etmektedir. Sanayi kuruluşları ve bir Üye Devlet, mevcut tesisler için BAT uygulamasına göre %100 HNO₃ nin ton başına 2.5 kg N₂O içermesi gerektiğini iddia etmektedir.

BAT, aşağıda yer alan tekniklerin bir ya da birden fazlasını birlikte uygulanarak NO_x salınımlarını düşürmeyi ve Tablo 3.15'te yer alan salınım seviyelerine ulaşmayı hedefler:

- ☐ Absorpsiyon aşamasının en uygun hale getirilmesi bkz. Bölüm 3.4.4
- ☐ Artık gazlarda NO_x ve N₂O nin birlikte azaltılması bkz. Bölüm 3.4.7
- ☐ SCR, bkz. Bölüm 3.4.9
- ☐ H₂O₂ nin son absorpsiyon aşamasına eklenmesi bkz. Bölüm 3.4.10.

BAT, açma ve kapama durumunda salınımların azaltılmasını amaçlar (örn bkz. Bölüm 3.4.10 ve 3.4.11).

	NO ₂ olarak NO _x salınım seviyeleri kg/ton %100 HNO ₃ ppmv	
Yeni tesisler	--5 – 75	
Mevcut tesisler	--5 – 90 ^x	
SCR'den NH ₃ sapma	--<5	
^x 150 ppm 'ye kadarye kadar (AN miktarına bağlı olarak güvenlik açısından SR yerine H ₂ O ₂ nin eklenmesi ile SCR'nin etkisi ortadan kaldırılır.		

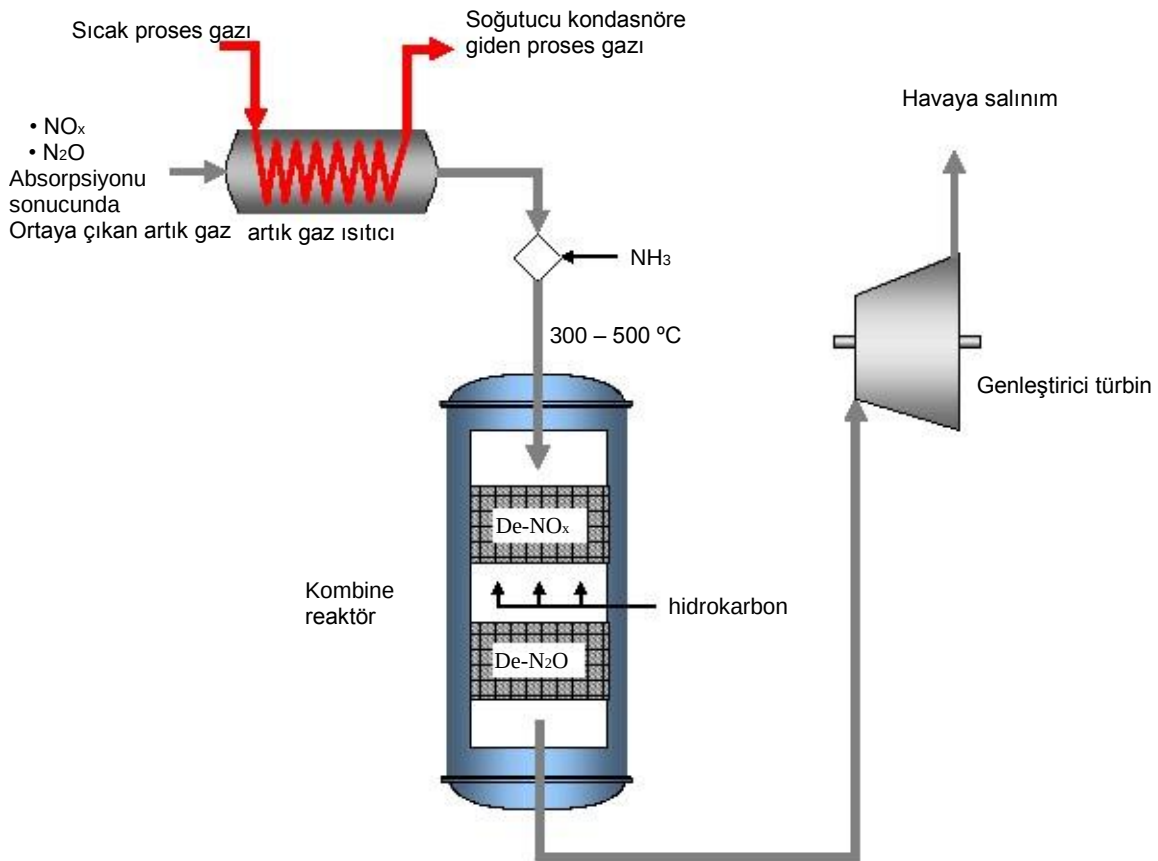
Tablo 3.15: Tablo 3.14: HNO₃ üretimi için BAT'ın uygulanmasıyla ilgili NO_x salınım seviyeleri

3.6 Nitrik asit için yeni teknikleri

3.6.1 Hidrokarbonların eklenmesiyle NO_x ve N₂O 'nin birlikte azaltılması

Tanım

Bkz. bölüm 3.4.7. Bölüm 3.4.7’de yer alan tekniklerin aksine ilk aşamada amonyak ile tepkime sağlanarak NO_x ortadan kaldırılmıştır. (SCR sistemiyle karşılaştırılabilir). İkinci aşamada resim 3.13 ‘de gösterildiği gibi doğal gaz ya da propan gibi hidrokarbolla katalitik indirgeme uygulanarak N₂O ortadan kaldırılabilir.



Resim 3.13: NO_x ve N₂O nin hidrokarbonlarla kombine olarak iyileştirilmesine genel bakış

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ N₂O ve NO_x nin bölüm 3.4.7 ‘de yer alan seviyelere yakın seviyelerde eşzamanlı olarak azaltılması beklenmektedir.
- ☐ N₂O azaltımının %97 civarında olması beklenmektedir.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Hidrokarbonların ve NH₃ nin tüketilmesi
- ☐ Diğer olası kirleticilere ilişkin bilgi bulunmamaktadır (örn. CO)

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

300 – 500 °C arasındaki artık gazların yer aldığı tesislerde uygulanabilir. Son gelişmelerle bu ısı penceresinin daha da genişletilmesi öngörülmüştür. Isı transfer zemininin proses soğutuculardan ayrılması ya da iç geçişlerin oluşturulması ile belirli çerçeveler dahilinde artık gaz dereceleri belirlenebilir.

Finansman

Harhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

N₂O salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[146, Uhde, 2006]

Mısır'daki Abu Qir Gübre Firmasının yapımı Eylül 2006'da sona erecektir.
Güney Kore'deki Hu-Chems Fine Chemical Cooperation adlı tesisin yapımının 2007 yılında sona ermesi beklenmektedir.

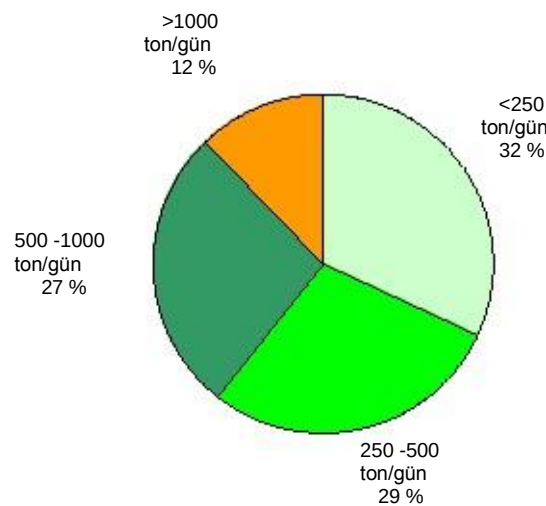
4 SÜLFÜRİK ASİT

4.1 Genel bilgi

Dünyadaki diğer kimyasallar arasında en çok üretilen H_2SO_4 dir. 1997 yılında Batı Avrupa’da 19 Mton üretilmiştir. Dünya çapındaki üretim ise 150 Mton olarak hesaplanmıştır. Dünya üretiminin yarısı Kuzey Amerika’da Batı Avrupa’da ve Japonya’da gerçekleşmiştir. Tablo 4.1 de bazı Avrupa ülkelerindeki üretim seviyelerine ilişkin bilgilere yer verilmiştir. AB -25 ülkeleri için sülfürik asit üretimi 2004 yılında yıllık 22Mton olarak hesaplanmıştır. [17, 2. TWG toplantısı, 2004. EU-25 ülkelerinde 2004 yılında 95 tesiste sülfürik asit üretimi yapılmıştır. Resim 4.1 tesislerin dağılımını göstermektedir. Tablo 4.2’de ESA tarafından oluşturulduğu şekilde sülfürik asit üreticilerine yer verilmiştir.

Mton H_2SO_4	1994	1997	2000	2006
Belçika/Lüksemburg	1515	2160	2238	1942
Finlandiya	1373	1570	1655	1760
Fransa	2227	2242	2269	1755
Almanya	3380	3496	4898	4595
Yunanistan	630	0675	688	815
İtalya	1228	1590	1042	1616
Hollanda	1073	1040	988	988
Norveç	585	666	569	315
İspanya	2348	2810	2418	3500
İsveç	518	630	629	1010
Birleşik Krallık	1225	1205	1058	447

Tablo 4.1: Bazı Avrupa ülkelerine ilişkin H_2SO_4 üretim seviyeleri [58, TAK-S, 2003]



Resim 4.1: 2004 yılına ilişkin AB-25 ülkelerinde tesis dağılımı [17, 2nd TWG meeting, 2004]

Ülke	Şirket	Yer	Kapasite (yıllık ton)	SO ₂ kaynağı	Ürün
Avusturya	Donau Chemie AG	Pischelsdorf	230000	Sülfür	H ₂ SO ₄
	Lenzing AG	Lenzing	90000	Sülfür	H ₂ SO ₄
Belçika	BASF Antwerpen NV	Antwerpen	230000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Lanxess Antwerpen NV	Antwerpen	340000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Prayon SA	Engis	165000	Sülfür	H ₂ SO ₄
	PVS Chemicals Belgium NV	Gent	70000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Misa Eco Services Sulfuriqui	Gent (Rieme)	250000	Sülfür./harcanan asit/atık	H ₂ SO ₄ /oleum/Na bisülfat
	Sadaci	Gent	22000	İzabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	Tessenderlo Group	Ham	365000	Sulphur	H ₂ SO ₄
	Umicore	Hoboken	76000	İzabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
		Balen	384000	İzabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
Bulgaristan	Cumerio	Pirdop	1000000	İzabede toplanan gaz	
	KCM	Plovdiv	110000	İzabede toplanan gaz	
	OCK	Kardjali	35000	İzabede toplanan gaz	
İsviçre	SF Chemie	Basel	85000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
Hırvatistan	Petrolkemija	Kutina	495000	Sülfür	
Çek Cumhuriyeti	Synthesia	Pardubice	76000	Sülfür/harcanan asit	
Almanya	Xstrata Zink GmbH	Nordenham	210000	İzabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	Berzelius Stolberg GmbH	Stolberg	100000	İzabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	BASF	Ludwigshafen	610000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Lanxess AG	Leverkusen	160000	Sülfür	H ₂ SO ₄
		Leverkusen	20000	Rejenere	H ₂ SO ₄
		Dormagen	94000	Rejenere	H ₂ SO ₄
	Degussa AG	Marl	50000	Sülfür	H ₂ SO ₄
		Wesseling	120000	Sülfür	H ₂ SO ₄
		Worms	230000	Rejenere	H ₂ SO ₄
		Mannheim	65000		H ₂ SO ₄
	Deutsche Steinkohle AG	Bottrop	15000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	DOMO Caproleuna GmbH	Leuna	260000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum

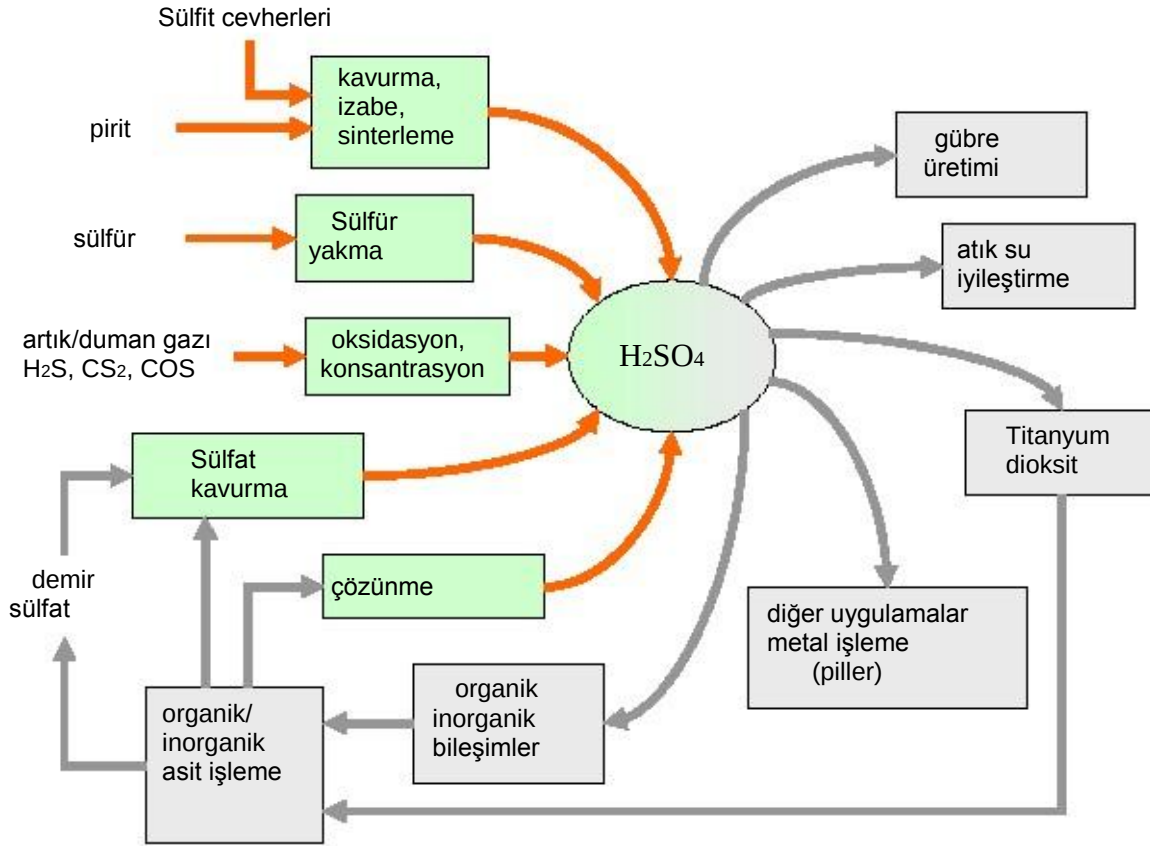
Ülke	Şirket	Yer	Kapasite (yıllık ton)	SO ₂ kaynağı	Ürün
	Grillo-Werke AG	Frankfurt	258000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	Tronox	Uerdingen	65000	Pyrite	H ₂ SO ₄ & oleum
			25000	Sulphur	
	Metaleurop Weser GmbH	Nordenham	50000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄ & oleum
	Norddeutsche Affinerie AG	Hamburg	1300000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄ & oleum
	PVS Chemicals Germany GmbH	Kelheim	120000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄ & oleum
	Ruhr-Zink	Datteln	200000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	Sachtleben Chemie GmbH	Duisburg	500000	sülfür, piritler, filtrelerin geri kazanılması,tuz	H ₂ SO ₄ & oleum
İspanya	Atlantic Copper	Huelva	1350000	bakır izabesi	H ₂ SO ₄
	Asturiana de Zinc	Avilés(Asturias)	730000	çinko izabesi	H ₂ SO ₄ & oleum
	Fertiberia SA	Huelva	890000	sülfür	H ₂ SO ₄
	UBE Chemicals	Castellón	90000	sülfür	H ₂ SO ₄
	Befesa Desulfuracion SA	Luchana-Barakaldo	320000	sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
Finlandiya	Boliden Harjavalta Oy	Harjavalta	660000	bakır & nikel izabesi	H ₂ SO ₄
	Kemira Oy	Kokkola	320000	çinko kavurma	H ₂ SO ₄ & oleum
	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	530000	pirit	H ₂ SO ₄
	Kemira Oy	Pori	220000	sülfür	H ₂ SO ₄
Fransa	Rhodia Eco Services Sulfurique	Les Roches	250000	sülfür/harcanan asit	H ₂ SO ₄ & rejenere
	Lyondell	Le Havre	275000	sülfür	H ₂ SO ₄
		Thann	45000	sülfür	H ₂ SO ₄
	Huntsman	Calais	300000	sülfür	H ₂ SO ₄
		St. Mihiel	300000	sülfür	H ₂ SO ₄
	Grand Paroisse	Bordeaux	90000	sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Albemarle	Port de Bouc	20000	sülfür	H ₂ SO ₄
	Arkema	Pierre Bénite	165000	sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
		Pau	35000	sülfür	H ₂ SO ₄
		Carling	155000	sülfür	H ₂ SO ₄ & rejenere

Ülke	Şirket	Yer	kapasite (yıllık ton)	SO ₂ kaynağı	Ürün
	Umicore	Auby	200000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	Clariant	Lamotte	130000	Sülfür	H ₂ SO ₄ , oleum & SO ₂
Yunanistan	Phosphoric Fertilizers Industry SA	Kavala	180000	Sülfür	H ₂ SO ₄
			280000	Sülfür	H ₂ SO ₄
		Thessaloniki	130000	Sülfür	
			225000	Sülfür	
İtalya	Nuova Solmine S.p.A	Scalino(GR)	600000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Nuova Solmine	Serravalle Scrivia (AL)	60000	Rejenere	H ₂ SO ₄ & oleum
	Marchi Industriale	Marano Veneziano(VE)	90000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Portovesme s.r.l.	Porto Vesme(CA)	400000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	ENI S.p.a	Gela(CL)	180000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
			120000	Açıklanmamış	H ₂ SO ₄
	ERG-Priolo	Priolo(SR)	30000	Rejenere	H ₂ SO ₄
	Ilva-TA	Taranto(TA)	20000	Açıklanmamış	H ₂ SO ₄
Makedonya	Fluorsid	Macchiareddu (CA)	100000	Sülfür	H ₂ SO ₄
	Zletovo	Titov Veles	132000	Sinterleme	
Hollanda	Zinifex Budel Zink BV	Budel	380000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	DSM Fibre Intermediates B.V.	Geleen	400000	Sülfür	Oleum
	Climax	Rotterdam	40000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	Corus	Velsen	18000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
Norveç	New Boliden	Odda	195000	Izabede toplanan gaz	H ₂ SO ₄
	Falconbridge Nikkelverk A/S	Kristiansand	110000	Ni sülfür	H ₂ SO ₄
Portekiz	Quimitecnica SA	Barreiro-Lavradio	25000	Amonyak tesisini kükürtsüzleştirme	H ₂ SO ₄
Romanya	Sofert	Bacau	200000	Sülfür	
İsveç	Kemira Kemi AB	Helsingborg	360000	Sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	New Boliden	Skelleftehamn	640000	Bakır & kurşun	H ₂ SO ₄

Ülke	Şirket	Yer	Kapasite (yıllık ton)	SO ₂ kaynağı eritme	Ürün
Sırbistan	RHMK Trepca	Mitrovica		kurşun & çinko izabesi	
	Sabac	Sabac		kurşun & izabe	
Slovakya	Cinkarna Celje d.d.	Celje	150000	sülfür	H ₂ SO ₄
Birleşik Krallık	Degussa	Knottingley(Yorks)	30000	sülfür	H ₂ SO ₄
	INEOS Enterprises	Runncorn Site	280000	sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
	Rhodia Eco Services Ltd	Staveley	117000	sülfür	H ₂ SO ₄ & oleum
Türkiye	Bagfas	Bandırma	500000	sülfür	
	Tuğsas	Samsun	214000	pirit	
	Etibor	Bandırma	240000	pirit	
	Black Sea Copper	Samsun	282000	izabede toplanan gaz	

Tablo 4.2: ESA'da ya da ESA'ya göre oluşturulan Sülfürik asit üreticilerinin listesi [154, TWG on LVIC-AAF]

Resim 4.2 başlıca besleme stoğu, tüketiciler ve H_2SO_4 ekonomik döngüsüne genel bir bakış sağlar. Tablo 4.3 SO_2 kaynağına göre H_2SO_4 ürününün dağılımını gösterir. Fostaf gübre sanayi bu açıdan en önemli kullanıcıdır. H_2SO_4 ayrıca petrol arıtmada, pigment üretmede, çelik dekapajında, demirsiz metal ekstraksiyonunda, patlayıcıların, deterjanların (organik sülfürasyon işlemleri) plastiklerin ve suni gübrelerin üretiminde kullanılır. Kimya sanayi boyaların, farmasötiklerin ve florun üretilmesinde kullanılan kimyasalların özel üretiminde çeşitli miktarlarda H_2SO_4 den yararlanır.



Resim 4.2: başlıca besleme stoğu, tüketiciler ve H_2SO_4 ekonomik döngüsüne genel bir bakış
Bu Resim [58, TAK-S, 2003]'den alınmıştır.

SO_2 kaynağı	% dağılım
Sülfür	43.7
Demirsiz metaller	39.0
H_2SO_4 rejenerasyonu	7.5
Pirit	4.2
gerikazanım & diğer	5.6

Tablo 4.3: 2005 yılında SO_2 kaynağına göre H_2SO_4 üretiminin dağılımı
[154, TWG on LVIC-AAF]. Bu Tablo AB-25 ülkelerindeki, Norveç ve İsviçre'deki üretime ilişkin bir tablodur.

4.2 Uygulanan işlemler ve teknikler

4.2.1 Genel bakış

H₂SO₄ üretimine ilişkin genel bilgi için bkz. Resim 4.3. H₂SO₄ sülfürün yakılması ya da metal dülfitlerin kavrulması gibi çeşitli kaynaklardan (bkz. Bölüm 4.3.2) alınan SO₂ den üretilmektedir. Sonrasında SO₂, gaz evresinde kimyasal reaksiyon denklemine göre katalizör kullanarak SO₃ ye dönüştürülür:

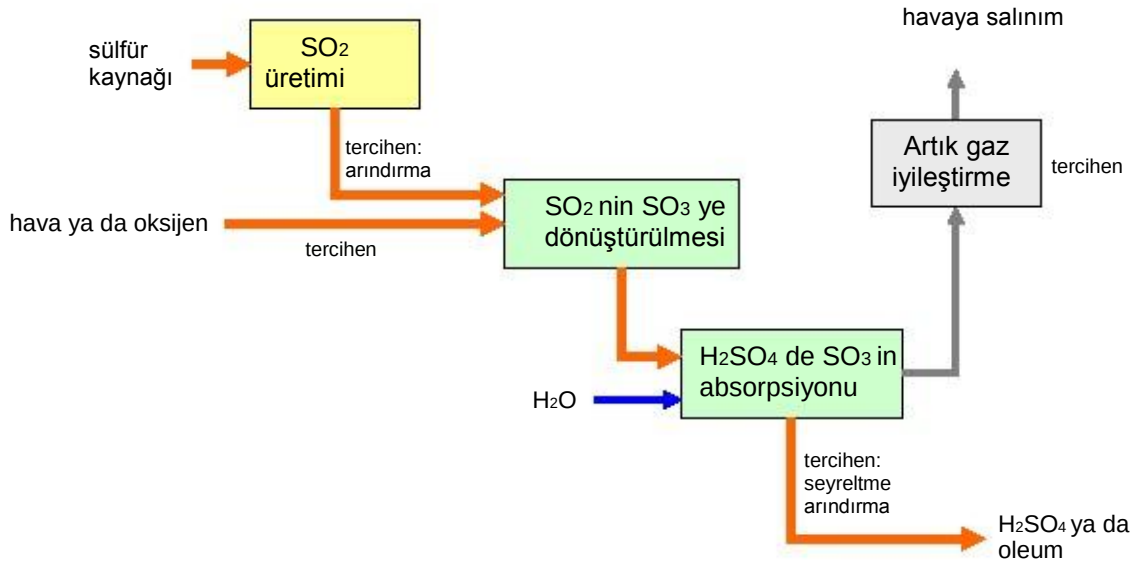


Dönüşüm oranı aşağıdaki gibidir:

$$\text{Dönüşüm oranı} = \frac{\text{SO}_2 \text{ in} - \text{SO}_2 \text{ out}}{\text{SO}_2 \text{ in}} \times 100 (\%)$$

SO₃ oluşumu azami düzeye çıkarılarak termodinamik ve stkiyometrik etmenler göz önünde bulundurulur. Denge dizgesinin baskıya maruz kaldığında, sistemin baskıyı azaltmak için kendini duruma adapte ettiğini belirten The Lechatelier-Braun ilkesi, dengenin sağlanması açısından göz önünde bulundurulmalıdır. Örnek vermek gerekirse bu baskılar, ısı derecesindeki değişiklikler, basınç ya da tepkenin yoğunluğudur. SO₂/SO₃ sistemleri için, SO₃ oluşumunu en uygun düzeye getirmek amacıyla aşağıda yer alan metotlar makuldür:

- ☐ Bu bir egzotermik işlem olduğu için ısının ortadan kaldırılmasıyla derecenin düşürülmesi SO₃ oluşumu için önemlidir.
- ☐ Artan oksijen konsantrasyonu
- ☐ SO₃ ayırma (çift absorpsiyon işlemindeki gibi)
- ☐ Artan basınç
- ☐ Katalizör seçimi, (çalışma derecesini düşürmek için) (denge)
- ☐ Daha uzun tepkime süresi



Resim 4.3: H₂SO₄ üretimine genel bakış
Bu resim [58, TAK-S, 2003]'den alınmıştır.

Sistemdeki tüm yaklaşımların en uygun hale getirilmesi için reaksiyon, hız ve denge arasında bir denklik kurulması gerekir. Ancak bu en uygun hale getirme işlemi ham gazdaki SO₂ konsantrasyonuna ve değişkenliğine bağlıdır. Sonuç olarak, her işlem belirli SO₂ kaynağına göre çok ya da az önem taşımaktadır.

Geçmişte iki konvertör çeşidi yaygın olarak kullanılmaktaydı:

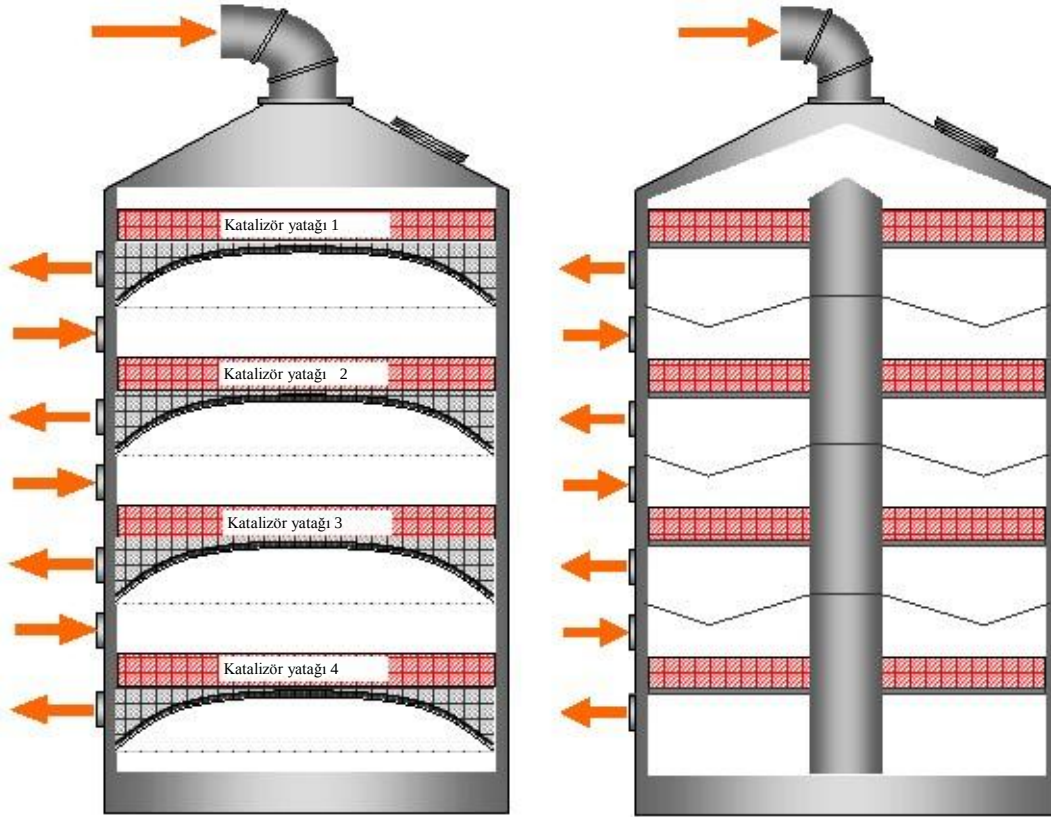
- ☐ Tuğla kemer destekli
- ☐ Dökme demir kiriş ve kolun tasarımları (Kuzey Amerika’da hala çok yaygın olarak kullanılmaktadır).

Yeni çeşitleri ise:

- ☐ Merkezi çekirdek tüp konvertör
- ☐ Bir ya da birden fazla entegre ısı değiştiricilerin bulunduğu konvertörler (karotiyere yerleştirilmiş ya da konvertör teknesinin dış dış kabuğuna “sarılmış ısı değiştiricileriyle)

Klasik konvertörlerde, kabuk genellikle kazan yapımında kullanılan çelik kalitesindedir. İç tuğla döşemenin yanı sıra malzemenin paslanmasını önlemek için ek alüminyum püskürtme de kullanılır. Tuğla döşenmiş teknenin sağlayacağı faydalar, önceden ısıtma yapmaksızın uzun kapama süreleri kazandıran yüksek ısı kapasitesidir. Zararları ise şöyle sıralanabilir: eski tuğla kemerler delikli olabilir ve proses gazı buradan ortadaki absorbere geçebilir. (bkz. Bölüm 4.4.6 “tuğla kemerli konvertörlerin değiştirilmesi.)

Yeni konvertörler daha uzun süre dayanıklılık sağlamak için 304 ya da 321 model paslanmaz çelikte tasarlanmıştır. paslanmaz çeliğin neden olduğu yüksek maliyet daha ince duvar kalınlığı sağlanarak ağırlığın azaltılmasıyla telafi edilir. Resim 4.4’de tuğla kemer ve karot tüpü konvertörlerin tasarımı yer alır.

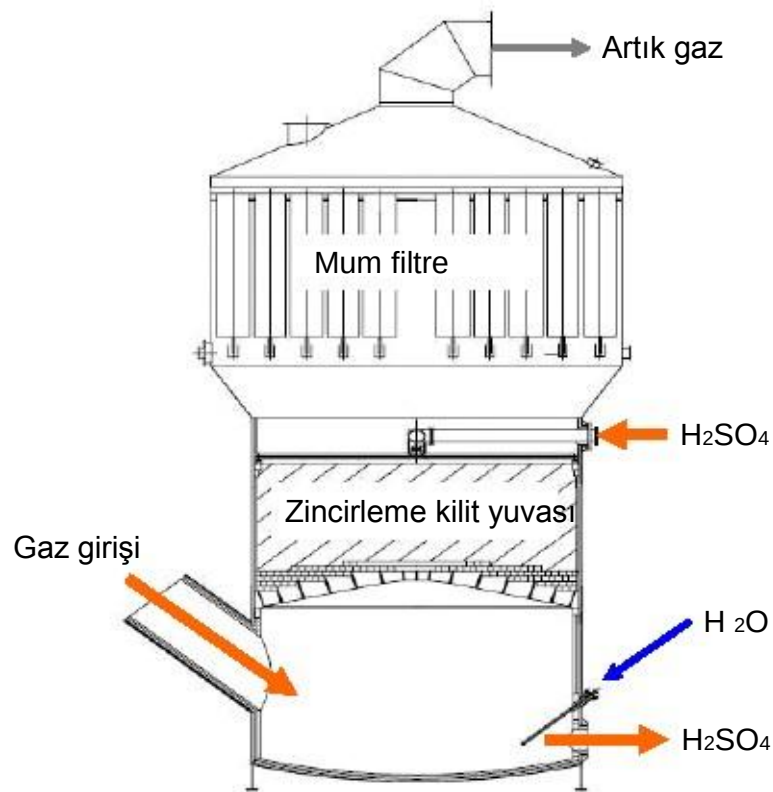


Resim 4.4:tuğla kemer konvertör(solda) ve karot tüpü konvertör(sağda) ile ilgili şema
Bu Resimler[67, Daum, 2000]’den alınmıştır.

Son olarak, sülfürik asit SO_3 nin absorpsiyonundan ve suyun H_2SO_4 ye absorpsiyonu sonucunda elde edilir.(yoğunluk oranı en az %98'dir.son absorber örneği için bkz.Resim 4.5. Absorpsiyon aşamasının verimliliği aşağıda yer alan maddelere bağlıdır:

- ☐ Absorpsiyon sıvısının H_2SO_4 konsantrasyonu (%98.5 – 99.5)
- ☐ Sıvının ısı aralığı (normal olarak 70 – 120 °C)
- ☐ Asit yayım tekniği
- ☐ Ham gaz nemliliği (buğu, absorpsiyon malzemesine geçer)
- ☐ Buğu filtresi
- ☐ Gelen gazın ısı derecesi
- ☐ Absorpsiyon sıvısındaki gaz bugarının eşyönlü ya da karşıt yönlü özellikleri

SO_2 seviyeleri arasındaki karşılıklı ilişki, artık gazlarda özel SO_2 yüklemelerine konversiyon oranları için bkz. Bölüm 4.3.



Resim 4.5: son absorber örneği
Bu resim [68, Outukumpu, 2006]'den alınmıştır.

SO_3 salınımları:

- ☐ Absorpsiyondan ayrılan gazın ısı derecesine,
- ☐ Son absorberin yapısına ve işletilmesine,
- ☐ H_2SO_4 aerosolünü ayırmaya yarayan mazlemeye,
- ☐ Su buharına bağlı olarak absorberde yukarıya doğru oluşan asit buğusuna,
- ☐ Absorpsiyon aşamasının verimliliğine bağlıdır.

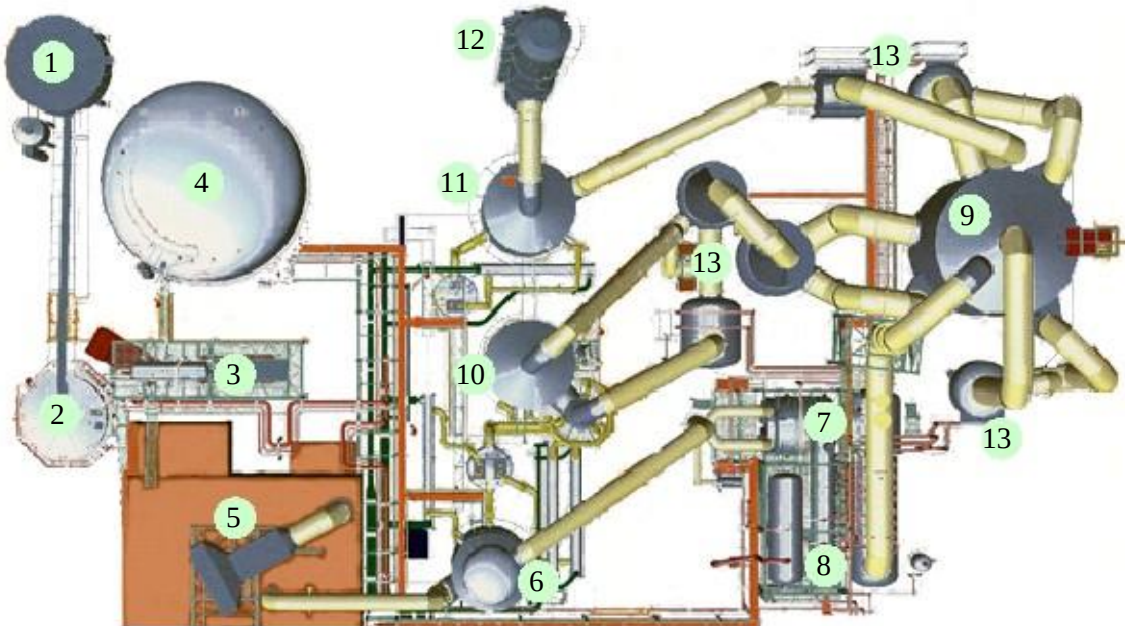
Resim 4.6 sülfürik asit tesisine genel bir bakış sunar. Örnek, sülfür yakma temelli çift kontak/çift absorpsiyon tesisini gösterir:

1. Katı sülfür depolama
2. Sülfür eritme
3. Sıvı sülfür filtreleme
4. Sıvı sülfür depolama
5. Hava filtresi ve susturucu
6. Hava kurutucu
7. Sülfür yakma, ayrı hava tedariği ile iki ocak
8. Buhar domu, besleme suyu tankı, artık ısı kazanı
9. konvertör
10. ara absorber
11. son absorber
12. baca
13. ısı değıştiriciler, ısı alıcılar ve kızdırıcılar

Sülfürik asit üretimi için gerekli bir çok yöntem yılar süren çabalar sonunda geliştirilmiştir. Bu yöntemler SO_2 Üreten çok sayıda ham madde kaynağına bağımlıdır. Bireysel işlemlere dair daha fazla bilgi için bkz:

- ☐ Bölüm 4.4.1 "tek kontak/tek absorpsiyon işlemi"
- ☐ Bölüm 4.4.2 "çift kontak/çift absorpsiyon işlemi"
- ☐ Bölüm 4.4.8 "ıslak katalizör işlemi"
- ☐ Bölüm 4.4.9 "kombine ıslak/kuru katalizör işlemi".

Artık gaz iyileştirme için bkz. Bölüm 4.4.19 to 4.4.22.



Resim 4.6: sülfürik asit tesisi örneği (kuşbakışı)
[68, Outukumpu, 2006]

4.2.2 Katalizör

Sülfür dioksit oksidasyonuna yönelik katalitik işlemler için yapılan deneyler sonucunda yalnızca vanadyum bileşikleri, platinyum ve demir oksit teknik olarak yeterli bulunmuştur. Günümüzde neredeyse sadece vanadyum pentoksit kullanılmaktadır.

Ticari katalizörler, alkali metal sülfat destekleyicileriyle birlikte aktif bileşen olarak % 4 – 9 w/w oranda vanadyum pentoksit (V_2O_5) içerir. İşletme koşulları altında bunlar reaksiyonun gerçekleşmesinin beklendiği sıvı eriyikleri oluşturur. Normalde potasyum sülfat destekleyici olarak kullanılmaktadır ancak son yıllarda sezyum kullanılmaktadır. Sezyum sülfat erime noktasını düşürür, bu da katalizörlerin düşük derecelerde kullanılabilmesi anlamına gelir. Katalizör desteği silisin farklı çeşididir.

Katalizör desteği bir hamur oluşturmak için karıştırılır ve katı silindirik peletlerden, halkalardan ya da yıldız-halkalardan geçirilir ve tekrar yüksek ısılarda fırınlanır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan halka(yada yıldız halka)şekilli katalizörler daha az basınç düşüşü sağlar ve toz birikimine karşı daha dayanıklıdır.

Endüstriyel anlamda klasik katalizörler için düşük ısı aralığı 410 – 440 °C ve sezyum işlenmiş katalizörler için 380 – 410 °C'dir. En yüksek ısı aralığı 600 – 650 °C'dir. Bu derece yükseldiğinde iç zemin alanının düşmesine bağlı olarak katalitik işlemde kalıcı kayıplar meydana gelir. Bir katalizörün ömrü yaklaşık 10 yıldır. İşletme ömrü, tozdan arındırmak için periyodik olarak katalizörün gözden geçirilmesi sonucunda belirlenir.

Ayrıca bkz. Bölüm 4.4.4 “Cs destekli katalizörlerin kullanılması” ve 4.4.12 “katalizörün eylem kaybının önlenmesi”

4.2.3 Sülfür kaynakları ve SO₂ üretimi

Tablo 4.5 H₂SO₄ üretimi için başlıca sülfür kaynaklarına ve bu kaynaklardan çıkan SO₂ içerikli gazların özelliklerine genel bir bakış sunar.

4.2.3.1 Sülfür yakma

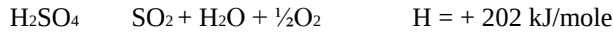
Sülfür, Klor işlemiyle doğal gazın ya da ham petrolün kükürtsüzleştirilmesinden elde edilir. Sülfür tesise tercihen sıvı olarak gönderilir ama gerektiği durumlarda yakma öncesinde filtrelendirilir katı halde (140 – 150 °C) de olabilir.

Yakma işlemi 900 ve 1500 °C arasında tek ya da iki aşamalı ünitelerde gerçekleşir. Yakma ünitesi atık ısı kazanından önce gelen yakma odasından oluşur. Yakma gazındaki SO₂ içeriği 18 % v/v kadar vardır ve O₂ içeriği azdır. (% 3'ten fazla). Konversiyon işlemine tabi tutulacak giriş gazı %7 – 13 SO₂ içerir, gerekli görüldüğünde havayla inceltirilir.

4.2.3.2 Harcanan asitlerin yeniden üretilmesi

Harcanan asitler H₂SO₄ ya da oleumun katalizör (alkilleme, nitrasyon, sülfünasyon) olarak kullanılmasıyla ya da suyu temizlemek, kurutmak ya da ortadan kaldırmak için H₂SO₄'nin kullanılmasıyla ortaya çıkar.

Harcanan sülfürik asitlerin sülfür dikositte termal çözünmesi ile ilgili işlemler oksitleyici koşullar altında bir haznede ve 1000 °C ısıda gerçekleşir. İşlem aşağıdaki denkleme göre gerçekleştirilir:



Harcanan asitler iyi bir termal çözünme sağlamak için küçük damlacıklara atomize edilir. İşlem için gerekli enerji sıcak duman gazının enjekte edilmesiyle sağlanır. Ek hacim SO₂ içeriğinin çözünmesine neden olur. Bu çözünme yakma havasının önceden ısıtılmasıyla ya da O₂ ile takviye edilmesiyle azaltılabilir.

Harcanan sülfür dioksitin sülfür dioksit indirgeyici çözünmesine yönelik işlem harcanan sülfürik asidin ve kalıntıların 400 – 1000 °C ye kadar döner fırında ya da kok yatağında ısıtılmasıyla gerçekleşir. Harcanan sülfürik asit SO₂ ye çözünmektedir. Organik bileşenler kısmi olarak koka indirgenir ancak indirgeyici koşullar sebebiyle CO ve VOCs gibi artık gazlara katılır. Mg, Fe, Pb gibi inorganik malzemeler ve ağır metal bileşenleri kok içinde kalır. Artık gazlar 1100 – 1300 °C arasında yeterli kalış süresi içerisinde işlenir.

Yakma gazları içerisinde SO₂ içeriği harcanan asitlerin bileşenlerine (su ve organik içerikler) bağlıdır ve %2-15 arasında değişmektedir. SO₂ içeriğini ayarlamak ve değişiklikleri en aza indirmek amacıyla sülfür besleme yapılır. Yakma gazlarından çıkan enerjinin birçoğu atık ısı kazanında buhar olarak geri kazanılır. Artık gazlar akışa dayalı olarak temizlenir, buğuları çözülür, kurutulur ve konvertöre geçmeden önce tekrar ısıtılır.

Diğer seçenek ise sıvı SO₂ nin ya da sodyum bisülfatın sülfürik asit tesisinin yan ürünü olarak üretilmesidir.

4.2.3.3 Pirit kavurma

Akışkan yataklı fırınlar, pirit kavurma işlemlerinde tercih edilen bir araçtır. İşlem teknolojisi, iş/zaman oranı ve finansman açısından bu fırınlar diğerlerine göre daha üstündür. SO_2 gazı elde etmek için piriti kavururken demir oksit ve enerji gibi iki yan ürün ortaya çıkar. Bir tonluk asit için 0.5 ton pirit gerekir.

Ham madde piritin heterojen özelliğine bağlı olarak gazlardaki SO_2 içeriği zamanla değişebilir(%6-14, O_2 bağımsız) Gazlar, siklon, torba filtre,temizleyici sıvılar ve elektrostatik ayırıcılar gibi üç ya da dört aşamalı temizlik işleminden geçirilir. Temizleme işleminden sonra çıkan atık su tahliye edilmeden önce işlenir. Temiz gaz %6-10 oranında havayla temizlenir ve dönüştürme işlemine girmeden önce kurutulur.

4.2.3.4 TiO_2 üretiminden kaynaklanan harcanmış asitler ve metal sülfatların kavrulması

TiO_2 üretiminden kaynaklanan harcanmış asitler sonraki H_2SO_4 tesisinden çıkan ısısının kullanılmasıyla, vakum ve ısıtma işlemi gerçekleştirilerek yeniden yoğunlaştırılır. Konsantre H_2SO_4 , TiO_2 üretimi için geri dönüştürüldüğünde,çöktürülmüş metal sülfatlar çözünür.

Demri sülfat gibi sülfatların çözünmesi, yakıtı telafi edecek sülfür, pirit, kok, plastik, zift,linyit, taş kömürü ya da petrol eklenerek $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde çok tabanlı fırınlarda, döner fırınlarda ya da akışkan yataklı fırınlarda gerçekleştirilir. Elde edilen gazların SO_2 içerikleri yakıtın çeşidine bağlıdır; temizleme ve durulama sonrası SO_2 içeriği yaklaşık %6'dır. SO_2 nin zamanla değişken olma ihtimali oldukça yüksektir.

Heptahidrat, püskürtmeli kurutucularda ya da akışkan yataklı kurutucularda duman gazlarıyla monohidrat ya da hidrat karışımları için birinci aşamada $130 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur. İkinci aşamada malzeme yaklaşık $900\text{ }^\circ\text{C}$ de çözünür.bu işlemde çıkan gazlara yaklaşık %7 v/v kadar SO_2 içerir. Günümüzde demirli sülfatların akışkan yataklı pirit kavurma fırınlarında $850\text{ }^\circ\text{C}$ ya da daha fazla ısıda çözünmesi işlemi oldukça yaygındır. Sülfür, kömür ya da fuel oil ek yakıtlar olarak kullanılabilir. Fırından çıkan gaz içerikli SO_2 atık ısıtma kazanında $350 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır ve sonrasında gaz temizleme işlemi için ayrılır. Temizlenen gazlar sülfürik asit tesislerinde besleme aracı olarak kullanılır.

Metalik ya da amonyumsülfat karışımı ve son olarak titanyum oksit üretiminin asidik konsantrasyonundan ya da organik sülfonasyondan ortaya çıkan sülfürik asit akışkan yataklı reaktörde ya da kazanda işlenir.Bireysel durumlarda, demir sülfat, fuel oilden çıkan duman gazlarıyla ve doğal gaz yakma ile çok tabanlı kazanlarda çözünür.

4.2.3.5 Demirsiz metal üretimi

Buna ilişkin örnekler Cu, Zn ya da Pb gibi metaller elde etmek için yapılan kavurma, eritme, cevher sinterleme gibi metalürjik işlemlerdir. Demirsiz metal üretimine ilişkin daha detaylı tanımlar için bkz. [61, European Commission, 2003].

Demirsiz metal eritme of H_2SO_4 üretiminin %39'una denk gelir. (bkz. Tablo 4.3). metalürjik işlemler sırasında birçok metal sülfür, SO_2 içerikli gazlar üretir. Asit tesisine giren gazlardaki SO_2 konsantrasyonu sabit sülfürün her bir tonunda işlenmesi gereken gazın miktarını belirler. Genellikle, eriticiler, eriticilerden gelen yüksek ve dalgalı metalürjik gaz akışını dengelemek amacıyla akış kapasitesi açısından abartılı bir şekilde tasarlanmıştır. Bunun yanı sıra tesisteki aşamaların sayısını artırmadan işlenebilen SO_2 nin asgari düzeyde yoğunluğu vardır. Tablo 4.4, metalürjik işlemlerin birtakım özelliklerini ve H_2SO_4 üretimindeki etkilerini gösterir.

SO_2 konsantrasyonundaki Değişiklikler (saat başı)	Dönüştürme Oranının Etkisi % (kesin)	SO_2 ve O_2 nin dalgalanması
>4 % v/v	-0.4	Oldukça yüksek
2 – 4 % v/v	-0.3	Oldukça yüksek
1 – 2 % v/v	-0.2	yüksek
<1 % v/v	-0.1	az
	% -0.2 (temizleme süresi ve kontrol için)	
	% -0.2 (gaz hacmi akış değişikliği) >10 %	

Tablo 4.4: metalürjik işlemlerin bazı özellikleri ve H_2SO_4 üretimindeki etkileri [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Bakır tesisleri için yalnızca SO_2 konvertörlerindeki yoğunluklarda değil gaz akışında da dalgalanmalar yaşanmaktadır. Bunun sebebi, konvertör çalışma süresinin %30'unun şarj etme ve cüruf akıtma ile harcanmasıdır. Pirometalürjik bakır çıkarma ise karışık demir- bakır sülfür minerallerinin bakır sülfide çözünmesine dayanmaktadır. Bu işlemten sonra, seçimli oksidasyon, demir kısmın cüruf olarak ayrılması ve kalan bakır sülfidin son oksidasyonu gerçekleşmektedir. bu aşamalar kavurma, eritme ve dönüştürme olarak bilinmektedir (günümüzde birinci aşama iki adımda uygulanmaktadır). Işıltılı izabe günümüzde en sık kullanılan pirometalürjik uygulamalardan biridir.

Konvertörler saf bakır üretmek için bakır matı aracılığıyla oksijenle zenginleştirilmiş hava ya da normal hava üfler. Konsantrelerden gelen sülfürün neredeyse tümü SO_2 ile sonuçlanır. $CuFeS_2$ konsantresi yaklaşık bir ton sülfür üretir (2 ton SO_2) ton başına bakır çıkartılır.

Bakırla ilgili işlemleri belirleyen iki faktör vardır. Biri, işlem sonucu elde edilen reaksiyon ısısının maksimum düzeyde kullanılmasıyla enerjinin azaltılması. İkincisi ise çevresel kontrollerin artırılması amacıyla oksijen zenginleştirme işlemiyle metalürjik gazlardaki SO_2 konsantrasyonunu artırmak ve gaz hacmini düşürmektir. Tozu ve SO_3 yi ortadan kaldırmak amacıyla gaz; soğutma, temizleme ve elektrostatik temizleme ile artırılır.

4.2.3.6 Diğer ham gaz kaynakları

Sülfür içeren birçok gaz H_2SO_4 üretmek için doğrudan ya da belirli işlemlerden geçtikten sonra kullanılabilir. Bunlar:

- H_2S ve/veya CS_2 veya COS katalitik dönüştürme ya da yakmadan kaynaklanan çeşitli gazlardır.

Örnekler: kok fırınlarından, sentez gaz üretiminden, gazlaştırıcılardan ve rafinerilerdeki HDS ünitelerinden çıkan zengin H_2S artık gaz ve Klotz ünitelerinden ve viskoz üretiminden kaynaklanan artık gazlar. Sonuç olarak ortaya çıkan SO_2 ham gazlar H_2SO_4 üretimi öncesinde kurutulması gereken suyu ya da özel ıslak katalizör işlemlerinden geçirilmesi gereken suyu barındırır. (bkz. Bölüm 4.4.8 ve 4.4.9).

- Sülfür içeren yakıtların yakılmasından kaynaklanan duman gazları flue-gases from combustion of fuels containing sulphur [10, European Commission, 2005]
“Wellman-Lord” işlemi: SO_2 yi duman gazlarından ayırır ve H_2SO_4 üretimi için SO_2 bakımından zengin gaz elde edilir. Bu işlem SO_2 nin $NaSO_3$ çözeltileri içinde absorpsiyonu ve desorpsiyonuna dayanır.

“Bergbau-Forschung” ya da “aktif karbon” işlemi: SO_2 nin duman gazlarından ayrılması içindir. Bu işlem SO_2 nin aktif karbon üzerinde absorpsiyonu ve desorpsiyonuna dayanır ve işlem sonucunda aşağı akış ıslak katalizör H_2SO_4 tesisi için kullanılan SO_2 /buhar karışımı elde edilir. (bkz. Bölüm 4.4.8 and 4.4.9).

- Sülfonat ve sülfid gibi organik bileşenlerin üretiminde ortaya çıkan %90 oranında SO_2 içeren gazlar, organik bileşenlerin giderilmesinin ardından SO_2 kaynağı olarak kullanılır.

Bu işlemlerde, H_2SO_4 üretimi için itici güç, sülfür bileşenlerinin artık gazlardan geri kazanılması ya da salınım azaltım tekniği olarak görülebilir.

sülfür kaynağı/SO ₂ üretim işlemi		hammadedekiSO ₂ % v/v	SO ₂ (kontak işlemi öncesi % v/v	Zamanla SO ₂ İçeriğinin değişmesi	karakteristik özellikleri
sülfür		9 – 12	9 – 12	Çok düşük	ham gazların temizlenmesine gerek yoktur
pirit		<15	8 – 10	Düşük	ham gazların temizlenmesi gerekmektedir; genellikle kullanılmayan yüksek miktarda yakma kalıntıları
demirsiz metal üretimi	bakır kurşun (sinter) kurşun kavurma/eritme	1 – 20 2–6 7 – 20	1 – 12 2–6 7 – 12	Aralıklı işlemler Nedeniyle oldukça yüksek	ham gazların temizlenmesi gerekmektedir; SO ₂ içeriklerinin ya da atık gazın istikarsızlaşması nedeniyle SO ₂ dönüşümü azdır. O ₂ ile zenginleştirilmiş havanın uygulanmasıyla SO ₂ içeriğinin artırılması
	çinko	5 – 10	5 – 10	oldukça düşük	ham gazların temizlenmesi gerekmektedir.
Fe(II) sülfat		6 – 15	6 – 12	yüksek	Pigmentlerin üretiminden elde edilen seyreltilmiş asitle FeSO ₄ nin işlenmesi
Organik kirlenici içerikli atık asit asit çamuru		5 – 10	5 – 10	atık aside bağlı olarak genellikle yüksek	Ham gazların temizlenmesi gerekmektedir;atık gaz termal yakım sonrası yanmayan hidrokarbonları içerir.
H ₂ S gazları ^{xx}		0.3 – 10 ^x	Depending on process	orta, sülfürün fazla yakılması ile düşük	H ₂ Snin yakılmasıyla oluşan ıslak ham gazlar; Kok fırını gazı; H₂S gazı temizleme işlemiyle ayrılır
Kükürtlü fosil yakıtların artık gazları		0.1 – 6	Depending on process	Yükseğe doğru	düşük SO ₂ içeriği, yüksek atık gaz hacmi
^x Sülfürün yakılmasıyla yüksek SO ₂ içerikleri ^{xx} Kok fırını gazı, banyo atık gazları, doğalgazın ve ham gazın işlenmesinden çıkan gazlar					

Tablo 4.5: Başlıca sülfür gazları ve özellikleri
[57, Austrian UBA, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF]

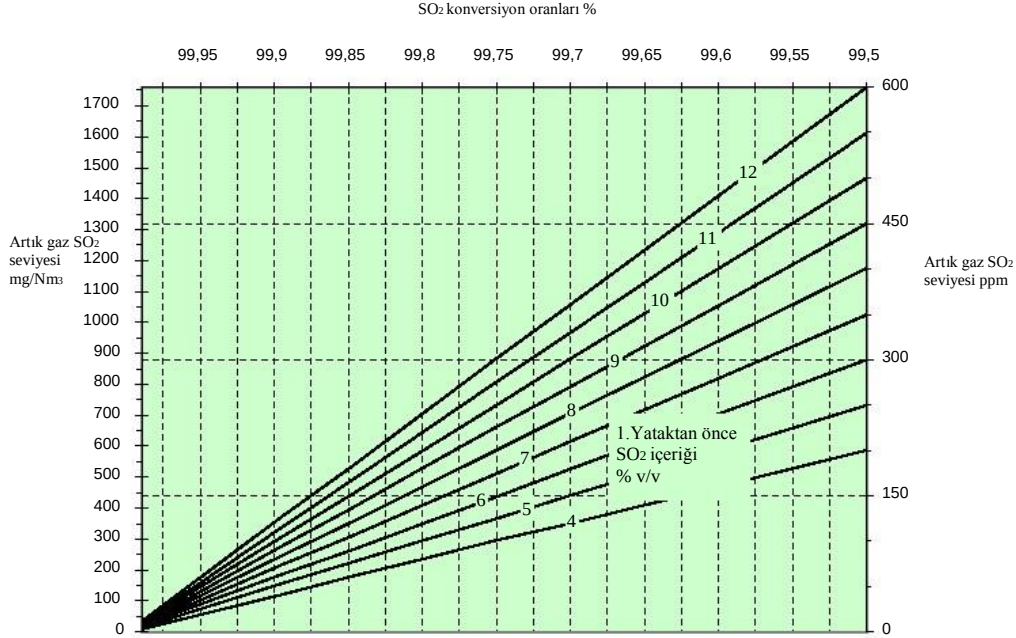
4.2.4 H₂SO₄ ürünü iyileştirmeTablo 4.6, H₂SO₄ ürününün olası iyileştirilmesine genel bir bakış sağlar.

İyileştirme	Description	Artık gaz kirleticiler	Uygulanabilirlik		
Seyreltme	Üretilen asidin %94, %96sı veya %98.5 – 99.5i suyla/buharla kondansatıyla seyreltilir(genel ticari konsantrasyonlar/kullanımlar için(%25-99 arasında H ₂ SO ₄) seyreltme yığın halinde yapılır (asit suyun içine) ya da aynı hatta aralıksız karıştırma	yok			
SO ₂ sıyırma	Sıcak asit 30 mg/kg altında çözünmeyen SO ₂ konsantrasyonunu azaltmak için havayla sıyrılır.artık gaz Kontak işlemine geri döner.	yok			
Partikülât giderme	Bakım için tesisin kapatılmasının ardından, sülfürik asit, malzemedeki boşluktan ya da doluluktan kaynaklanan çözünmeyen demir sülfat ya da silikattan neden olduğu iri parçacıklı kirleticiler.Giderme klasik malzemelerle gerçekleştirilir. Filtreleme de karayolu tankeri ya da vagonlara dolum hattı sağlamak için gerçekleştirilir.	yok			
nitrat giderme	indirgeyici kimyasalların eşdeğer miktarları NOHSO ₄ ,(nitosil sülfürik asit)ve nitrojen ve N ₂ O _x le tepkimeye ayrı kule	Üre	Absorber/ tank	N ₂	(sınırlı) <%80 H ₂ SO ₄
		Dehidraz sülfat(%40 çözeltisi)	Absorber /tank	N ₂ N ₂ O	N ₂ O(asit ve oleum için)
		Amodosülfonik asit(%15 çözelti)	Absorber/ tank	N ₂	(sınırlı) %50 – 99.5 H ₂ SO ₄
		Hidroksilamonyum sülfür			
	SO ₂ ile doyurulmuş asit	%78 H ₂ SO ₄ /	N ₂ NO _x	Su dengesiyle sınırlandırılmıştır	
renksizleştirme “asit beyazlatma”	girmek için eklenir Eriticiden yada geri dönüşüm Tesisinden gelen asitkarbon bileşikleri İçerebilir ve rengi siyah olur.	H ₂ O ₂	Absorber/ tank	Yok	Genel olarak uygulanabilir
Cıva giderme	Bolchem metodu	%99 asitte, cıva bileşenleri HgO’ya oksitlenmiştir.yaklaşık%80 oranında seyreltmeden sonra Hg tiösülfat çözeltisiyle HgS olarak çökelmiştir ve filtre basıncıyla ortdana kaldırılmıştır. 0.05 ppm oranında NO _x içeriğine bağlı olarak Hg Konsantrasyonu elde edilmiştir.Su dengesine bağlı olarak arındırılmış asit karıştırıcı absorber asidi olarak da kullanılır.			
SuperLig metodu	Taç-eter içerikli iyon değiştiricilerde Hg absorpsiyonu	Yaklaşık 0.1 ppm Hg konsantrasyonuna ulaşılmıştır.			
Toho çinko metodu	%93 aside K3 eklenmesi ve Hgl ₂ olarak çökeltme	Yaklaşık 0°C asit sıcaklığı gerekmektedir.			

Tablo 4.6: H₂SO₄ üretiminin muhtemel iyileştirilmesine genel bakış [58, TAK-S, 2003]

4.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

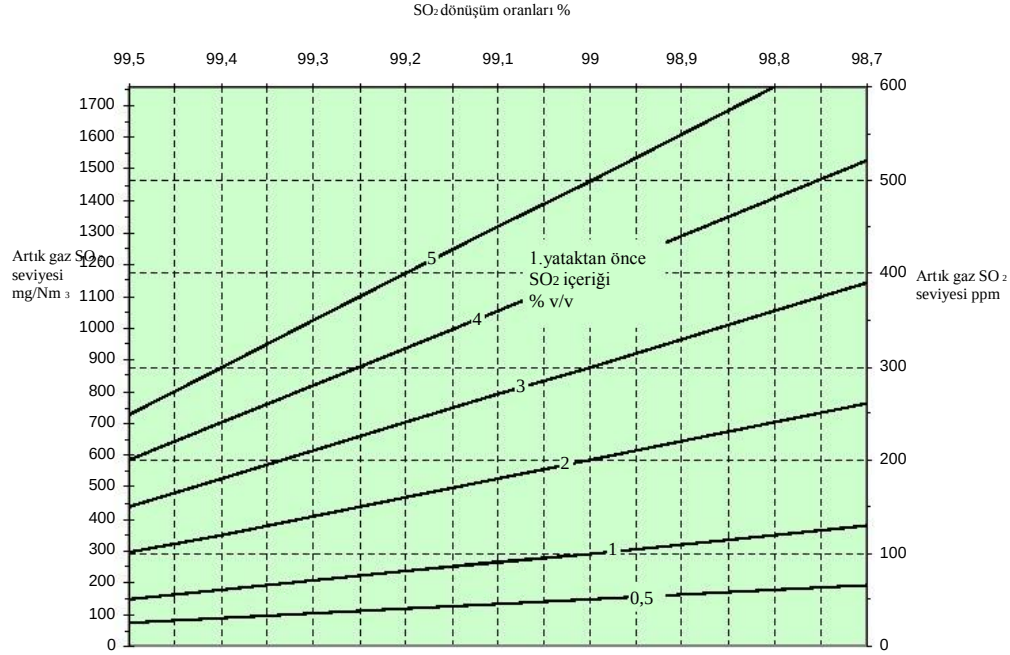
Resim 4.7 ve Resim 4.8 artık gazlarda SO_2 seviyeleri ile SO_2 konversiyon oranları arasındaki karşılıklı ilişkiyi gösterir. Resim 4.9 artık gazlardaki SO_2 yüklemeleri ile SO_2 konversiyon oranları arasındaki özel ilişkiyi gösterir. Tablo 4.7 elde edilen SO_2 konversiyon oranları ve SO_2 salınım seviyelerini gösterir. Tablo 4.8 havaya salınan SO_2 Seviyelerini gösterir. Tablo 4.9 atık su iyileştirme öncesinde H_2SO_4 üretiminden kaynaklanan atık su verilerini kapsar. Tablo 4.10 H_2SO_4 üretiminden kaynaklanan katı atıkları gösterir.



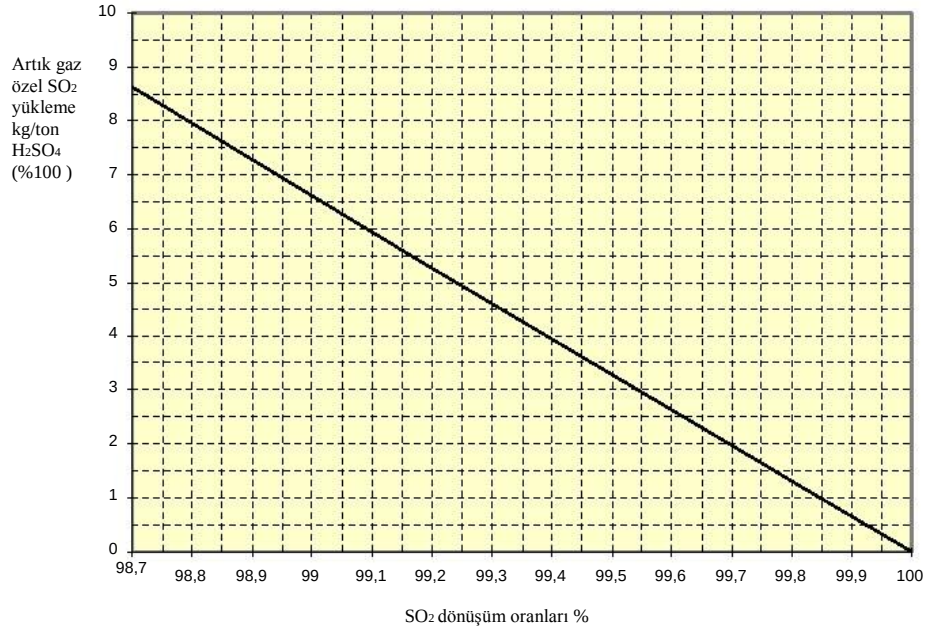
Resim 4.7: % 99,5-99,9 oranında konversiyon seviyeleri ve 1. Yataktan önce SO_2 içeriğine bağlı olarak artık gaz SO_2 seviyeleri

Resim [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]den alınmıştır ve çift kontak/çift absorpsiyon işlemleriyle bağlantılıdır. Bkz. Bölüm 4.4.

Not: ppm den mg/Nm₃ e dönüşüm için 2.93 faktörü kullanılır.



Resim 4.8: % 98.7-99.5 arasında konversiyon oranları ve 1. Yataktan önce SO₂ içeriğine bağlı olarak artık gaz SO₂ seviyeleri
 Resim [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]den alınmıştır ve çift kontak/çift absorpsiyon işlemleri dışındaki işlemlerle bağlantılıdır



Resim 4.9: SO₂ konversiyon oranları ve artık gazlarda özel SO₂ yüklemeleri arasındaki karşılıklı ilişki
Resim [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]'den alınmıştır.

Kapasite(ton) %100 H ₂ SO ₄ /gün	SO ₂ kaynağı	Proses türü/ Azaltma sistemi	Yatak sayısı	Cs destekli katalizör	Giriş SO ₂ % v/v	Giriş SO ₂ de değişiklik	Konversiyon oranı %	SO ₂ salınımı		Kaynakça
								mg/m ₃	kg/ton H ₂ SO ₄	
20	Kok fırın gazında H ₂ S	tek kontak	4		2		99.5	430	4.5	VOEST Linz
690	Sülfür	çift kontak	4		9.5		99.7 – 99.8	600 – 700	2.1	Donau Chemie
66	Sülfür + viskoz üretiminden Zengin gazlar	kombine ıslak/kuru çift kontak	4		8		99.8	500	1.18	Lenzing AG
146	Sülfür + viskoz üretiminden Zayıf ve zengin gazlar	ıslak katalitik proses + H ₂ O ₂ temizleyici	2		5.9		98.8 99.9 ^{xxx}	170		Lenzing AG (yeni hat)
270	Sülfür	çift kontak	4		11 – 11.5		99.8	810	1.4	Lenzing AG
17	Viskoz üretiminden Zengin gazlar	ıslak katalitik proses (tek katalizör tabakası), WESP	1		8400 mg/Nm ₃		99	120	9	Glanzstoff Austria
850	Sülfür	Çift kontak	4		10.5 – 11.5		99.7 – 99.8		1.7	INEOS Enterprises
2000	Harcanan asitler Sülfat kavurma	Çift kontak	4		< 8.0		99.5 – 99.7			Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg
1300	Bakır cevheri	Çift kontak	5		5 – 12		99.8			Norddeutsche Affinerie
1300	Bakır cevheri	Çift kontak	4		5 – 12		99.7 – 99.8			
1300	Bakır cevheri	Çift kontak	4		5 – 12		99.7 – 99.8			
750	Çinko cevheri	Çift kontak	4				99.7 – 99.8			Ruhr Zink GmbH
750	Sülfür	Çift kontak	4				99.7 – 99.8			Grillo Werke, Frankfurt
600	Harcanan asit FeSO ₄ , pirit	Çift kontak	5				99.7 – 99.8			Kerr McGee, Krefeld
768	sülfür	Çift kontak	5				99.8 – 99.9			Domo Caproleuna GmbH

Kapasite (ton %100 H ₂ SO ₄ /gün)	SO ₂ kaynağı	Proses türü/ Azaltma sistemi	Yatak sayısı	Cs deste kli katali zör	giriş SO ₂ % v/v	Giriş SO ₂ deki değişiklik	konversiyon oranı %	SO ₂ salınımı		kaynakça
								mg/m ³	kg/ton H ₂ SO ₄	
400	harcanan asitler	Çift kontak + H ₂ O ₂ temizleyici	4				99.7 – 99.8	<8 (1100 Temizleyiciden önce)		Degussa AG (Röhm), Wesseling
650	harcanan asitler	Çift kontak	5				99.6 – 99.7			Degussa AG (Rhöm), Worms
435	sülfür harcana asitler	Çift kontak	4				99.83 – 99.87			Lanxess Deutschland GmbH
980	sülfür	Çift kontak	4		10 – 11		99.7 – 99.8	400 – 600	0.78 – 1.18	Lanxess, Antwerp
330	sülfür	Çift kontak	4		8 – 11		99.6 – 99.7		<2.8	Clariant, Lamotte
1750	sülfür	Çift kontak	4		10.5 – 11.5		99.7 – 99.8	700 – 800	1.4 – 1.6	Nuova Solmine
250	sülfür, SO ₂ gazı	Çift kontak	4				99.8			SFChem, Pratteln
590	çinko cevheri	Çift kontak	4		5 – 8.5		99.5 – 99.7			Xstrata Zink GmbH
200	sülfür	Tek kontak	4				99.1			PVS Chemicals
	bakır eritici	Çift kontak	4		13.1		99.91 (tasarım)			LG Metals, Korea
	bakır eritici	Çift kontak	4		14		99.95 (tasarım)			Kennecott, Utah
320	kurşun kavurma QSL ve O ₂ prosesi	Çift kontak	4	(2 yatak)	12		99.6 – 99.7	<480		Berzelius Metallhütten GmbH, Stolberg
910										Boliden, Sweden
540	sülfür	tek kontak + artık gaz iyileştirme								Enichem, Italy
339										Sarlux
1000	Çinko cevheri	Çift kontak	5		5 – 7.2	düşük	99.92	<200		Zinifex, Budel
900	metalurjik	Çift kontak								Asturiana de Zinc S.A.

Kapasite(ton) %100 H ₂ SO ₄ /gün	SO ₂ kaynağı	Proses türü/ Azaltma sistemi	Yatak sayısı	Cs destekli katalizör	giriş SO ₂ % v/v	Giriş SO ₂ değişiklik	Konversiyon oranı %	SO ₂ emission		kaynakça
								mg/m ³	kg/ton H ₂ SO ₄	
1000	sülfür	Çift kontak + H ₂ O ₂ temizleyici	5		10		99.92 (99.98 temizleyiciyle)	30 (250 Temizleyiciden önce)	0.15	Kemira Kemi, Helsingborg
1000	sülfür	Çift kontak + Isı geri kazanım sistemi	4		11.5	sürekli	99.73	1083	1.77	Tessenderlo Chemie
		tek kontak + NH ₃ temizleyici					99.94	150		DSM, Geleen
1500	sülfür harcanan asit	Tek kontak + NH ₃ temizleyici	4		6 – 10		99.6	685	2.39	Misa Eco
400	sülfür	Çift kontak	5				99.9			Fluorsid, Macchiareddu
1250	bakır cevheri	Çift kontak	5		5 – 10.2		99.7 – 99.8			Atlantic copper, Huelva
1735	bakır cevheri	Çift kontak	5		5–9		99.7			
600	bakır cevheri	Çift kontak	4		5 – 8.5		99.65	<1200		
2400	sülfür	Çift kontak	4		10.5 – 11.5		99.75		1.38	Fertiberia, Huelva
612	sülfür	Çift kontak	3/1		10	9 – 11	99.8 – 99.85	<500		BASF, Ludwigshafen
490	sülfür	Çift kontak	3/1		10	9 – 11	99.85 – 99.9	<500		
370	harcanan asit	Çift kontak	2/2		7	5–8	99.5 – 99.6	<1300		
300	harcanan asit	Çift kontak	2/2		7	5–8	99.5 – 99.6	<1300		
735	sülfür	Çift kontak	3/1		11.6		99.7 – 99.8			BASF, Antwerp
800	sülfür	Çift kontak			11.5		99.6		2.6	Millennium, Le Havre
940	sülfür		5							Rontealde S.A., Bilbao
537	Kompleks Pb,CuS Kesikli işlem	Çift kontak	4		0 – 6.5	güçlü	99.5 – 99.7	1200		UMICORE, Hoboken
570	Zn cevheri	Çift kontak	4		8 – 8.5		99.5 – 99.7	900 – 1200		UMICORE, Aubay

Kapasite(ton) %100 H ₂ SO ₄ /gün	SO ₂ kaynağı	Proses türü/ Azaltma sistemi	Yatak Sayısı	Cs destekli katalizör	giriş SO ₂ % v/v	Giriş SO ₂ de değişiklik	Konversiyon oranı %	SO ₂ salınımı		kaynakça
								mg/m ³	kg/ton H ₂ SO ₄	
320	Zn cevheri	Tek kontak + ZnO temizleyici	4		5 – 6.5		98.8 – 99.1 (temizleyici olmadan)	600 – 900 (temizleyici ile)		UMICORE,, Balen K11
850	Zn cevheri	Çift kontak	4		8.9 – 9.5		99.5 – 99.6	<1200		UMICORE, Balen K12
490	metalurjik	Çift kontak + H ₂ O ₂ temizleyici								Newmont Gold, USA
400	metalurjik	Çift kontak + H ₂ O ₂ temizleyici								CPM, Brazil
895	Pb sinterleme, ZnS kavurucu	Islak proses	2		6.5		98 – 99			OAÖ Kazzinc
1140	CuS eritici	Islak proses	2		6.5		98 – 99			ZAO Karabashmed
170	MoS ₂ kavurucu	Islak proses	3		1.40 – 3.75		99.6			Molibdenos y Metales in planning
		NH ₃ temizleyici						210		[57, Austrian UBA, 2001]
	sülfür	Çift kontak	4		11.5	sürekli	99.9	250		[57, Austrian UBA, 2001]
84	sentez gaz üretiminden H ₂ S gazı	Islak proses					98			Amoniac de Portugal

Tablo 4.7: elde edilen SO₂ konversiyon oranları ve SO₂ salınımları H₂SO₄ nin üretimi için havaya karışan salınımlar

Azaltma sistemi	H ₂ SO ₄ olarak SO ₃ salınımları ve asit buğusu		kaynakça
	mg/m ₃	kg/ton	
Yüksek performanslı mum filtreleri	25 – 35		Grillo-Werke AG, Frankfurt
	18		VOEST Linz
	10 – 15	0.01 – 0.02	Donau Chemie
	30	0.07	Lenzing AG
	<50	<0.08	Lenzing AG
WESP	saptanamamış	saptanamamış	Celanastoff Austria
	20 – 30		[57. Austrian UBA, 2001]
	<100		
Tel filtre	<50	<0.14	[58, TAK-S, 2003]
Yüksek performanslı mum filtreleri		<0.07	
Artık gaz yıkama			
ESP	<20	<0.03	[6, German UBA, 2000] (çeşitli tesisler)
		0.21	
		0.053	
		0.056	
		0.017	
		0.061	
		0.031	
		0.094	
		0.08	
	28		
	35		
	42		

Tablo 4.8: H₂SO₄ üretimi için havaya karışan SO₃ seviyeleri

SO ₂ kaynağı	TiO ₂ üretiminden harcanan Asitler ve tuzlar	TiO ₂ üretiminden harcanan Asitler ve tuzlar
	g/ton	g/ton
SO ₄	2910	2380
Fe	23	90
Pb	0.1	0.38
Ni		0.05
As		0.24
Cd		0.005
Cr		0.38
Zn		1
Cu	0.16	0.1
Hg	0.002	0.02
toplam N		
COD	445	19

Tablo 4.9: atık su iyileştirmeden önce H₂SO₄ üretiminden kaynaklanan atık suya dair örnekler [21, German UBA, 2000]

	Katı atık	g/ton %100 H ₂ SO ₄
Sülfür yakma/tek kontak	Harcanan katalizör	10 – 20
Sülfür yakma/çift kontak		
Pirit kavurma	Harcanan katalizör	yaklaşık 40
Zn ve Pb eritici	Harcanan katalizör	20 – 40
kompleks (Pb,Cu)S kazan iyileştirme	Harcanan katalizör	20 – 40
Cu eritici	Kurulan katalizörlerin %15 – 35 i ve tarama işlemi	20 – 40
Harcanan asitlerin çözünmesi	Harcanan katalizörler	40
	Küller	400

Tablo 4.10: H₂SO₄ üretiminden kaynaklanan katı atık [62, EFMA, 2000]

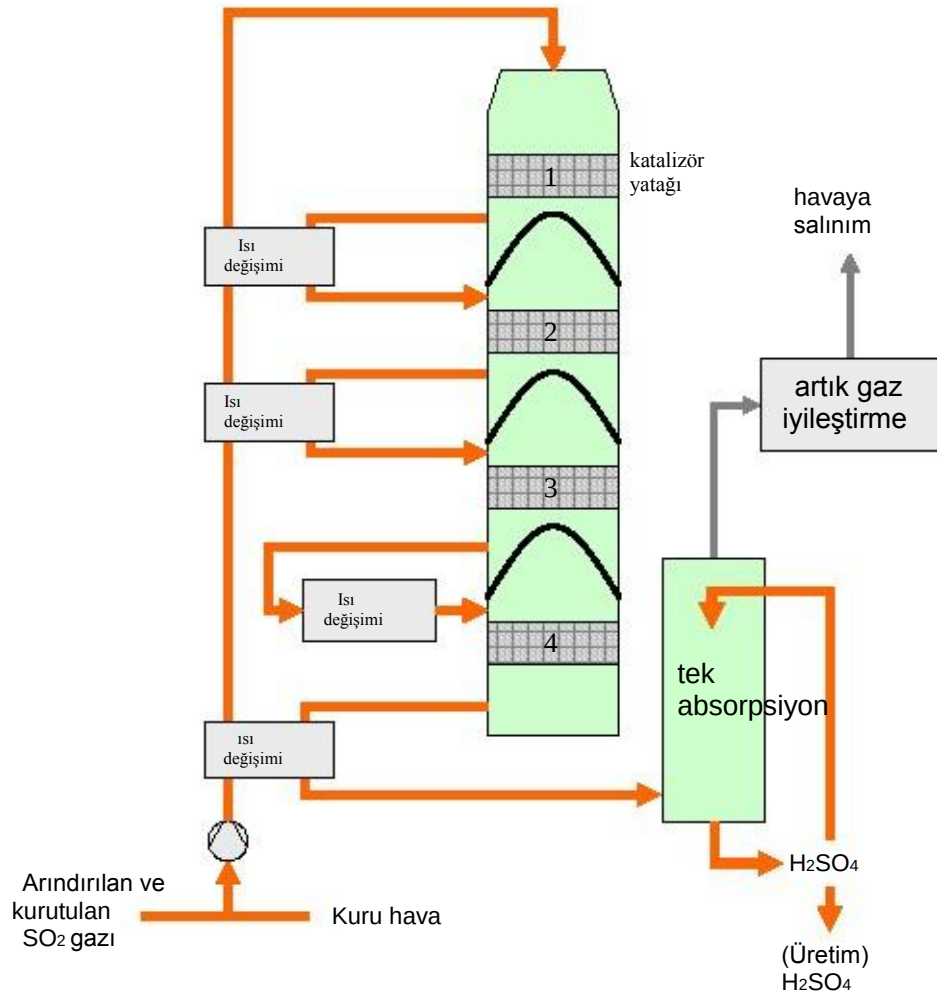
4.4 BAT'ın belirlenmesine yönelik teknikler

4.4.1 Tek kontak/tek absorpsiyon işlemi

Tanım

Arındırma ve kurutma sonrası, alkali ve V_2O_5 içeren 4 aşamalı katalizör yatağı kullanılarak SO_2 , SO_3 'e dönüştürülür. Sonrasında SO_3

konsantre sülfürik asit içerisinde absorbe edilir ve gerekli görülürse yukarı yönde bir oleum absorberi kurulur. SO_3 absorber asidinin içinde bulunan suyla H_2SO_4 elde etmek için tepkimeye girer. Absorber asidi su ve ya seyreltilmiş H_2SO_4 eklenerek yaklaşık %99 w/w oranında istenilen seviyede tutulur.



Resim 4.10: tek kontak/tek absorpsiyon işlemi

Resim [59, Outukumpu, 2005] ve [57, Austrian UBA, 2001]'den alınmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

Not: konversiyon oranları, artık gaz SO_2 konsantrasyonları ve artık gazlarda özel SO_2 yüklemeleri birbiriyle bağlantılıdır. Bkz. Resim 4.7, Resim 4.8 ve Resim 4.9.

Mevcut tesislerde >%98 Konversiyon oranlarına ulaşmak zordur. Ancak bazı tesisler %98.5 konversiyon oranına ulaşabilmektedir. [58, TAK-S, 2003].

Birincil ya da ikincil indirgeme önlemleri alınmadan %97.5 konversiyon oranlarına ulaşılmaktadır. [57, Austrian UBA, 2001].

Yeni tesislerde konversiyon oranları %98 – 99'dur [59, Outukumpu, 2005].

Çapraz medya etkileri

Ek önlemlere başvurmadan: düşük konversiyon oranlarına bağlı olarak oldukça yüksek SO₂ salınımları

İşletimsel veri

Tipik O₂/SO₂ oranı: 1.7.

Uygulanabilirlik

Tek kontak/tek absorpsiyon işlemi genellikle % 3 – 6 SO₂ içeriğine sahip gazlar için uygulanır. Yeni tek kontak tesisleri SO₂ içeriğinin büyük oranda dalgalandığı giriş gazları için kurulur. [58, TAK-S, 2003].

SO₂ içeriği <%4 v/v olan bitiş gazları için uygulanabilir. Yalnızca birincil ve ikincil salınım indirgeme önlemleriyle kombinasyon halinde uygulanır. (örn. Cs-destekli katalizör ya da artık gaz temizleme) [57, Austrian UBA, 2001].

Enerji dengesi sayesinde, tek absorpsiyon tesisi SO₂ giriş konsantrasyonlarının >%2 v/v oranında ototermal işlem yapması sağlanır. [59, Outokumpu, 2005].

Finansman

Çift kontak tesisleriyle kıyaslandığında daha düşük yatırım masrafları.

Uygulama için itici güç

Düşük/değişken SO₂ içeriği ile giriş gazı.

Kaynakça ve örnek tesisler

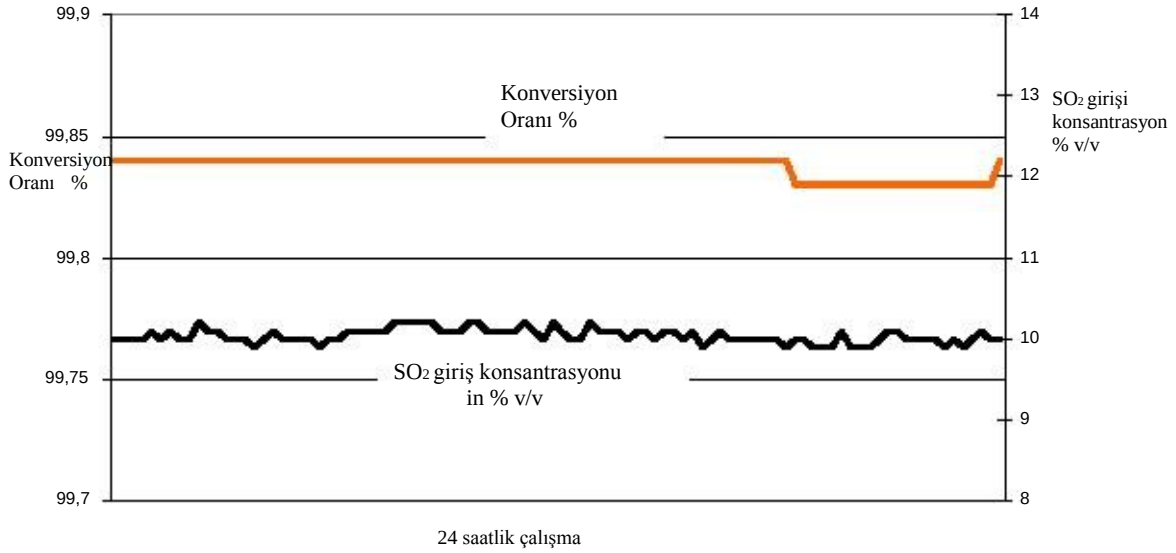
[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl

Elde edilen çevresel faydalar

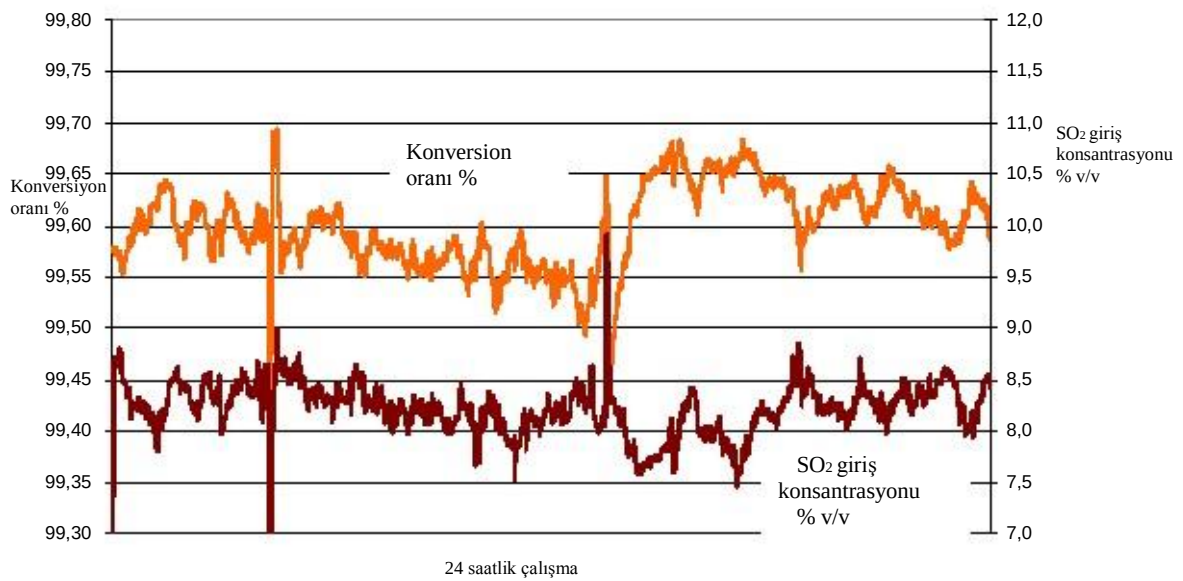
Not: konversiyon oranları, artık gaz SO₂ konsantrasyonları ve artık gazlarda SO₂ yüklemeleri birbirleriyle ilişkilidir. Bkz. Resim 4.7, Resim 4.8 ve Resim 4.9.

Çift kontak işlemi ile günlük ortalama konversiyon oranları en az %99.7 – 99.9'dir. [154,TWG on LVIC-AAF]. %99.8 konversiyon oranına dört katalizör yatağı ve düşük değişkenlik içeren giriş gazıyla ulaşılabilir. Demirsiz metal üretiminden(yüksek değişkenlik) kaynaklanan giriş gazları ve dört katalizör yatağıyla %97 oranına ulaşılabilir. [57, Austrian UBA, 2001].SO₂ giriş konsantrasyonlarının değişkenlik derecesi için bkz. Resim 4.12 ve Resim 4.13.

Enerji geri kazanımı ve ihracı için bkz. Bölüm 4.4.15.



Resim 4.12: sülfür yakmaya ilişkin üretimin konversiyon oranları ve SO₂ giriş konsantrasyonu [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]



Resim 4.13: Zn kavurmaya bağlı olarak SO₂ giriş konsantrasyonları ve dönüşüm oranları [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Genel olarak, bu işlemde % 10-11 oranında SO₂ içerikli gazlar kullanılır. [58, TAK-S, 2003]. Giriş gazı ısısı yaklaşık 400 °C'dir. Safılaştırma sonrası metalürjik gazlar gibi düşük ısılı gazların 50-400 °C arasında ısıtılması gerekmektedir. Bu işlem konversiyon işleminden alınan geri kazanılmış ısıyla gerçekleştirilir. [57, Austrian UBA, 2001].

Uygulanabilirlik

- ☐ % 5 – 12 v/v içerikli giriş SO₂ gazı[58, TAK-S, 2003]
- ☐ >4.5 -14 % v/v içerikli giriş SO₂ gazı. 4.5 % v/v'nin altında çift kontak işlemler ototermal olarak yürütülmez [59, Outokumpu, 2005].

Basınç kontak işlemi. Bir tesisin çift kontak işlemiyle 5 bar basıncında çalıştığı bilinmektedir. Bu durum konversiyon dengesini kaydırarak ve SO₃

Oluşumunu teşvik ederek konversiyon oranını artırır. Basınç çift kontak işlemi %99.8 – 99.85 oranında konversiyon sağlar. Bu durumda artık gaz 200 – 250 ppm SO₂ içerir. Bu işlemin dezavantajları yüksek elektrik tüketimi ve daha az buhar üretimidir. NO_x salınımları yüksek sülfür yakma derecelerinden kaynaklanmaktadır. (1800 °C). Kıyaslama yapılırsa, yatırım masraflarından %10 – 17 oranında tasarruf yapılmıştır. Ancak , daha küçük hacimli gazlar(yüksek basınçta) için kurulacak tesislerden yapılacak tasarruflar, sıkı güvenlik tedbirleri ve basınca dayanıklı malzemelerin ek masrafları yüzünden engellenmektedir.

Finansman

Çift kontak/çift absorpsiyon işlemi, giriş gazı SO₂ konsantrasyonları >4.5 % v/v için dayanak oluşturmaktadır.

Uygulama için itici güç

Tek kontak/tek absorpsiyon işleminin geliştirilmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Donau Chemie AG, Lenzing AG, Degussa AG

4.4.3 Çift kontak işlemine 5. Yatağın dahil edilmesi

Tanım

Çift kontak tesisini 5.katalizör yatağıyla tekrar yenileyerek , a conversion rate of %99.9 konversiyon oranına ulaşılabilir ve giriş SO₂ konsantrasyonuna yönelik dalgalanmalar telafi edilebilir. Mevcut kontak tesisi, yeterli oda bulunduğu sürece 5. Yatakla yenilenebilir. Çift kontak tesisinin 5. Yatağı 3+2 şeklinde düzenlenir.(3 katalizör yatağı ilk absorberden önce)

Elde edilen çevresel faydalar

Not: Konversiyon oranları, artık gaz SO₂ konsantrasyonları ve artık gazlarda özel SO₂ yüklemeleri birbiriyle bağlantılıdır. Bkz. Resim 4.7, Resim 4.8 ve Resim 4.9.

- ☐ Yüksek konversiyon oranlarına bağlı olarak düşük SO₂ salınımları

Çapraz medya etkileri

Yüksek basınç düşüşü ve sonuç olarak sıkıştırma için yüksek miktarda elektrik tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yeterli oda sağlandığı takdirde çift kontak tesisleri için uygulanabilir. Hamburger Affinerie AG'de, bakır eritme işlemlerinden çıkan atık gazlar sülfürik asit üretiminde kullanılabilir. (üç hat)
Günde 1300 ton kapasiteli üçüncü hat (1991 yılında kurulmuştur) beş adet katalizörden oluşur.
5.katalizör yatağı için yapılacak masraf 1000000Euro'dur. Çift kontak tesisinin SO₂ salınımları Ortalama 300 mg/Nm³ dir . Bu da ortalama %99.89 konversiyon oranına denk gelmektedir.

Finansman

H₂SO₄ tesislerinin yenilenmesine yönelik maliyet hesaplamaları için bkz. Tablo 14.1.

Uygulama için itici güç

Düşük SO₂ salınımları.

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 60, Windhager, 1993], Hamburger Affinerie AG, Atlantic Copper, Huelva, Rontealde S.A., Bilbao

			EURO/yıl
Atık gaz hacmi (Nm ³ /saat)	36000		
İşletme süresi (saat/yıl)	8400		
Salınım indirgeme öncesi atık gazların SO ₂ konsantrasyonu (mg/Nm ³)	1200		
Salınım indirgeme sonrası atık gazların SO ₂ konsantrasyonu (mg/Nm ³)	300		
SO ₂ salınımlarının azaltılması (kg/saat)	32		
Ekstra yatırım masrafları (EURO)	1090000		
Faiz de dahil olmak üzere yatırımların geri ödenmesi (EURO/yıl)			112300
Aşınma süresi (yıl)	15		
Faiz oranı (%)	6		
Bakım ve aşınma ile ilgili ekstra masraflar (EURO/yıl)			21800
Bakım ve aşınma (yatırım maliyetlerinin yüzdesi%)	2		
5. Katalizör tabakasında ekstra basınç düşüşü ve enerji tüketimi (mbar)	60		
Havalandırma için ekstra enerji tüketimi (kWh/saat)	92	0.044 EUR/kWh	33700
Devirdaim pompasının ekstra enerji tüketimi ve ek enerji tüketimi (kWh/saat)	42	0.044 EUR/kWh	15500
Ekstra katalizör masrafları (%6 faiz oranı dahil)			8900
5. katalizör tabakası için ekstra katalizör miktarı (m ³)	30		
Katalizörün ömrü (yıl)	10		
Katalizörle ilgili özel masraflar		2180 EUR/m ³	
Geri kazandırılan sülfürik asit (kg/saat)	50	0.051 EUR/kg	-21200
Hesaplanan yıllık ekstra masraflar (EURO/yıl)			171000
SO ₂ salınımlarının azaltılmasıyla ilgili özel masraflar (EURO/ton SO ₂)			629
H ₂ SO ₄ üretimiyle ilgili özel ekstra masraflar (EURO/ton H ₂ SO ₄)			1.18
Temel: 10.5 % v/v SO ₂ giriş konsantrasyonu, yılda 145000 tonluk üretim			

Tablo 4.11: 5. Katalizör yatağı kurulmuş çift kontak tesisinin yenileme masrafları [57, Austrian UBA, 2001]

4.4.4 Cs-destekli katalizörlerin kullanılması

Tanım

SO₂ nin SO₃ e termodinamik olarak dönüştürülmesi işlemi egzotermik tepkime yüzünden düşük ısı seviyelerinde gerçekleştirilir. Yaygın olarak kullanılan katalizörler genellikle 420 – 660 °C’de çalışırlar. Cs-destekli katalizörler ise düşük derecelerde bile aktiftir (380– 400 °C) ve hatta daha düşük derecelerde bile SO₂ konversiyon oranını artıran ısı seviyelerinde de çalışmaktadır (380 – 620 °C). Cs- destekli katalizörler yatak giriş derecesini azaltmak için birinci yatakta ya da son katalizör yatağında kullanılabilir.(düşük giriş derecelerinde)

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ %0.1 oranında artırılan konversiyon oranları [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- ☐ Çek Cumhuriyeti’ndeki bir tesis %99.8 – 99.9 konversiyon oranına ulaşmıştır.(çift kontak, 4 yatak, Cs-destekli, 150000 ton/yıl), 4 yıl sonra ktalizörlerin değişmesi şart olduğundan konversiyon oranı %99.7 ye düşmüştür. [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- ☐ sülfür yakma çift kontak tesisi% 99.9 oranında konversiyon ve %30-70 oranında salınım indirgeme sağlanmıştır.(yaygın kullanılan katalizörlerle kıyaslandığında). Tek kontak tesislerinde %99.5 konversiyon oranı ve %50-70 salınım indirgeme oranlarına ulaşılabilir.

Çapraz medya etkileri

15 mbar2lık ek basınç düşüşü ve yüksek katalizör hacmi gerekmektedir. [58, TAK-S, 2003].

İşletimsel veri

Harhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Voest Alpine Stahl Linz GmbH’de tek kontak tesisi(kok fırını tesisinden çıkan H₂S gazları işleyen) katalizör tabakalarının genişletilmesiyle ve 4. Tabakada Cs-destekli katalizörlerin kullanılmasıyla değiştirilir. SO₂ salınımları 1500 mg’dan yaklaşık SO₂/Nm₃ <500 mg/Nm₃’e kadar düşürülür. Bunun yanı sıra üçüncü ve dördüncü tabaka arasına oksijen enjekte edilir.

Isı geri kazanımı sistemi bulunuyorsa Cs- detkeli katalizörlerin kullanılması zarar verici olabilir. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

Cs- destekli katalizörlerin yaygın olarak kullanılan katalizörlerden daha masraflı olmasına rağmen artan üretimle birlikte bu masraflar kısmen telafi edilmiş olur:

- ☐ Tablo 4.12 çift kontak tesisinde 4.yatakta Cs- destekli katalizörlerin kullanımının maliyetini göstermektedir.
- ☐ Tablo 4.13’de tek kontak tesisinin Cs- destekli katalizörlerle yenilenmesine ilişkin masrafların bir örneği yer
- ☐ H₂SO₄ tesislerinin yenileme masrafları için bkz.Tablo 14.1.

Uygulama için itici güç

SO₂ salınım seviyelerinin düşürülmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl, Kemira Kemi, Atlantic copper Huelva

			EURO/yıl
Atık gaz hacmi (Nm ³ /saat)	36000		
İşletme süresi (hours/year)	8400		
Salınımların azaltılmasından önce atık gazların SO ₂ konsantrasyonu(mg/Nm ³)	1200		
salınımların azaltılmasından sonra atık gazların SO ₂ konsantrasyonu(mg/Nm ³)	400		
SO ₂ salınımlarının azaltılması (kg/saat)	29		
Ekstra yatırım masrafları			
Katalizör için ekstra masraflar (%6 faiz oranı dahil)			21700
4.yatak için ekstra katalizör miktarı (m ³)	40		
Katalizörün ömrü (yıl)	10		
Katalizörle ilgili özel masraflar		EUR 4000/m ³	
Geri kazanılmış sülfürik asit (kg/saat)	44	EUR 0.051/kg	-18800
Hesaplanan yıllık ekstra masraflar (EURO/yıl)			2900
SO ₂ salınımlarının azaltılmasına ilişkin özel masraflar (EURO/ton SO ₂)			12
H ₂ SO ₄ üretimine ilişkin özel ekstra masraflar (EURO/ton H ₂ SO ₄)			0.020
Temel: giriş konsantrasyonu 10.5 vol-% SO ₂ , H ₂ SO ₄ üretimi: 145000 ton/yıl, atık gaz hacmi 36000 Nm ³ /saat, konversiyon oranının %99.6' dan %99.85 – 99.9 'a çıkarılması			

Tablo 4.12: çift kontak tesislerinde 4. Yatakta Cs- destekli katalizörlerin kullanılmasına yönelik masraflar. [57, Austrian UBA, 2001]

			EURO/yıl
Atık gaz hacmi (Nm ³ /saat)	10000		
İşletme süresi (saat/yıl)	8400		
Salınım azaltımından önce atık gazların SO ₂ konsantrasyonu (mg/Nm ³)	1500		
Salınım azaltımından sonra atık gazların SO ₂ konsantrasyonu (mg/Nm ³)	500		
SO ₂ salınımlarının azaltılması (kg/saat)	10		
Ekstra yatırım masrafları (EURO)	580000		
Faiz dahil olmak üzere yatırımların geri ödenmesi (EURO/yıl)	59900		59900
Aşınma süresi (yıl)	15		
Faiz oranı (%)	6		
Bakım ve aşınma ile ilgili ekstra masraflar (EURO/yıl)	11650		11600
Bakım ve aşınma (yatırı masraflarının yüzdesi%)	2		
Katalizörle ilgili ekstra masraflar (%6lık faiz oranı dahil)			13450
Ekstra katalizör miktarı (m ³)	16		
Katalizör ömrü (yıl)	10		
Katalizörlerle ilgili özel masraflar		EURO 6200/m ³	
Geri kazanılan sülfürik asit (kg/hour)	15	EURO 0.051/kg	-6550
Hesaplanan yıllık masraf (EURO/yıl)			78400
SO ₂ salınımlarının azaltılmasına ilişkin özel masraflar (EURO/ton SO ₂)			930
Temel: giriş konsantrasyonu %2 v/v SO ₂ , atık gaz hacmi of 10000 mg/Nm ³ , konversiyon oranlarının %98 den 99.5'e yükselmesi			

Tablo 4.13: Cs-destekli katalizörlerin içinde bulunduğu tek kontak tesislerinin yenilenmesi için hesaplanmış masraflar. [57, Austrian UBA, 2001]

4.4.5 Tek absorpsiyondan çift absorpsiyona geçiş

Tanım

Tek kontak tesisinin ham gazı %4'ten fazla v/v SO₂ içeriyorsa, ilk absorberin yerleştirilmesiyle tesis çift kontak tesisine dönüştürülebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

SO₂ salınımlarının yaklaşık %75 oranında azaltılması

Çapraz medya etkileri

- ☐ 70 mbar ek basınç düşüşü,
- ☐ geri kazanılabilir enerjinin sıkıştırma kayıpları için 100 kW daha fazla enerji

İşletimsel veri

herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Gerekli giriş gazı SO₂ seviyelerine ulaşıldığında tek kontak tesislerinde uygulanabilir.

Finansman

H₂SO₄ tesislerinin yenilenmesine ilişkin masraflar için bkz. Tablo 14.1.

Uygulama için itici güç

SO₂ salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Rhodia: 2 plants in Europe, UMICORE, Hoboken in 2004

4.4.6 Tuğla döşeli konvertörlerin yerleştirilmesi

Tanım

Tuğla döşeli konvertörler geçmişte yaygın olarak kullanılmaktaydı. Bu konvertörlerin özelliği konversiyon sürecinde açma/kapama işlemlerini kolaylaştıracak yüksek ısı kapasiteleridir. Olumsuz yönü ise eski tuğla kemerlerin gözenekli olup proses gazının orta absorberden geçmesidir. Bunun sonucunda düşük konversiyon oranları ortaya çıkmaktadır. Gözenekli tuğla kemerleri tamir etmek ekonomik açıdan verimli olmadığı için yeni ve modern konvertörlerle değiştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Artan konversiyon oranları

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Tuğla döşeli konvertörlerde uygulanabilir. Tuğla döşeli konvertörlerin üretimi 1980 sonrasında durdurulmuştur. Bu yüzden mevcut tuğla döşeli konvertörlerin yaşı 25'ten fazladır. Tuğla döşeli konvertörlerin değiştirilmesinin yanı sıra, diğer malzemelerin de değiştirilmesi gerekmektedir. Bu işlem sırasında kar değerlendirilmesi de yapılmalıdır.

Finansman

Konvertörlerin değiştirilmesi için yüklü miktarda yatırım yapılması gerekmektedir ancak bunun sonucunda performans artışı bu yatırımı telafi edecektir.

Uygulama için itici güç

Tuğla döşeli sistemlerin performan düşüklüğü, SO₂ salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 68, Outokumpu, 2006]

4.4.7 Giriş gazının O₂/SO₂ oranının artırılması

Tanım

Termodinamik denge dönüştürmeyi sınırlar bu yüzden artık SO₂ seviyelerini etkiler. Bu denge daha çok giriş gazının oksijen ve sülfür dioksit içeriğine ve O₂/SO₂ oranına bağlıdır. Modern sülfür yakma tesisleri %11.8 v/v SO₂ besleme gazı ve %8.9 v/v O₂ artık gazla çalışır ve sonuç olarak 0.75O₂/SO₂ oranı ortaya çıkar. Bu da üretilen her ton H₂SO₄ için 2 kg 'ın altında SO₂(%99.7 oranında konversiyon oranına denktir).

Tesisler O₂/SO₂ oranına ulaşabilmek için oksijenle zenginleştirilmiş hava ya da seyreltici hava kullanarak dayanıklı SO₂ gazları temin eder.

Elde edilen çevresel faydalar

SO₂ salınımları azaltılabilir. Örnek tesis salınımları yaklaşık %30 oranında azaltmıştır.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Daha az enerji verimi
- ☐ Oksijen ya da oksijenle zenginleştirilmiş havanın kullanılması

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu tedbir gerçek üretimin, üretim kapasitesinden az olduğu durumlarda mevcut sülfürik asit tesislerinde uygulanabilir. Yeni tesislerde tesisin büyük oranda ölçümlendirilmesi göz önünde bulundurulmalıdır.

Finansman

Tablo 4.14'de giriş gazının artan O₂/SO₂ oranı için masraf hesaplamaları yer alır.

Uygulama için itici güç

SO₂ salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 67, Daum, 2000], Donauchemie GmbH

		EUR/year	
inlet gas of %10.5 v/v lik giriş gazında SO ₂ içeriğinde atık gaz hacmi (Nm ³ /hour)	36000		
%10.5 v/v lik giriş gazında SO ₂ içeriğinde SO ₂ atık gaz konsantrasyonu (mg/Nm ³)	1200		
the inlet gas of %9.5 v/vlik giriş gazında SO ₂ içeriğinde atık gaz hacmi(Nm ³ /hour)	40000		
content in the reaction gas of %9.5 v/v lik tepkime gazında SO ₂ içeriğinde SO ₂ atık gaz konsantrasyonu (mg/Nm ³)	700		
işletme süresi (saat/yıl)	8400		
SO ₂ salınımlarının azaltılması (kg/saat)	15		
Ekstra yatırım masrafları			
Ekstra enerji tüketimi/enerji kayıpları	-		
%9.5 v/ v lik SO ₂ konsantrasyonunda havalandırmanın ekstra enerji tüketimi (kWh/saat)	68	EUR 0.044/kWh	24900
concentration of% 9.5v/v lik SO ₂ konsantrasyonuna (ton/saat) bağlı olarak buhar üretimindeki kayıplar(40 bar)	1.1		
buhar üretimindeki kayıplara denk gelen elektrik enerjisi kaybı (9.5 % v/v SO ₂) (kWh/saat)	40	EUR 0.044/kWh	14650
geri kazanılmış sülfürik asit (kg/hour)	23	EUR 0.051/kg	-9950
hesaplanan yıllık ekstra masraf (EURO/yıl)			29600
SO ₂ salınımlarının azaltılmasına ilişkin özel masraflar (EURO/ton SO ₂)			232
H ₂ SO ₄ üretimine ilişkin özel ekstra masraflar (EURO/ton H ₂ SO ₄)			0.204
Basis: giriş konsantrasyonlarının 10.5 den 9.5'e v/v SO ₂ , 'ye düşürülmesi çift kontak tesisi, 145000 ton H ₂ SO ₄ /yıl; üretim verim kapasitesinden daha düşük. Atık gaz hacmi36000 den 40000 Nm ³ /saat'e çıkarılmıştır konversiyon oranları %99.6 dan 99.74'e çıkarılmıştır.			

Tablo 4.14: O₂/SO₂ oranının artırılmasına yönelik masraf hesaplamaları
[57, Austrian UBA, 2001]

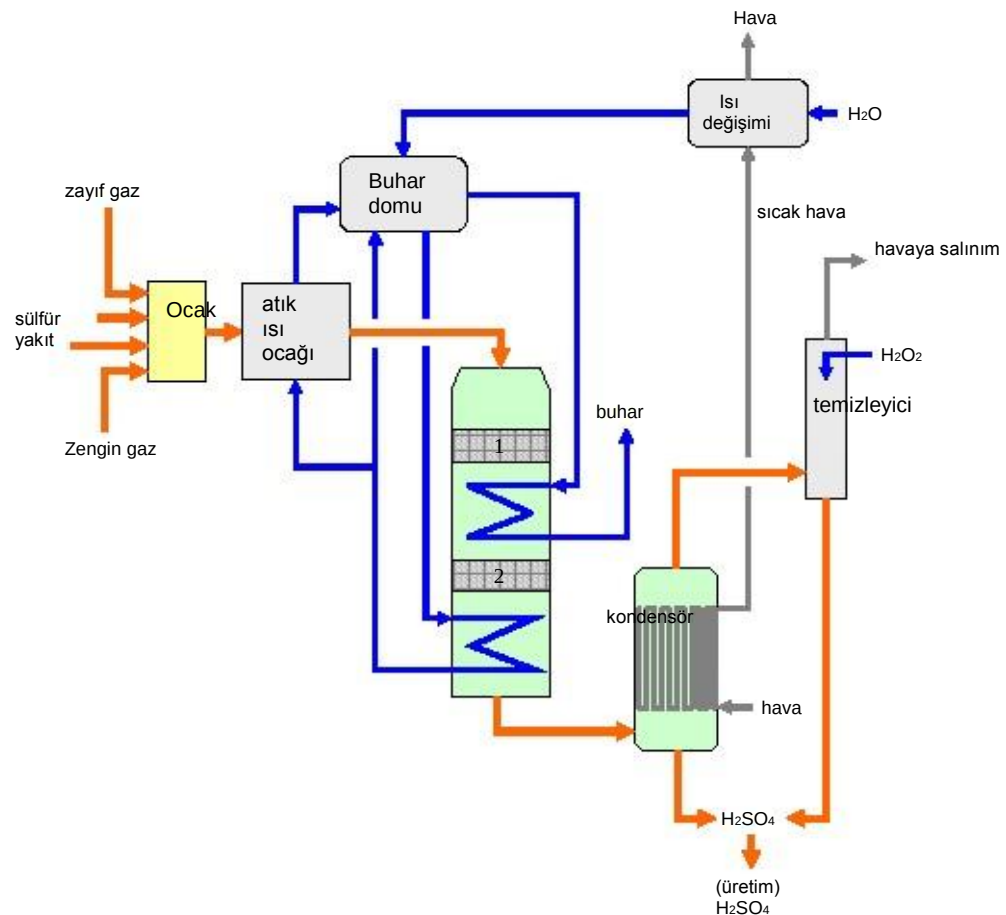
4.4.8 Islak katalizör işlemi

Tanım

Islak SO₂ gazları (H₂S gazlarının yakılmasıyla ya da H₂S gazlarının katalitik konversiyonuyla ortaya çıkan) ön kurutma yapılmadan doğrudan kontak kulesine girer.

Katalitik konversiyonda oluşturulan SO_3 bu gazların nemleriyle tepkimeye girer ve böylece sülfürik asit oluşur. Sülfürik asit kontak kulesinden sonra inşa edilen kondensörde yoğunlaştırılır. İşlemdeki değişkenler gelişmiş yoğunlaştırma ve konsantrite asidin üretilmesini sağlar .Örn:

- Concat işlemi düşük SO_2 içerikli gazlardan yüksek konsantrasyonlu H_2SO_4 üretmek için tasarlanmıştır. Oluşturulan H_2SO_4 iki aşamada yoğunlaştırılır, yüksek dereceli venturi kondensör (%93 H_2SO_4 elde edilir) ve kondensör kulesi (%70 – 80 H_2SO_4 elde edilir).
- Topsøe WSA işlemi H_2SO_4 buğusunun oluşumunu azaltmak için tasarlanmıştır. SO_2 , SO_3 'e dönüştürüldükten sonra gazlar, düşen film evaporatöründe cam borularla yoğunlaştırılır. Buğu oluşumu ısı kontrolü ile önlenir.



Resim 4.14: ıslak katalizör işlemi örneği
Lenzing AG genişleme sonrası
[63, Laursen, 2005]

Elde edilen çevresel faydalar

Tablo 4.15’de ıslak katalizör işleminin uygulanmasına ilişkin örnekler yer almaktadır.

- ☐ ıslak SO₂ gazlarının dönüşümünü sağlar.
- ☐ Concat işleminden kaynaklanan salınımlar: <200 ppm SO₂ ve <70 mg/Nm³ SO₃
- ☐ Topsøe WSA işlemi: %99.3 konversiyon oranları

Tesis	SO ₂ kaynağı	giriş SO ₂	Konversiyon oranı	Salınım seviyesi
		% v/v	%	mg/m ³
Lenzing AG, genişlemeden sonra	Viskoz üretiminden zayıf ve Zengin gazlar+sülfür	5.9	98.8 99.9 ^x	170 ^x
PT Güney Pasifik Viscose, Endonezya				
Irving Oil Ltd., Kanada	Kloz tesisinden artık gaz	1	98.1	341
Molymex SA, Meksika	Molibden kavurma	3.0 – 4.1	98.7 – 99.0	1100 – 1170
Sokolovska Uhelna, Çek Cumhuriyeti	Rectisol Process	1.58	97.9	944
^x H ₂ O ₂ temizleme dahil				

Tablo 4.15: Islak katalizör işlemlerinin uygulanmasına yönelik örnekler. [63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004]

Çapraz medya etkileri

H₂SO₄ buğusunun oluşması ve oluşan buğunun salınımı ihtimali.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Islak SO₂ gazlarına uygulanabilir. The potential for the formation of H₂SO₄ buğusunun oluşması ESP, WESP ya da temizleme işlemleriyle artık gaz iyileştirme işlemini gerektirir.[57, Austrian UBA, 2001].

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004], Glanzstoff Austria, Arzberg power station, KMG Krefeld, Bayer Krefeld, bkz. Tablo 4.15.

4.4.9 Kombine ıslak/kuru katalizör işlemi

Tanım

Kombine ıslak/kuru katalizör işlemi çift kontak/çift absorpsiyon işlemidir ve özellikle H_2S içeren gazların işlenmesinde kullanılır. Eğer H_2S içeriği düşükse, H_2S gazları sülfürle birlikte yakılır. Isı derecesini yaklaşık $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürdükten sonra, ıslak yakma gazları kontak kulesine gönderilir. katalitik reaksiyonla oluşan SO_3 Gazların nemleriyle tepkimeye girer ve sülfürik asit oluşur. Sülfürik asit ikinci ya da üçüncü katalizör yatağından sonra kurulan absorberde yoğunlaştırılır. Kalan SO_2 , kuru kontak işlemine göre daha sonra gelen katalizör yataklarında dönüştürülür.

Kombine ıslak/kuru işlemde normal çift kontak tesisinde bulunan katalizör maddelerinin aynı şekilde kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ ıslak SO_2 gazlarının dönüşümünün sağlanması
- ☐ %99.8'e varan SO_2 konversiyon oranları
- ☐ 30 mg/Nm^3 SO_3 salınımları

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

uygulanabilirlik

Düşük H_2S içeriğiyle ıslak SO_2 gazlara uygulanabilir

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır

Uygulama için itici güç

Atık gazlardan sülfür geri kazanımı

Jaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001], Lenzing AG

4.4.10 SCR ve ıslak katalizör kombinasyonu

Tanım

Bunun gibi işlemler SNOX™ işlemleri ve Desonox işlemi olarak adlandırılır.

Partiküllerin kumaş bir filtreyle ya da elektrostatik bir ayırıcıyla giderilmesinin ardından duman gazı ısı değiştiricide ısıtılır. Katalitik DeNO_x sistemde, duman gazındaki nitrojen oksitler seçmeli olarak amonyakla indirgenir ve nitrojen elde edilir. SO₂ konvertöründe, SO₂, kondansörde yoğunlaştırılmış sülfürik asit olarak geri kazanılan SO₃de katalitik olarak oksitlenir. Kondansörde önceden ısıtılan çevre havası kazan için yakma havası olarak kullanılabilir. Kombine SCR/ıslak katalizör tesisi otomatikleştirilebilir ve insan gücüne gerek duyulmayacak şekilde enerji tesisinin ana kontrol merkezinden yönetilebilir. Katı ve ya sıvı maddeler için hiçbir engel bulunmamakla birlikte kazandaki değişikliklere hızlı bir şekilde tepki verilmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ SO₂ den kaynaklanan H₂SO₄ nin artık gazlarda doğrudan üretiminin sağlanması
- ☐ Artık gazlardan geri kazanılan %95 oranında sülfür içeriği

Çapraz medya etkileri

NH₃ tüketimi.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yüksek hacimli akış kapasitesine sahip düşük SO₂ içerikli gazlarda uygulanabilir. Genellikle sülfür içeren yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan artık gazlarda uygulanır. Bu işlem yeni ya da yenilenmiş tesislerde uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Daha düşük SO₂ salınımları. H₂SO₄ yan ürünlerinin satışından elde edilecek maliyet karları

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 66, Haldor Topsoe, 2000]

4.4.11 Ham gaz arındırma

Tanım

Demirsiz metal üretimi için bkz. [61, European Commission, 2003].

Pirit kavurmadan, demirsiz metal üretiminden ve harcanan asitlerin termal çözünmesinden elde edilen ham gazlar çeşitli kirleticiler içerebilir. Bu kirleticiler, katalizörün performansı ve ömrü üzerinde negatif etkileri kırmak ve H_2SO_4

ürününün kirlenmesini engellemek amacıyla H_2SO_4 üretimi öncesi ortadan kaldırılır.

Tablo 4.16’da ilgili kirleticiler ve kaynakları hakkında bilgilere yer verilmiştir.

Kirleticiler	Kaynak
Toz	Cevherlerin kavrulması, eritilmesi ve arındırılması
As, Se, Cd and Hg’nin uçucu bileşenleri	Metal cevherlerin kavrulması
Uçucu metal oksitlerin ve klorürlerin buharı	
HCl, HF, CO ve VOCs gibi gazlı maddeler	Harcanan asitlerin çözünmesi, indirgeyici koşullarda demirsiz metal işlemede piritlerin kavrulması
dioksin/furan x	

Tablo 4.16: ham gazlardaki kirleticilere genel bakış
[57, Austrian UBA, 2001], x [58, TAK-S, 2003]

Ham gazlardan kirleticilerin ayrılması için uygulanan teknikler:

- ☐ Kuru kalın ince ve kalın parçacık (siklon, sıcak gaz ESP)
- ☐ Islak temizleme (venturi)
- ☐ Soğutma/kurutma
- ☐ Reaktif F adsorpsiyonu (terichli)
- ☐ WESP.

Ham gazlar 320 – 400 °C’ye kadar soğutulur ve tozun yaklaşık %85 – 90’ı siklon aracılığıyla giderilir. Ardından toz 20 – 200mg/Nm₃ seviyesine kadar ESP yardımıyla ortadan kaldırılır. Duruma bağlı olarak geri kazanılan toz geri dönüştürülür ya da thliye edilir. Sulu temizleme ise HCl ve HF’yi ortadan kaldırmak için %50 oranında H_2SO_4 uygulanarak gerçekleştirilir ve bu temizlemenin diğer amacı da Se ve As’nin uçucu bileşimlerinin yoğunlaştırılmasıdır. Durulmuş katılar ise temizleme sıvısından ayrılır ve temizleme sıvısı sürekli olarak değiştirilir. Harcanan temizleme sıvısı sıyrılır (SO_2 giderme), nötrleştirilir ve tahliye edilir ya da geri dönüştürülür.

Soğutma/kurutma işleminin ardından potansiyel florid yüklemeleri silis yataklarında reaktif adsorbsiyon aracılığıyla ortadan kaldırılır.

Son olarak, toz seviyelerini <1 mg/Nm₃’e kadar indirmek için iki aşamalı WESP uygulanır.

Kontakt işleminde CO, CO₂’ye oksidize edilir. Geriye kalan kirleticiler, H_2SO_4 Üretiminde absorbe edilir ya da artık baca gazıyla salınır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Katalizör performansına ve ömrüne yönelik olumsuz etkilerin asgari düzeye indirilmesi
- ☐ Daha düşük salınım seviyeleri

Çapraz medya etkileri

Ek kimyasallar ve enerji tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Metalurjik işlemler ve harcanan gazların çözünmesi sonucunda ortaya çıkan ham gazlar için uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır

Uygulama için itici güç

H₂SO₄ işlemleri için arındırma mecburiyeti.

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

4.4.12 Katalizör faaliyet kaybının önlenmesi

Tanım

Katalizörler çalışır durumda iken aşınır. Yüksek dereceler (aktif bileşenlerin yok olması) ve kirle tıkanma sebebiyle çabuk yıpranmaya meyillidir. Bazı katalizörler sülfür, fuel oil, su ya da sülfürik asit nedeniyle aşınmaya uğrar. Birçok metalurjik tesiste katalizörler floridler aracılığıyla silika taşıyıcıları tarafından “zehirlenebilir” ya da klorid atağı yüzünden vanadyumun buharlaşması sebebiyle eskime tehlikesiyle karşı karşıya kalabilir.

Bu sebeple düzenli bir şekilde gözlem, inceleme ve değiştirme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Özellikle artık tozu ve kirleri gazdan ayıran ve “ sinek yakalayan bitkiye” benzetilen katalizörün bulunduğu birinci yatakta bu işlemler gerçekleştirilmelidir. Uygun tasarımlardaki elektrostatik buğu ayırıcılarla gerçekleştirilen gaz temizleme metalurjik tesislerde bu etkiyi kıracaktır. Sülfür yakma da hava filtreleme (iki aşamalı) ve sülfür filtreleme gibi işlemlerle inceleme süresini uzatmaya yardımcı olur. (ek parlatma filtresi kullanılarak)

Elde edilen çevresel faydalar

Katalizör faaliyetindeki kayıplar, SO₂ konversiyonunu ve SO₂ salınımını olumsuz etkiler .

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik.

Genel olarak uygulanabilir.

Katalizörlerin değiştirilmesine/gözden geçirilmesine sebep olan faktörler artan basınç düşüşü ve kazanların incelenmesidir. Katalizör değişimi/incelenmesi tesisin faaliyetinin durdurulmasını gerektirdiği için metalurjik tesislerde işlem maliyeti oldukça yüksektir. [75, MECS, 2006].

[17, 2nd TWG meeting, 2004]’ye göre katalizör değişimi:

İlk yatak:	2 – 3 yıl sonra
Diğer yataklar:	yaklaşık 10 yıl sonra.

Katalizörler (ilk yatak) 1-3 yıl içerisinde gözden geçirilmelidir ancak genellikle 4 yıl sonra gözden geçirilir. [68, Outokumpu, 2006].

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

SO₂ salınımlarını en aza indirmek için uygulanacak entegre önlemler.

Kaynakça ve örnek tesisler

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 67, Daum, 2000]

4.4.13 Isı değıştiricinin verimliğinin korunması

Tanım

Isı değıştiricilerin verimi kirlilik birikimi ve aşınma sebebiyle yıllar geçtikçe azalır., ısınnın konvertörden verimli bir şekilde ayrılması ve yüksek düzeyde katalizör verimliliği sağlamak için İç ve dış ısı değıştiricilerin bakımının yapılması gerekmektedir. Isı değıştiricilerin temizlenmemesi durumda değıştirilmesi gerekmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Katalizör verimliliği

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik.

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

SO₂ salınımlarının en aza indirilmesine yönelik entegre önlemler.

Kaynakça ve örnek tesisler

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

4.4.14 SO₂ seviyelerinin gözden geçirilmesi

Tanım

SO₂ konversiyon oranlarının belirlenmesi konvertör girişlerindeki ve son absorpsiyon aşamasındaki SO₂ seviyelerinin gözden geçirilmesini gerektirmektedir. (artık gaz kullanılmamışsa SO₂ salınım seviyelerine denk gelir.) Artık gaz kullanılmışsa (temizleme) artık gaz iyileştirme sonrası SO₂ salınım seviyeleri de gözden geçirilir. Bu işlem aşağıda belirlenen aralıklarla uygulanır:

- ☐ Konversiyon oranlarının belirlenmesi: günlük
- ☐ SO₂ seviyelerinin gözden geçirilmesi: sürekli

Elde edilen çevresel faydalar

Konversiyon oranları ve salınım seviyeleri başlıca performans göstergeleridir.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Performans göstergelerinin gözden geçirilmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

4.4.15 Enerji geri kazanımı ve ihracı

Tanım

Tablo 4.18’de tek kontak tesislerine kıyasla farklı tesis kurulumunu kapsayan çift kontak tesisleri için enerji göstergeleri yer almaktadır. Tablo 4.17, Tablo 4.19 ve Tablo 4.20 ‘de ise çift kontak işlemi için enerji dengeleri yer almaktadır.

4.17 ve Tablo 4.19’da yer alan örnekler giriş gazının(sülfür yakma) üretilmesinden kaynaklanan enerji gösterilmektedir, diğer örnekler soğutulmuş giriş gazı içindir.

Başlangıç malzemelerinin dahil edilmesi sülfürik asit üretimi için gerekli enerjinin tedarik edilmesini sağlar. Çift kontak işleminin en önemli kısmı, %4 – 4.5 v/v oranında minimum giriş SO₂ konsantrasyonu ile modern tesislerde uygulanan ototermal işlemlerdir. Sülfür yakma işlemine dayanan çift kontak tesisinden çıkan proses atık ısısının %67’si kontak işleminin reaksiyon ısısından geri kazanılır ve yakıcı gazların yüksek basınç buharı olarak geri kazandırılır. Asit soğutmadan çıkan atık ısı toplam proses atık ısısının %30-40’ını oluşturur. Kurutma işlemleri için asit soğutma işlemlerinden çıkan ya da özel ısı geri kazanım sistemiyle düşük basınç buharının üretiminden elde edilen atık ısının kullanılmasıyla %85-90 oranında termal verimlilik sağlanır.

Modern tek kontak tesisleri için en azından >%2 v/v lik SO₂ giriş konsantrasyonunun ototermal olarak işlenmesi gerekmektedir. [59, Outokumpu, 2005].

Gaz temizleme işlemi gerekliyse (metalurjik gazsız) soğuk gazlar kontak kulesinden atık ısının kullanılmasıyla katalizörün reaksiyon ısı derecesine ulaşıncaya kadar yeniden ısıtılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Modern çift kontak tesisi (sülfür yakma) yaklaşık 6 GJ/ ton H₂SO₄ ihraç edebilir.
- ☐ ZnS kavurma: ton abışan ham maddede 0.6 – 1 ton HP buharı (40 bar/400 °C) üretimi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

- ☐ Elektrik enerjisi girdisi: 35 – 50 kWh/ton H₂SO₄
- ☐ Hava çıkışıyla pirit kavurma :13 GJ/ton pyrite.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Geri kazanılabilir enerji ve ihraç fırsatları bireysel durumlara bağlıdır. (başta SO₂ kaynağı ve işlemi) Enerji tüketicisi yoksa geri kazanılan enerji kısmen elektrik enerjisine dönüştürülebilir.

Asit soğutmadan kaynaklanan geri kazanılmış ısı için üç uygulama bulunmaktadır: [59, Outokumpu, 2005]:

- ☐ Sıcak suyun kentsel/yerel tedarik sistemlerine dağıtılması
- ☐ Fosforik asit konsantrasyonu
- ☐ Sıcak suyun filtre yıkama, deniz suyu arıtma gibi sanayi kuruluşları yararına dağıtılması

Finansman

Maliyet karı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Tessengerlo, Ham

Enerji girdisi	Geri kazanım ve kayıplar			
	Madde	Özellik	Geri dönüştürülebilir	GJ/ton %100 H ₂ SO ₄
Sülfür 97 %	Sülfür yakma ve atık ısı kazanı 37 %		HP buharı olarak	3.1 – 3.4
	Katalizör yatağı ve proses Gazı soğutma 30 %		67 %	
	Asit soğutma (orta absorber Son absorber,gaz kurutucu) 31 %	85 – 120 °C	Kurutma İşlemleri için, LP buharı olarak 31 %	2.1 – 2.4
	Atık gaz (kayıp) 1.5 %		-	
	Ürün asit (kayıp) 0.5 %		-	
Elektrik gücü (sıkıştırma) 3%				
Temel: sülfür yakma 1000 ton/gün %100 H ₂ SO ₄ , %11 v/v SO ₂ girişi				

Tablo 4.17: sülfür yakmaya dayanan çift kontak işlemi için enerji dengesi [57, Austrian UBA, 2001]

Katalizör yataklarının sayısı Ve giriş SO ₂ seviyesi	Enerji girişi/çıkışı				
	2+2 / 11 %	2+2 / 11 % + LP buharı	3+2 / 11 %	2+2 / 5 %	4 / 5% (tek kontak)
İşlem basamağı	GJ/ton H ₂ SO ₄				
Giriş gazı ısıtma	+ 0.992	+ 0.992	+ 0.992	+ 2.119	+ 2.119
1.yatağın soğutulması	- 0.471	- 0.471	- 0.471	- 0.704	- 0.704
2. yatağın soğutulması	- 1.018	- 1.018	- 0.278	- 1.766	- 0.199
Orta absorpsiyon	- 1.190	- 0.673	- 1.380	- 1.609	Orta orta absorpsiyon olmadan
Orta absorpsiyon sonrası tekrar ısıtma	+ 0.847	+ 0.610	+ 0.815	+ 1.959	
3. yatağın soğutulması	- 0.195	- 0.195	- 0.888	- 0.061	- 0.046
4.yatağın soğutulması	- 0.629	- 0.629	- 0.066	- 1.413	- 1.574
5. yatağın soğutulması	5. yatak olmadan	5. yatak olmadan	- 0.589	5.yatak olmadan	5. yatak olmadan
Son absorpsiyon	- 0.635	- 0.901	- 0.452	- 0.777	- 0.777
H ₂ SO ₄ ürününün 25 °C'ye kadar soğutulması	- 0.096	- 0.096	- 0.096	- 0.096	- 0.096
HP ve LP buharının olası ihraci	- 0.475	- 1.384	- 0.486	İthal: 0.133	- 0.404
Su veya hava soğutmadan kaynaklanan kayıp	- 1.921	- 0.997	- 1.928	- 2.482	- 0.873
(+) ısı değişimiyle ısı girişi	(-)HP buhar üretimi için geri kazanılabilen ısı		(-)LP üretimi için geri kazanılabilen ısı 180 °C		(-) su/hava soğutma kayıpları

Tablo 14.18: tek kontak tesisleriyle kıyaslandığında farklı tesisi kurulumlarıyla çift kontak tesislerinin enerji göstergeleri [58, TAK-S, 2003]

Enerji girdisi	Geri kazanım ve kayıplar			
	Madde	Özellik	Geri kazanılabilir	GJ/ton% 100 H ₂ SO ₄
Sülfür 98 – 98.7 %	Sülfür yakma ve atık ısı kazanı 34 – 37 %		HP buharı olarak 30 bar 57 – 62 %	
	Kataizör yatağı proses Gazı soğutma 24 %			
	Asit soğutma (orta absorber) 21 – 24 %	<120 °C		
	Asit soğutma (son absorber) 7–9%	<85 °C		
	Atık gaz (kayıp) 3%	75 °C	-	
	Ürün asit (kayıp) 1.6 %	75 °C	- -	
Elektrik gücü (sıkıştırma) 1.3 – 2 %				
	Diğer kayıplar 2–3%			
Temel: sülfür yakma, 500 tonn/gün SO ₃ , 10.5 % v/v SO ₂ giriş				

Tablo 4.19: sülfür yakma kaynaklı çift kontak işlemi için enerji dengesi [58, TAK-S, 2003]

Enerji girdisi		Geri kazanma ve kayıplar			
		Madde	Özellik	Geri kazanılabilir	GJ/ton %100 H ₂ SO ₄
kavurmadan elde edilen gaz 94 %		Asit soğutma (orta absorber, Son absorber, gaz kurutucu) 92 %	120 – 180 °C	Kurutma İşlemleri için LP buhar olarak 92 %	yaklaşık 2.4 x
		Atık gaz (kayıp) 5%			
		Ürün asit (kayıp) 1%			
		diğer (kayıp) 2%			
Elektrik gücü (sıkıştırma) 6%					
Temel: arındırma sonrası tekrar ısıtma ile metalurjik artık gazlar 1000 ton/gün %100 H ₂ SO ₄ , %8.5 v/v SO ₂ giriş					
x hesaplama 100 GJ/h ve 1000 tonH ₂ SO ₄ (günlük) üzerinden yapılmıştır					

Tablo 4.20:metalurjik işleme dayanan çift kontak işleminin enerji [57, Austrian UBA, 2001]

4.4.16 SO₃ salınımlarının azaltılması ve en aza indirme

Tanım

SO₃ ya da H₂SO₄ buğu salınımları tamamlanmamış absorpsiyondan(kuru kontak işlemi) ve tamamlanmamış yoğunlaştırmadan(ıslak kontak işlemi) kaynaklanır. Bu salınımlar düzenli inceleme ve aşağıda yer alan parametrelerin kontrol edilmesiyle azaltılabilir:

- ☐ SO₂ gaz üretimi işinin sürdürülmesi, SO₂ seviye değişikliklerinin en aza indirilmesi
- ☐ Kirletici oranı düşük içerikli sülfürün kullanılması (sülfür yakmada)
- ☐ Kuru kontak işleminde giriş gazının ve yakma havasının kurutulması
- ☐ Daha geniş yoğunlaştırma alanının kullanılması (ıslak katalizör işlemi)
- ☐ Asit dağılımının en uygun düzeye getirilmesi
- ☐ Yüksek verimlilik kapasitesine sahip mum filtreler ve sirküle eden miktarların kontrolü
- ☐ Absorber asidinin yoğunluğu ve ısı derecesi
- ☐ SO₃/H₂SO₄ buğusunun incelenmesi.
- ☐

Tablo 4.21:SO₃/H₂SO₄ salınımlarının indirgenmesi için seçenekler.

	Elde edilen salınım seviyeleri		Yatırım masrafları	Açıklama
	mg/Nm ³ H ₂ SO ₄	kg SO ₃ /ton H ₂ SO ₄		
yüksek performanslı mum filtreler	<50	<0.14	1500000	
sulu temizleme				
tel filtre	<100	<0.07	500000	
ESP	<20	<0.03	3000000	
WESP	saptanamamıştır			Özellikle ıslak Katalizör işleminde H ₂ SO ₄ nin geri kazanımı

Tablo 4.21:SO₃/H₂SO₄ geri kazanımı/azaltımı ile ilgili tekniklere genel bakış

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ SO₃ ya da H₂SO₄ buğularının daha az salınımı.

Çapraz medya etkileri

Sulu temizleme ile enerji ve kimyasal tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Bkz. Tablo 4.21.

Uygulama için itici güç

Daha düşük SO₃ salınım seviyeleri.

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

4.4.17 NO_x salınımlarının azaltılması

Tanım

NO_x oluşumu aşağıdaki durumlarda göz önünde bulundurulmalıdır:

- ☐ Sülfür içeren gazların ya da sülfürün yüksek derecelerde yakılması
- ☐ Harcanan asitlerin çözünmesi
- ☐ Sülfür cevherlerinin ve piritlerin kavrulması

düşük NO_x ocakları kullanılarak NO_x seviyeleri düşürülebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Sülfür yakma için, 20 mg/Nm³ NO_x seviyesi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Daha düşük NO_x salınımları ve üretim kalitesi.

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.18 Atık suların iyileştirilmesi

Tanım

Atık su akışı; metalurjik artık gazların , pirit yakma gazlarının ve harcanan asitlerin üretiminden kaynaklanan gazların temizlenmesinden ve sulu temizlemeden kaynaklanır.

Atık sular çöktürme/filtreleme/durultma yöntemiyle iyileştirilir. Atık sular tahliye edilmeden önce nötrleştirilmelidir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Daha düşük atık su salınım seviyeleri

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilg bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Daha düşük atık su salınım seviyeleri

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

4.4.19 NH₃ ile rtık gaz temizleme

Tanım

SO₂ is NH₃ sulu çözeltisiyle temizlenir ve (NH₄)₂SO₃/SO₄'e dönüştürülür.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ SO₂ salınımları >%88 'e kadar düşürülür
- ☐ 150 mg/Nm₃'lük salınım seviyeleri
- ☐ beneficial effects on emissions of SO₃/H₂SO₄ buğu salınımları üzerindeki olumlu etkiler düşünülmelidir.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Kimyasallar ve enerji tüketimi
- ☐ Yan ürün olarak NH₄SO₃/SO₄ nin üretilmesi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yan ürünün tesiste tekrar kullanılabildiği durumlarda genel olarak uygulanabilir,

Finansman

Yatırım masraflarının 6000000Euro olması beklenmektedir. [58, TAK-S, 2003].

Uygulama için itici güç

Salınımların azaltılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], DSM, Geleen

4.4.20 ZnO ile artık gaz temizleme

Tanım

SO₂, ZnO sulu çözeltisiyle temizlenir ve ZnSO₄ ye dönüştürülür.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ 600 mg/Nm³lık ulaşılabilir salınım seviyeleri
- ☐ SO₃/H₂SO₄ buhar salınımlarının olumlu etkileri

Çapraz medya etkileri

- ☐ Kimyasal ve enerji tüketimi
- ☐ ZnSO₄ 'nin yan ürün olarak üretilmesi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yan ürünlerin tesiste kullanılabildiği ya da satılabildiği sürece uygulanabilir.

Finansman

50000 m³/saat için 2002 yılında 2000000 Euro yatırım.

Uygulama için itici güç

Salınımların azaltılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[75, MECS, 2006], UMICORE, Balen

4.4.21 Artık gaz iyileştirme: Sülfazid işlemi

Tanım

Sülfazi dişleminde,artık gaz buharla nemlendirilir ve aktif karbonla çevrili reaktöre doğru ilerler. SO_2 , SO_3 ve H_2SO_4 adsorbe edilir ve SO_2 , O_2 tarafından SO_3 'e oksitlenir. Aktif karbonun suyla yeniden üretilmesi sonucunda% 20 – 25 H_2SO_4 elde edilir, bu miktar da sülfirik asit tesisinde geri dönüştürülebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ SO_2 salınımlarının >%90 oranında azalması
- ☐ $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ buhar salınımlarının olumlu etkilerinin hesaplanması

Çapraz medya etkileri

Aktif karbon ve enerji tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Yatırım masrafları 5500000 Euroolarak hesaplanmıştır.

Uygulama için itici güç

Salınımların azaltılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Kerr McGee, Krefeld (as tail gas treatment for a power plant)

4.4.22 H₂O₂ ile artık gaz temizleme

Tanım

SO₂, H₂O₂ ve H₂SO₅ ile oksitleme aracılığıyla SO₃e dönüştürülür. Konversiyon oranı %99'dan fazladır. Ancak tekkontak işleminin kullanılması yerine H₂O₂ işlemlerinin uygulanması ham madde masrafları açısından ekonomik değildir. SO₂'nin artık gazlardan geri kazandırılması için H₂O₂ ya da elektro kimyasal yollarla üretilen H₂SO₅ temizleyici olarak kullanılır. Temizleme işlemi sonucunda H₂SO₄ tesisinin absorpsiyon aşamasında geri dönüştürülen H₂SO₄ elde edilir. Bu yüzden bahsedilen artık gaz iyileştirme işlemi sonucunda ek atık buharı ya da yan ürünler ortaya çıkmaz.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ SO₂ giderme verimliliği of %98 [57, Austrian UBA, 2001]
- ☐ Elde edilebilir salınım seviyesi: 60 mg/Nm₃ [59, Outokumpu, 2005].

Tablo 4.22 'de örnek tesisler, uygulanan konversiyon türü ve elde edilen SO₂ seviyeleri gösterilmiştir

Örnek tesis	Konversiyon türü	SO ₂ seviyesi mg/Nm ₃		
		Artık gaz	Salınım	verimlilik
Degussa, Wesseling	Çift kontak	1100	8	%99
Lenzing AG	Islak katalizör işlemi	2000	170	%91.5
Kemira Kemi, Helsingborg	Çift kontak (5.katalizör Yatağıyla)	250	30	%88
Newmont Gold, ABD	Çift kontak			
CPM, Brezilya	Çift kontak			

Tablo 4.22: H₂O₂ ile temizleme sonucunda elde edilen SO₂ seviyeleri

Çapraz medya etkileri

Kimyasal ve enerji tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

[58, TAK-S, 2003]'in hesaplamalarına göre tek kontak tesisinin son absorberinden sonra H₂O₂ temizleyicilerin uygulanmasına ilişkin yıllık ek masraflar: (temel: 1000 ton H₂SO₄/gün günde 10 ton SO₂ giderme):

Toplam tutar: EUR 1965000.

Bu tutar personeli, aşınmayı, bakımı, elektrik gücünü ve ham maddeleri kapsar.

Uygulama için itici güç

Daha düşük SO₂ salınım seviyeleri

Kaynakça ve örnek tesisler

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 62, EFMA, 2000, 63, Laursen, 2005], Röhm GmbH Wesseling, Kemira Kemi Helsingborg (5.yatakla kombinasyon halinde), Lenzing AG, Newmont Gold (USA), CPM (Brazil)

4.4.23 Hg 'nin proses gazlarından ayrılması

Tanım

Eritme işleminde ya da geri dönüştürme tesislerinde üretilen asit civa içerebilir. Cıvanın büyük bir bölümü SO₂ içeren proses gazıyla sülfürik asit tesisine geçer. Yıkama ve soğutma tesisinde yıkanmadığı takdirde sülfürik asit üretimi gerçekleşir. Cıvanın üretilen asitten ayrılmasının yanı sıra, proses gazlarından da ayrılır. (Bkz. Tablo 4.6)

Metot	Özel koşullar	İyileştirme sonrası Hg konsantrasyonu
Boliden-Norzink metodu	Hg ₂ içerikli çözeltiyle gaz temizleme+ Hg ₂ Cl ₂ 'nin oluşmasıyla	
(Kalomel)	<0.5 ppm, yıkama ve soğutma tesisinde ulaşılabilir Derecelere bağlı olarak	
Outokumpu metodu	Sıcak (yıkış. 190 °C)sülfürik asitle(yıkış %90), gaz yıkama, Hg ₂ SO ₄ 'nin oluşmasıyla	<0.5 ppm
DOWA metodu	PbS ile ıslatılmış peletler üzerinde absorpsiyon, HgS'nin oluşumuyla	<0.1 ppm
Sosyüm tiyosiyanat metodu	Tiyosiyanat çözeltiyle yıkama, HgS'nin oluşumuyla	Unknown
aktif karbon filtresi	HgO adsorpsiyonu	Unknown
selenyum filtresi	Selenyum katkılı artık maddeler zeolitlerde HgSe oluşumu	<0.1 ppm, öncelikle SO ₂ üretimi için

Tablo 4.23: Hg'nin proses gazlarından ayrılmasına genel bakış

Elde edilen çevresel faydalar

- Asit üretimiyle daha az Hg yayılması

Çapraz medya etkileri

Kimyasal ve enerji tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Ürün saflığı

Kaynakça ve örnek tesisler

[58, TAK-S, 2003]

4.5 Sülfürik asit için BAT

BAT, bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygular.

Depolama için BAT, [5, European Commission, 2005]'de yer alan BAT'ı uygular.

BAT, geri kazanılabilir enerjiyi kullanır: kojenerasyon sistemi, elektrik gücü, sıcak su (bkz. Bölüm 4.4.15).

BAT, Tablo 4.24'de yer alan konversiyon oranları ve salınım seviyelerine ulaşmak için aşağıda yer alan teknikleri uygular:

- ☐ çift kontak/çift absorpsiyon (bkz. bölüm 4.4.2)
- ☐ tek kontak/tek absorpsiyon (bkz. Bölüm 4.4.1)
- ☐ 5.katalizör yatağının eklenmesi (bkz. Bölüm 4.4.3)
- ☐ 4. ve 5. Yatakta sezyum destekli katalizörün kullanılması (bkz. Bölüm 4.4.4)
- ☐ Tek absorpsiyondan çift absorpsiyona geçiş (bkz.Bölüm 4.4.5)
- ☐ Islak yada kombine ıslak/kuru işlemler (bkz.Bölüm 4.4.8 ve 4.4.9)
- ☐ Özellikle 1.katalizör yatağı olmak üzere katalizörlerin düzenli olarak incelenmesi ve değiştirilmesi(bkz. bölüm 4.4.12)
- ☐ Tuğla döşeli konvertörlerin paslanmaz çelik konvertörlerle değiştirilmesi (bkz. Bölüm 4.4.6)
- ☐ Ham gaz temizleme işleminin geliştirilmesi (metalurjik işlemler) (bkz. Bölüm 4.4.12)
- ☐ İki aşamalı filtreleme ile hava filtreleme işleminin geliştirilmesi (sülfür yakma) (bkz. Bölüm 4.4.12)
- ☐ Parlatma filtresi yerleştirilerek sülfür filtreleme işlemini geliştirme (sülfür yakma) (bkz. Bölüm 4.4.12)
- ☐ Isı değiştirici verimliliğinin sağlanması (bkz. Bölüm 4.4.13)
- ☐ Yan ürünlerin tesiste geri dönüştürülebilmesi şartıyla artık gaz temizleme (bkz. Bölüm, 4.4.19, 4.4.20, 4.4.21 ve 4.4.22).
- ☐
- ☐

Konversiyon işlemi türü		Günlük ortalama	
		Konversiyon oranı ^x	SO ₂ mg/Nm ³ ^{xx}
sülfür yakma, çift kontak /çift absorpsiyon	Mevcut tesisler	%99.8 – 99.92	30 – 680
	Yeni tesisler	%99.9 – 99.92	30 – 340
Other çift kontak/çift absorpsiyon tesisi		%99.7 – 99.92	200 – 680
tek kontak/tek absorpsiyon			100 – 450
diğer			15 – 170
^x Bu dönüşüm oranları absorpsiyon kulesi dahil olmak üzere konversiyon ile ilişkilidir, artık gaz temizlemenin yarattığı etkiyi kapsamaz.			
^{xx} Bu seviyeler artık gaz temizlemenin yarattığı etkiyi kapsar.			

Tablo 4.24: BAT'a ilişkin konversiyon oranları ve SO₂ salınım seviyeleri

BAT, konversiyon oranlarının ve SO₂ salınım seviyesinin belirlenmesi için gerekli SO₂ seviyelerini sürekli olarak inceler.

BAT, Tablo 4.25'te yer alan salınım seviyelerine ulaşılması ve $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ buğu salınım seviyelerinin en aza indirilmesi için aşağıdaki tekniklerin bir bütün olarak uygulanması gerektiğini savunur: (bkz. Bölüm 4.4.16):

- ☐ Düşük kirletici içeriğine sahip sülfürün kullanılması (sülfür yakmada)
- ☐ Giriş gazının ve yakma havasının kurutulması (sadece kuru kontak işlemlerinde)
- ☐ Daha geniş yoğunlaştırma alanlarının kullanılması (yalnızca ıslak katalizör işlemlerinde)
- ☐ asit dağılımı ve sirkülesyon oranı
- ☐ absorpsiyonun ardından yüksek performanslı mum filtrelerin kullanılması
- ☐ absorber asidinin ısı derecesinin ve yoğunluğunun kontrol edilmesi
- ☐ ESP, WESP, ıslak temizleme gibi işlemlerde geri kazanma/azaltma tekniklerinin uygulanması

	H_2SO_4 olarak salınım seviyeleri
Tüm işlemler	10 – 35 mg/Nm ³
Yıllık ortalama	

Tablo 4.25:BAT'a ilişkin $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ salınım seviyeleri

BAT, NO_x salınımlarını asgari düzeye indirmeyi ya da azaltmayı amaçlamaktadır (bkz. Bölüm 4.4.17).

BAT, H_2SO_4 sıyırmayla ortaya çıkan üründen kaynaklanan artık gazların kontak işleminde geri kazandırılmasını amaçlar. (bkz. Tablo 4.6).

FOSFORİK ASİT

5.1 Genel Bilgi

[29, RIZA, 2000], iyi seviyedeki fosfatlar için, bkz. [155, European Commission, 2006].

Fosforik asit, H_3PO_4 , renksiz, kristal bileşenli ve suda kolayca çözünebilen bir maddedir. Fosforik asidin başlıca ürünü, ticari yoğunluğu %52-54 P_2O_5 dir. Fosforik asit, sülfürik asitten sonra hacim ve değer açısından en değerli mineral asittir.

Asit olarak kullanılmanın aksine, fosforik asit fosfat tuzların üretiminde kullanılır ve en çok bu alanda tüketilir. Piyasalar ise asidin saflık derecesine göre birbirinden ayrılmaktadır. Birinci uygulama gübre üretimi(%80) ve hayvan besini üretimi(%8)'dir. Dah saf olan fosforik asit özellikle sodyum, potasyum, kalsiyum ve amonyum tuzları gibi endüstriyel fosfatların üretimi ve metal zemin iyileştirme için kullanılır. Gıdada kullanılabilenler ise içeceklerin asitleştirilmesinde ve gıdada kullanılabilen fosfat tuzlarında kullanılır.

Dünya çapında fosforik asit üretim kapasitesi 2004 yılı hesaplamalarına göre 41600 kton'dur. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]. Batı Avrupa'da gübre tüketimi seksnelerde ve doksanlı yılların başında düşüşe geçmiştir. Ekonomik sebeplerden dolayı tesisler ham maddeye kolay ulaşılacak yerlerde(ya da fosfat madeni ya da sülfür/sülfürik asit kaynaklarına yakın bölgelerde) kurulmaktadır. Avrupa'da küçük çaplı fosforik asit üretimi yapan tesislerin büyük bir kısmı kapatılmıştır, bunun sonucunda da az sayıda ancak büyük üretim tesisleri kurulmuştur. 1980 ve 1992 yılları arasında Batı Avrupa'da tesis sayısı 60'tan 20 ye düşerken ortalama tesis hacmi yılda 80000 tondan 180000 ton P_2O_5 'ye çıkmıştır. Avrupa fosforik asit üretimi tesislerine genel bakış için bkz. Tablo 5.1.

Yer	Şirket	İşlem türü	Jips tahliye	Kapasite kton P_2O_5
Belçika	Nilefos	DH	İstifleme, parça satış	130
	Prayon SA	DHH	%20 istifleme, %80 satış	180
Çek Cumh.	Fosfa	Termal		50
Finlandiya	Kemira GrowHow	DH	İstifleme	300
Fransa	Grand Quevilly (closed)	DH	İstifleme	200
Yunanistan	PFI Ltd., Kavala	DH	İstifleme	70
	PFI Ltd., Thessaloniki	DH	İstifleme	110
Litvanya	AB Lifosa	HH	İstifleme	350
Hollanda	Hygro Agri Rotterdam (closed)	HDH-2	Deniz	160
	Kemira Agro Pernis (closed)	HDH-1	Deniz	225
	Thermphos	Termal		155
Polonya	Police S.A., Police	DH	İstifleme	400
	Fosfory N.F., Gdansk	DH	İstifleme	110
	Alwernia S.A.			
	Wizow S.A.	Termal		40
İspanya		HH	İstifleme	50
	Fertiberia S.A.	DH	İstifleme	420
	EMC Espana S.A.	DH	İstifleme	130

Tablo 5.1: Avrupa fosforik asit tesisleri
[154, TWG on LVIC-AAF]

5.2 Uygulanan işlemler ve teknikler

5.2.1 Genel bakış

Fosforik asidin üretiminde farklı ham maddelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen iki farklı işlem aşağıda yer almaktadır:

1. termal işlemlerde ham madde olarak fosfor kullanılır. Fosfor, elektriği de dayanıklı haznelerde fosfat kayadan, koktan ve siklondan üretilir. (bkz. Bölüm 5.4.15)
2. asitle çözünebilen fosfat minerallerinin kullanıldığı ıslak işlemler

Islak fosforik asit miktarı Avrupa Birliği'nde toplam fosforik asidin %95'ini oluşturur. Islak işlem asidinin bir kısmı, teknik maksatla ve gıda sayılabilen fosfattuzlarının üretilmesi amacıyla çözücü ekstrasyon işlemi uygulanarak saflaştırılır. Avrupa Birliği'nde fosforik asidin çözücü ekstrasyonla saflaştırma işlemi uygulanarak üretilmesinin sebebi enerji masraflarıdır bu sebeple termal işlemler tercih edilmemiştir.

5.2.2 Yaş işlem

Asitleştirme için kullanılacak aside (HNO₃, HCl yada H₂SO₄) bağlı olarak ıslak işlemlerde kullanılabilecek üç alt grup bulunmaktadır. H₂SO₄ ile yaş yakma (fosfat kaya) hacim açısından tercih edilir. H₂SO₄ ile yaş yakma için bkz.:

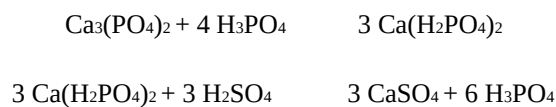
- ☐ Bölüm 5.4.1, “Dihidrat işlemi”
- ☐ Bölüm 5.4.2, “Hemihidrat işlemi”
- ☐ Bölüm 5.4.3, “Hemidrat yeniden kristalleştirme işlemi, tek aşamalı filtreleme”
- ☐ Bölüm 5.4.4, “Hemidrat yeniden kristalleştirme işlemi, çift aşamalı filtreleme”
- ☐ Bölüm 5.4.5, “Dihemihidrat işlemi, çift aşamalı filtreleme”.

HNO₃ kullanımıyla “Nitrofosfat döngüsü” için bkz. Bölüm 7.2.2.1.

Resim 5.'de yaş yakma işlemiyle H₃PO₄ üretimi hakkında bilgilere yer verilmiştir. Fosfat kayalarından elde edilen trikalsiyum fosfat H₃PO₄ üretmek ve çözünmeyen tuz kalsiyum fosfat elde etmek için konsantre H₂SO₄ ile tepkimeye girer.



Çözünmeyen kalsiyum sülfat H₃PO₄'den filtreyle ayrılır. Fosfat kaya ile H₂SO₄ tepkimesi kayanın zemininde oluşan kalsiyum sülfatın çözünmeyen tabakası tarafından engellenir. Bu engel sirküle eden H₃PO₄ ile fosfat kayanın temas etmesi yoluyla aşılır ve böylece mümkün olduğunca çok miktar çözünebilen monokalsiyum fosfata dönüştürülür. Bu işlemi, H₂SO₄ ile kalsiyum fosfat olarak çökme olayı takip eder.



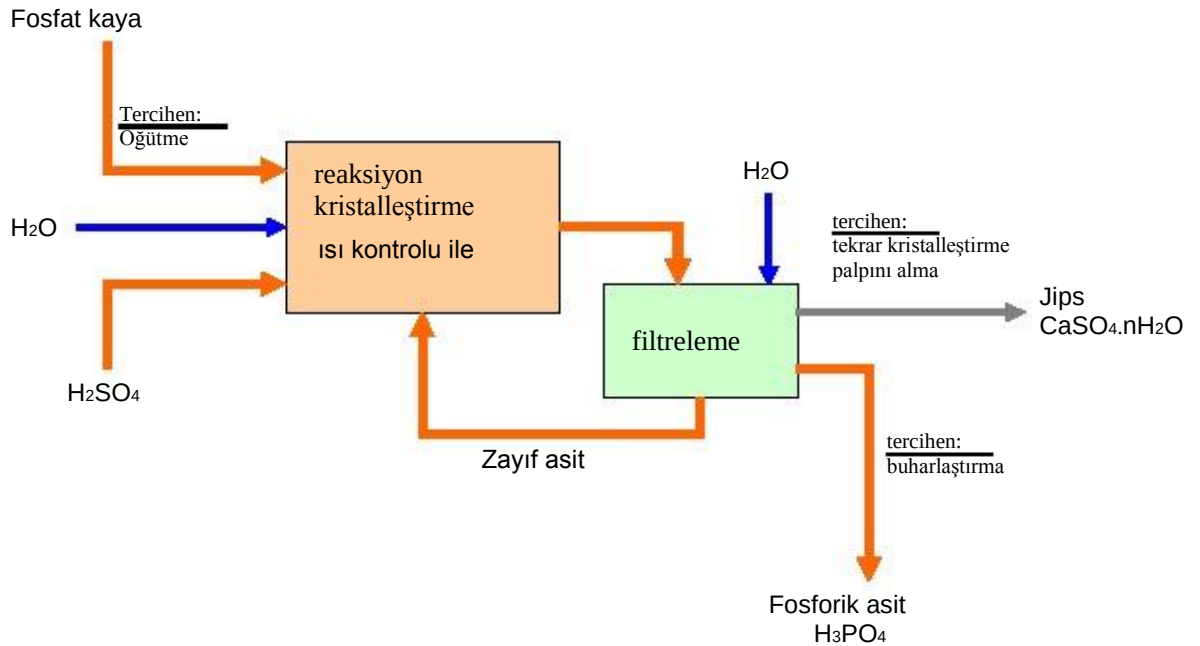
Kalsiyum sülfat, ısı derecesi koşullarına, P₂O₅ konsantrasyonuna ve bağımsız sülfat içeriğine bağlı olarak farklı birçok kristal formda bulunmaktadır.

İşletme koşulları genel olarak belirlenmektedir böylece kalsiyum sülfat dihidrat çökelme için di ya da hemihidrat formda(örn. %26 – 32P₂O₅ 70 – 80 °X 'de) çökelir.(hemhidrat çökelmede %40 – 52 P₂O₅ 90 – 110 °X 'de) Reaktör içeriklerinin sirkülasyonu gerekli karışıma yardımcı olur. Reaksiyon sistemi ayrı karıştırılmalı reaktörler serisinde oluşmaktadır. Çoklu tekne reaksiyon sistemi, malzeme masrafları ve yer konusu düşünülerek bazı işlemlerde tek tanklerle değiştirilir. Bu tek tanklerin bir kısmı ayrı reaktörler oluşturularak kompartımanlara ayrılabilir. Çamurun derecesi flash soğutucu ile kontrol altından tutulur. Bu işlem pompalamayı kolaylaştırarak çamurun gazlaştırmasına da yardımcı olur. Kim durumlarda hava sirkülasyon soğutucu kullanılarak ısı derecesi kontrol edilebilir.

Filtreleme aşaması fosforik asidi kalsiyum sülfattan ayırır. Üretilen her ton asitten(P₂O₅ ye denk) dört ya da beş ton jips elde edilir.En yaygın kullanılan filtreleme ekipmanları, devrilebilir tava, döner tabla ve bunker üstü kömür dağıtıcısıdır.(hareketli kuşak)

Filtre aracı devam eden işlemin çeşitli aşamaları için sırayla yerleştirilir. İlk aşamada ayırma işleminden sonra en az iki aşamalı yıkama işlemi gelmektedir.Bu yıkama, çözünebilen tüm P₂O₅ nin geri kazanılabilmesine yardımcı olur. Filtrelerin basınç ya da vakum destekli olmasıyla gerekli ayırma oranlarına ulaşmak mümkündür. Uygulamada vakum kullanılır. Yıkama işleminin sonunda kalan sıvı filtre çamurundan alınır. Sonrasında çamur tahliye edilir ve filtrenin körlenmesini engellemek için kumaş yıkanır. Çamurun tahliye edilmesi sırasında vakum serbest bırakılır. Bu noktada katı maddelerin çıkarılması için ters yönde havanın verilmesi faydalı olacaktır.

Filtreleme ve yıkama işlemi birbirinden ayrılır. Daha sonra bu işlemler, ürünlerin havalarının alınması için vakum kontrolleri altında uygulanmaya devam edilir böylece ürün olarak işlemde geri dönüştürme amacıyla bu ürün atmosferik basınç altında nakledilebilir. Vakum dengesini sağlamak amacıyla hidrostatik yük için yeterli olması adına ayırıcıların altında bir seviyeye yerleştirilen barometrik tankların içindeki “Dip-legs” aracılığıyla basınç farkı dengelenir.



Resim 5.1: H₃PO₄ üretimine bakış(yaş işlem(H₂SO₄))
Bu resim [29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]’den alınmıştır.

5.2.2.1 Ham maddeler

5.2.2.1.1 Fosfat kaya

[31, EFMA, 2000]

Tablo 5.2 ve Tablo 5.3’de farklı kaynaklardan fosfat kayalara ilişkin örnekler yer almaktadır.

Fosfat kayalar başlıca iki kaynaktan bulunmaktadır: volkanik ve tortul. İki kaynaktan da fosfat mineralleri, değişkenleri sık sık gözlemlenebilen fluorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ ve frankolitin $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$ bulunduğu apatit gruptur. Fluorapatit volkanik fosfat kayalarda, frankolit ise tortul kayalarda çoğunlukta olmaktadır.

En kolay şekilde çıkarılabilen fosfat kaynakları sedimanter havzada bulunur. Bu sedimanter kaynaklar genellikle canlı varlıklardan elde edilen maddelerle bağlantılıdır bu yüzden organik bileşikler içerir. Bu fosfatlar, ekonomik değeri olmayan ve madenlerle birlikte çıkarılan minerallerin içine işleyen diğer minerallerin sedimanter tabakası ile karışmaktadır bu sebeple sedimanter fosfat cevherleri aynı kaynaktan olsa dahi farklı bileşimlere sahip olabilir.

Birçok fosfat cevheri kullanılmadan ya da uluslararası fosfat piyasasında stılmadan önce yoğunlaştırılmalıdır ya da zenginleştirilmelidir. Zenginleştirme aşamasında gangın ve bununla ilgili kirleticilerin ortadan kaldırılması için aynı cevherin işlenmesi amacıyla farklı teknikler kullanılabilir. Bu durum tamamlanan cevher konsantresi ürününe değişikliklere nede olacaktır. Fosforik asit teknolojisi, değişken tutarlılığına sahip ham maddelere dayanmalıdır ve bu teknoloji ham madde edişikliklerine uyum sağlamak için güncelleştirilmelidir.

IFA’ya göre 2004 yılında Avrupa Birliği’de fosfat kaya tedariki aşağıda yer alan ülkeler tarafından sağlanmıştır: Fas (%47.5), Rusya (%24.3), Ürdün (%8.1), Suriye (%6.2), Tunus (%4.9), İsrail (%4.2), Cezayir (%3.8) ve diğerleri (%1.0) [2, IFA, 2005].

5.2.2.1.2 Sülfürik asit

[29, RIZA, 2000]

Fosforik asit üretiminde ham madde olarak kullanılan H_2SO_4 çeşitleri; sülfürden üretilen asit, ölümcül asit (demirsiz metal üretiminden) ve harcanan asitlerdir.

H_2SO_4 tarafından işleme dahil edilen kirleticilerin miktarı, fosfat kayanın neden olduğu miktarla karşılaştırılınca az olduğu görülmektedir. (Cıva ve kurşun konusunda) özellikle ölümcül asit, kullanılan H_2SO_4 başlıca çeşidini teşkil ediyorsa H_2SO_4 önemli katkılar sağlar. Cıva içerikleri

- | | |
|---|--------------|
| ☐ H_2SO_4 için (sülfürden) | <0.01 ppm |
| ☐ Ölümcül asit | 0.1 – 1 ppm. |

Kaynak	Maden/Bölge	Üretim(Mton/ yıl	Reserv Mton	Seviye (nominal) % BPL	Seviye (nominal) %																Organik karbon	Organikler	SO ₃	Cl	SrO
					P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	F	CO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O											
					Bileşim wt %																				
Çin																									
İsrail	Nahal Zin	4.0	180																						
Ürdün	El-Hassa																								
Fas	Khouribg	22.0	5700	73	33.4	50.6	1.9	4	4.5	0.4	0.2	0.3	0.7	0.1	0.3						1.6	0.1	0.1		
	Youssofia																								
	Bus-Cra																								
Rusya	Kola	10.5	200	84	38.9	50.5	1.1	3.3	0.2	0.4	0.3	0.1	0.4	0.5							0.1	0.1			2.9
	Kovdor				37.0	52.5	2.0	0.8		0.1	0.2	2.1									0.2				
Senegal	Taiba	2.0	50	80	36.7	50	5	3.7		1.1	0.9	0.1									0.4				
Güney Afrika	Dharlabonwan	2.8	1500	80	36.8	52.1	2.6	2.2	1.8	0.2	0.3	1.1	0.3	0.1											
Suriye		2.1	100																			0.2			0.2
Togo		0.8	30																						
Tunus		8.1	100	80	36.7	51.2	4.5	3.8	1.6	1	1	0.1	0.2	0.1							0.1	0.3	0.1		
	Gafsa	34.2	1000																						
ABD	Florida			75	34.3	49.8	3.7	3.9	3.1	1.1	1.1	0.3	0.5	0.1	0.5	0.2	0.1								
	North Carolina																								
Digerleri		16.21240																							
Dünya		128.212000																							
(1) Volkanik (2) Çıkarılabilen ya da üretilen miktar [9, Austrian UBA, 2002]																									

Tablo 5.2: Önceki analizlere göre belirlenen farklı fosfat kayaların bileşimi ve kaynakları (P₂O₅ içeriği vurgulanmıştır) [9, Austrian UBA, 2002, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000] ve kaynakça [154, TWG on LVIC-AAF]

Kaynak	Maden/Bölge	Nadir Toprak Madenleri	U ₃ O ₈	As	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Kadmiyum ⁽²⁾
Azrak element ppm											
Çin											
İsrail	Nahal Zin										22
Ürdün	El-Hassa										6
Fas	Khouribga	900	185	13	200	0.1	10	35	200 - 400	40	15
	Youssoufia										
	Bu-Cra										
Rusya	Kola ⁽¹⁾	6200	11	0.5	19	<0.1	2		20	37	1.2
	Kovdor ⁽¹⁾⁽³⁾	1400		2	3	0.001	3	2	5	30	<0.4
Senegal	Taiba		124	18	6	0.2	5				53
Güney Afrika	Pharlaborwa ⁽¹⁾	4800	134	13	1	0.1	11	2	6	102	1.3
Suriye											8
Togo				12		0.6					53
Tunus	Gafsa										62
ABD	Florida	600	101	11	60	0.02	17	28	70	13	9
	North Carolina										
Diğerleri											
Dünya											
⁽¹⁾ Volkanik ⁽²⁾ Kısmen [32, European Commission, 2001] ⁽³⁾ [29, RIZA, 2000]											

Tablo 5.3: Farklı kaynaa sahip fosfat kayalarındaki azrak elementler (Cd vurgulanmıştır)

Tablo based on [31, EFMA, 2000]

Kaynak	Maden/bölge	U-238	Th-232	Ra-226	Po-210	Pb-210
		Radyoaktivite Bq/kg				
Çin						
İsrail	Nahal Zin	1325	92	1325	1325	1325
Ürdün	El-Hassa					
Fas	Khouribga					
	Youssoufia					
	Bu-Cra	750	16	750	750	750
Rusya	Kola ⁽¹⁾	35	90	35	35	35
	Kovdor ⁽¹⁾	30	30	12	13	8
Senegal	Taiba					
Güney Afrika	Pharlaborwa ⁽¹⁾	110	360	110	110	110
Suriye						
Togo						
Tunus	Gafsa					
ABD	Florida	1500	37	1300	1300	1300
	North Carolina					
⁽¹⁾ Volkanik						

Tablo 5.4: Farklı fosfat kayalara ilişkin radyoaktivite değerlendirilmesi
[29, RIZA, 2000] ve kaynakça

5.2.2.2 Öğütme

Fosfat kaya özelliklerine ve uygulanan işleme dayanarak fosfat kayaların öğütülmesi gerekmektedir. Bu işlem genellikle bilyeli öğütücü ya da çubuklu değirmenle gerçekleştirilir. Öğütücülerin her ikisi ıslak ya da kuru kayalarla işlem yapabilir. Ticari amaçla kullanılan bazı kaya gruplarının öğütülmesine gerek yoktur dihidrat bölümünde parçalara ayrılması yeterlidir. Diğer fosfat kayalar tanecik boyutlu indirgeme işleminden geçmelidir. Öğütme için gerekli enerji fosfat kayanın çeşidine bağlı olmakla birlikte ton başına 15 – 18 kWh olarak hesaplanmıştır [9, Austrian UBA, 2002].

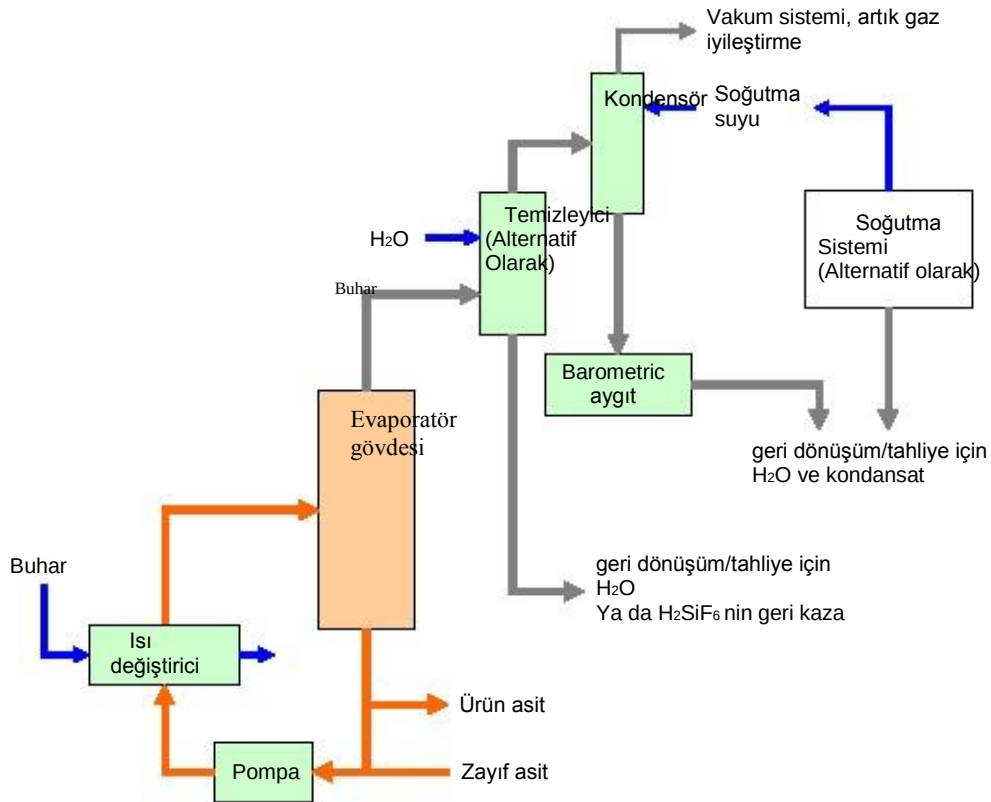
5.2.2.3 Yeniden kristalleştirme

Yeniden kristalleştirme P_2O_5 randımanını artırmak için yapılır. (P_2O_5 verimliliği). Farklı yeniden kristalleştirme işlemleri için bkz. Bölüm 5.4.3, 5.4.4 ve 5.4.5.

5.2.2.4 Buharlaştırma

Günümüzde neredeyse tüm buharlaştırıcılar basınçlı dolaşım sistemini içermektedir. (bkz Resim 5.2). Basınçlı dolaşım evaporatörü ısı değiştiric, buhar ya da flash çemberi, kondensör, vakum pompası, asit sirkülasyon pompası ve boru tesisatını kapsar. Fosforik asit temizleyici sisteme dahil edilir.

Fosforik asidin aşındırıcı özelliği ve işlemde yüksek kaynama noktaları sebebiyle tüm evaporatörler tek basamaklı olarak tasarlanmıştır. ısı değiştiriciler grafitten ya da paslanmaz çelikten üretilmiştir, diğer malzemeler ise plastik astarlı çelikten üretilmiştir. Tüm malzemeler en uygun mühendislik teknikleri kullanılarak oluşturulmalıdır. Çok etkili buharlaştırma sistemi gerekli konsantrasyona bağlı olarak uygulanabilir.



Resim 5.2: H₃PO₄ konsantrasyonu için Basınç dolaşımli evaporatör
Bu resim [15, Ullmanns, 2001, 31, EFMA, 2000]'den alınmıştır.

5.2.2.5 Yan ürün fosfojips

Jips (kalsiyum sülfat) yaş fosforik asit(fosfojips) üretiminde kaçınılmaz şekilde ortaya çıkar. Ton başı fosforik asitte(P_2O_5) yaklaşık 4-5 ton jips elde edilir. Fosfat kaya, ürün asidi ve kalsiyum sülfat arasında dağılmış kirleticileri barındırmaktadır. Jips üretim hacmi, türü ve jipsteki kirleticilerin seviyeleri yüzünden bu yan üretim çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir.

5.2.2.6 Yan ürün flosilik asit

Birçok fosfat kaya %2 – 4 w/w oranında florid içerir. Bu florid hidrojen florid olarak asitleştirme esnasında salınır ve flosilik asit (H_2SiF_6) oluşturan aşırı siklon ile tepkimeye girer. Magnezyum ve alüminyum bileşimleri ayrıca HF oluşturan $MgSiF_6$ ve H_3AlF_6 ile tepkimeye girer. Floridin bir kısmı buhara doğru salınır ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak ortaya çıkan miktarın bir kısmı da asit çözeltisinin içinde kalır. Filtreleme yoluyla giderme için bu artığın bir kısmı diğer kirleticilerle uygun oranlarda karışır. Kalan miktar ürün asitte sulu çamur olarak ortaya çıkar. Uçucu florin bileşimleri evaporatör sisteminden çıkan salınımlarda mevcut olabilir.

5.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

Taşağıda yer alan bilgiler H_2SO_4 nin kullanılmasına dayanan yaş işlem döngüsü ile ilgilidir. Termal işlemden kaynaklanan salınım ve tüketim seviyeleri için bkz. Bölüm 5.4.15. Tablo 5.5'te fosforik asit üretimi için rapor edilen tüketim seviyeleri, Tablo 5.6 'da havaya karışa salınımlar, Tablo 5.7 'de suya karışım salınımlar Tablo 5.8'de ise katı maddelerin suya boşaltılmasından kaynaklanan salınımlar yer almaktadır.

Tüketim	(tonbaşı) P_2O_5	Açıklama		Source
Fosfat Kaya	2.6 – 3.5 ton	Kaya bileşimine bağlı		[31, EFMA, 2000]
	2.6 – 3.3 ton	Tesis: Nilefos. Seviyeler kaya bileşimine bağlıdır		[33, VITO, 2005]
	3.1 ton	Hydro Agri, HDH-2 proses		[29, RIZA, 2000] x
	2.8 ton	Tesis: Kemira, HDH-1 proses		
H_2SO_4	2.6 ton			[33, VITO, 2005]
	2.4 – 2.9 ton	Tesis: Nilefos. Seviyeler kaya bileşimine bağlıdır		
	2.6 ton	Hydro Agri, HDH-2 proses		
Proses suyu	51 m ³	Tesis: Kemira, HDH-1 proses	Temizleyici su dahil	[29, RIZA, 2000] x
	52 m ³	Hydro Agri, HDH-2 proses	Temizleyici su dahil	
	3.6 – 4 m ³	Tesis: Nilefos. Filtrede elde edilen asit konsantrasyonuna bağlı	Temizleyici su dahil değil	[33, VITO, 2005]
	4 – 7 m ³	Buharlaştırma çemberindeki yoğunlaştırılmış suyun geri dönüştürülmesine ve filtredeki zavıf asit konsantrasyonuna bağlıdır	Temizleyici su dahil değil	[31, EFMA, 2000]
Soğutucu hava	100 – 150 m ³			[33, VITO, 2005]
	110 – 120 m ³	İşleme bağlı	Soğutucu ve kondensör suyu	
	40 – 50 m ³	Tesis: Nilefos	Soğutucu ve kondensör suyu	
	101 m ³	Hydro Agri, HDH-2 proses	Soğutucu ve kondensör suyu	
Elektrik gücü	173 kWh	Tesis: Kemira, HDH-1 proses		[29, RIZA, 2000] x
	167 kWh	Hydro Agri, HDH-2 proses		
	170 – 180 kWh	Tesis: Nilefos		[33, VITO, 2005]
	120 – 180 kWh	Öğütme işleminin gerçekleşmesine bağlıdır		
Buhar	0.5 – 2.2 ton	Buharlaştırma için kullanılır		[31, EFMA, 2000]
	1.0 ton	Hydro Agri, HDH-2 proses		[29, RIZA, 2000] x
	2.2 ton	Tesis: Kemira, HDH-1 proses		
	1.9 – 2.4 ton	Tesis: Nilefos. yoğunlaştırılacak kesime bağlıdır		[33, VITO, 2005]
x fosforioller denize boşaltıldığı için tesis kapatılmıştır				

Tablo 5.5: fosforik asit üretimi için rapor edilen tüketim seviyeleri

Salınım	mg/Nm ³	g/ton P ₂ O ₅	Açıklama	Kaynak
Fluorit	5	40	Yeni tesisler	[31, EFMA, 2000]
	30		Mevcut tesisler	
	<1	6.1	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		2.8	Hydro Agri, HDH-2 proses 1996/97	
	10 – 15	90 – 135	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Toz	50		Yeni tesisler	[31, EFMA, 2000]
	150		Mevcut tesisler	
		10 – 15	Nilefos, tahmini	[33, VITO, 2005]
	30	12	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		19	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
	10		Kemira Chemicals Oy	[17, 2nd TWG meeting, 2004]
^x Fosfojipslerin denize boşaltılması sebebiyle tesis kapatılmıştır.				

Tablo 5.6: fosforik asit üretiminden kaynaklanan ve havaya karışan salınımlar

Salınım	mg/l	g/tonne P ₂ O ₅	Açıklama	Kaynak
Fosfat (P)		1300	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		700	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
		1000	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Fluorin		15000	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		31000	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
		2000	Nilefos, flosilik asidin geri kazanılması	[33, VITO, 2005]
Kadmiyum		0.03	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97, giriş/çıkış hepsalamalarına dayanan değer	[29, RIZA, 2000] x
		0	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97, ölçülen tüm değerler saptama sınırındır	
		0 – 0.01	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Cıva		0	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97, giriş/çıkış hepsalamalarına dayanan değer	[29, RIZA, 2000] x
		0.01	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
		<0.002	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Arsenik		0.02	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97, giriş/çıkış hepsalamalarına dayanan değer	[29, RIZA, 2000] x
		1.9	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
		<0.3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Ağır metaller		1.9	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97, giriş/çıkış hepsalamalarına dayanan değer	[29, RIZA, 2000] x
		2.8	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
		<3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
* fosfojipslerin denize boşaltılması sebebiyle tesisi kapatılmıştır.				

Tablo 5.7: fosforik asit üretiminden kaynaklanan salınımların suya boşaltılması

Salınım	ünite	ton başı P ₂ O ₅	Açıklama	Kaynak
Jips	Ton	4	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ⁽³⁾
		4.7	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Fosfat (P)	kg	8.1	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		5.8	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Fluorin (F)	kg	33	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		45	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Kadmium	g	0.5	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		1.4	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Cıva		0.2	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		0.5	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Arsenik		0.7	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		0	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97, ölçülen tüm değerler saptama sınırındır	
Ağır metaller ⁽¹⁾		53	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		27	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Azrak toprak metalleri ⁽²⁾		2200	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		360	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Radyum-226	mBq	1.4	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		2.3	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Polonyum-210		1.4	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		2.3	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	
Kurşun-210		1.4	Kemira, HDH-1 proses, 1996/97	
		2.1	Hydro Agri, HDH-2 proses, 1996/97	

⁽¹⁾ Kurşun, bakırçinko, nikel ve krom

⁽²⁾ Mainly lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium

⁽³⁾ Fosfojipslerin denize boşaltılması sebebiyle tesis kapatılmıştır

Tablo 5.8: fosforik asidin üretiminden kaynaklanan ve suya boşaltılan fosfojips salınımları

5.4 BAT'ın belirlenmesi için teknikler

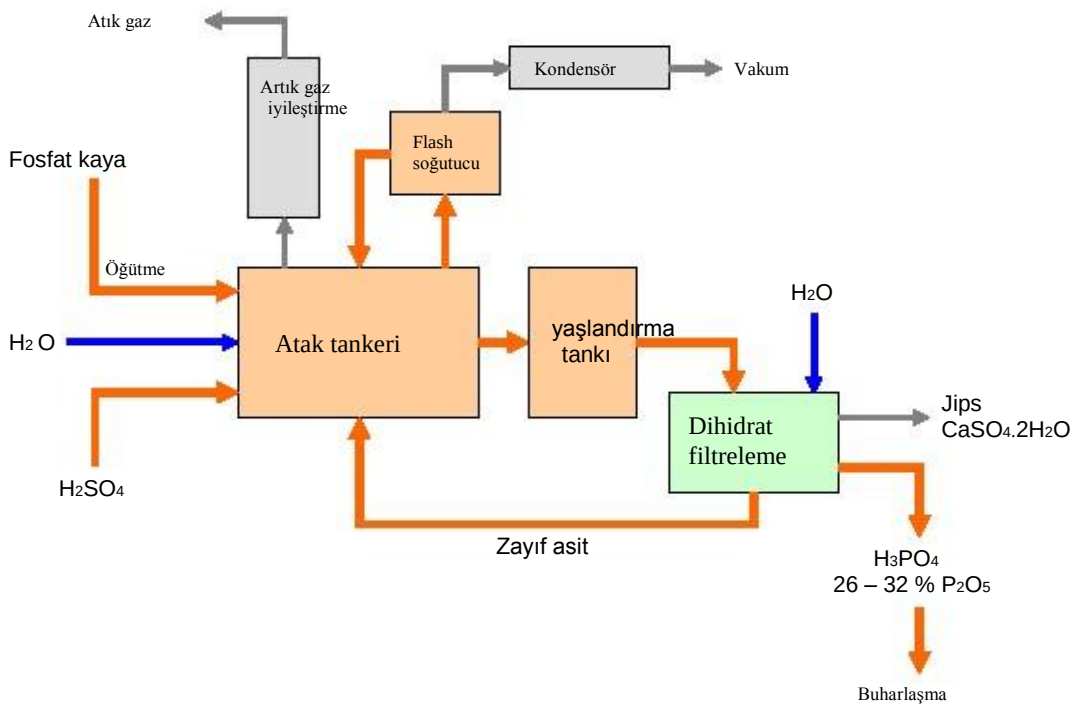
5.4.1 Dihidrat işlemi (DH)

Tanım

Dihidrat işlemi dört aşamadan oluşmaktadır yani öğütme reaksiyon, filtrasyon ve konsantrasyon. Resim 5.3 bu konuda bir fikir vermektedir. Dihidrat işlemi çeşitli seçenekler sunar. Bunlar:

- ☐ Fosfat kayada kalite sınırlaması yoktur
- ☐ Çevrimiçi süre fazladır
- ☐ İşlem dereceleri düşüktür
- ☐ Açma/kapama işlemleri kolaydır
- ☐ Yaş kaya, kurutma masraflarının azaltılması için kullanılabilir

Dihidrat çökelme için en uygun işlem koşulları % 26 – 32 P_2O_5 ve 70 –80 °C 'dir. Sulu çamur derecesi flash soğutucunun kullanılmasıyla kontrol edilir. Bu sayede sulu çamurun gazı alınarak pompalama daha rahat yapılır. Sirkülasyonlu hava soğutucu kullanılarak derece kontrol edilebilir.



Resim 5.3: dihidrat işlemine genel bakış
[31, EFMA, 2000]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Düşük işlem dereceleri
- ☐ Kaya kurutma işlemine yönelik enerji tasarrufu.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Zayıf asit (%26 – 32 P_2O_5), asit konsantrasyonunda yüksek enerji tüketimi
- ☐ Konsantrasyon aşaması düşük P_2O_5 verimliliği: %94 – 96. kalsiyum sülfatla ortak kristalleştirme işleminde kayıplar ortaya çıkabilir.
- ☐ %0.75 P_2O_5 İçeren kirli dihidrat üretimi
- ☐ Kaya öğütme gerekebilir.

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir

[33, VITO, 2005] yüksek randımanlı iyileştirilmiş DH işlemini kayıt altına almıştır. Bu iyileştirmeler:

- ☐ Çift atak sistemi (1. aşama kayanın %70'i, 2. aşama %30 (H_2SO_4 ile)
- ☐ Uzatılmış reaksiyon süresi
- ☐ Boruya doğru pompalama esnasında fosfojipsten yıkanarak yağmur suyundan ayrılan P_2O_5 (geri dönüştürme)

İyileştirilen DH işlemi >%97.5 oranında P_2O_5 verimliliği sağlar. Bununla ilgili olarak dihidrat % 0.58 P_2O_5 içerir. Bakışa bir yerde kullanılamayan atık ısının tesiste bulunduğu durumlarda DH 'den kaynaklanan H_3PO_4 konsantrasyonu, çapraz medya konusu olarak görülmez. İyileştirme için, kalma süresinin artırılması amacıyla yüklü miktarda yatırım yapılması gerekmektedir. Bacadan çıkan suyun geri dönüştürülmesi sanayide yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Fosfat kaya sınırlaması yok, çevrim içi süre uzun, yaş kaya kullanılabilir, kolay açma/kapama

Kaynakça ve örnek tesisler

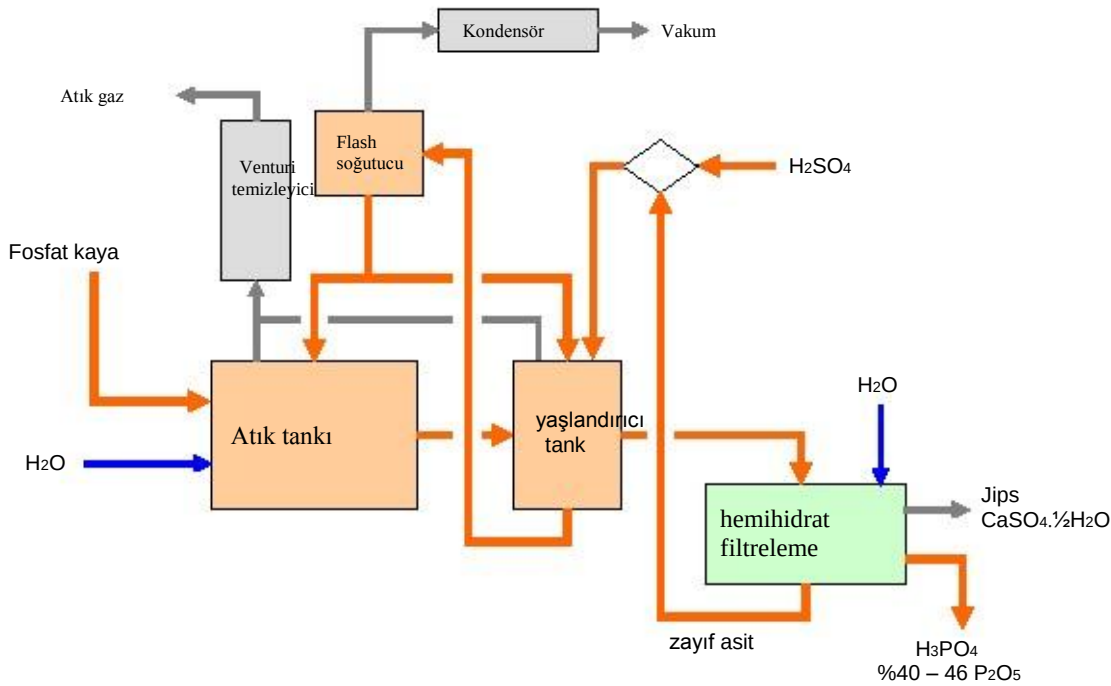
[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005], Nilefos Chemie

5.4.2 Hemihidrat işlemi (HH)

Tanım

İşlemin uygulanmasına yönelik koşullar, kalsiyum sülfatın hemihidrat olarak çökmesini sağlamak için belirlenir. Bu yolla doğrudan %40 – 46 oranında P_2O_5 asit üretmek mümkün olabilir böylece enerji kullanımında büyük tasarruflar yapılabilir. Resim 5.4'te hemihidrat işlemine yer verilmiştir.

Hemihidrat işleminden çıkan asit; aynı dayanıklılıkta buharlaştırılan dihidrat işlem asitlerinden daha fazla bağımsız sülfat, asılı katı madde, düşük derecede alüminyum ve florin içermeye eğilimindedir. Bunun yanı sıra iyi düzeyde reaksiyon oranı dihidrat işlemindekinden daha fazla miktarda sert kaya ile sağlanır. Bunun sebebi hemihidrat işlemindeki şiddetli reaksiyon koşullarıdır.



Resim 5.4: Hemihidrat işlemine genel bakış
[31, EFMA, 2000]

Hemihidrat kristalleri dihidrat kristalleriyle karşılaştırıldığında daha küçük ve daha şekilsizdir bu yüzden kristal formda dönüştürücüler aşırı nükleasyonu önlemek için kullanılmadıysa hemihidrat çamurlarını filtreden geçirmek dihidrat çamurlarını filtreden geçirmeye kıyasla daha zordur. Ancak başarılı bir hemihidrat işlemiyle dönüştürücüye gerek kalmamaktadır.

Kullanılabilir yıkama suyu miktarı su dengesi gereksinimlerine bağlı olarak sınırlanmaktadır. Bunun yanı sıra filtreden geçirilen çamurun yüksek oranda P_2O_5 konsantrasyonu sonucunda filtre çamurunda kalan çözünen ve çözünmeyen P_2O_5 oldukça fazladır. Ancak kayıplara rağmen hemihidrat filtresinde silikofluorid ve chukhrovite(kristalleştirilmiş kimyasal bileşen) pas temizleme işlemlerinin olmaması ve hemihidrat tesisinin basitliği, hemihidrat çamuru aracılığıyla yüksek düzeyde çözünmeyen P_2O_5 in telafi edilmesine yardımcı olur.

Hemihidrat kalsiyum sülfatın sabit bir formu değildir bu yüzden asit filtrelenmeden önce jipse dönüştürme ihtimali göz önünde bulundurulabilir. Yıkama sırasında rehidrasyon için şartlar oldukça müsaittir. Başarılı bir şekilde işletilen hemihidrat tesisinde reaktör dizisinde dönüşüm gerçekleşmez. Taş önleyici kimyasal madde paslanmayı en aza indirmek için tek aşamalı hemihidrat tesislerinde kullanılabilir.

Çamur ekstra P_2O_5 kayıplarından dolayı jips filtre çamurundan daha asidiktir. Ayrıca daha fazla florid ve kalsiyum içermektedir.

Dihidrat tesisiyle kıyaslandığında hassas malzeme araçlarına duyulan talep, özellikle yaşlandırıcılar ve çamur pompaları, yüksek derece ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve asidik konsantrasyonlar ($40 - 50\text{ }P_2O_5$) sebebiyle yükselmiştir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ İndirgemeye bağlı olarak enerji tasarrufları ve buharlaştırma ihtiyacının ortadan kaldırılması
- ☐ Daha az öğütme gereksinimlerine bağlı olarak enerji tasarrufları (sert kayalar kullanılabilir)

Çapraz medya etkileri

- ☐ düşük P_2O_5 verimliliği: $90 - 94$
- ☐ kirli hemihidrat üretimi ($1.1\text{ }P_2O_5$).

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Sınırlı sayıda kaya endüstriyel olarak işlenir. Verimlilik kaya tipine bağlıdır.

Finansman

Daha düşük derecelere yapılan işlemlere kıyasla daha fazla alarım gerektirmektedir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

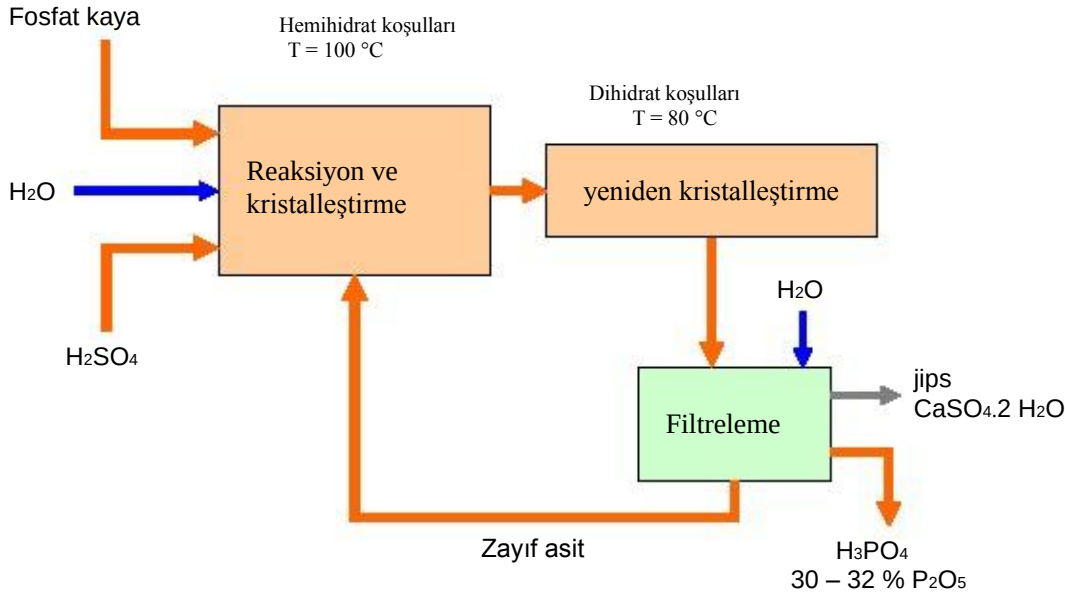
Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Chemicals Oy, Finland

5.4.3 Hemidihidrat yeniden kristalleştirme işlemi , tek aşama filtreleme

Tanım

Resim 5.5 hemidihidrat yeniden kristalleştirme işlemi hakkında bilgiler içermektedir. (HRC or HDH-1). Çözünme reaktörü hemidihidrat koşulları altında çalışır. Reaktörler hemidihidratın jipse rehidrasyonunu destekleyen koşullar altında çalışır. Filtre beslemeden gelen geri dönüştürülmüş çamurda bulunan dihidrat aşırı kristali bu rehidrasyonu başlatır. Üretilen asit dihidrat işlemine üretilen asit konsantrasyonlarına benzere ancak jips daha saftır.



Resim 5.5:yeniden kristalleştirme işlemine genel bakış [29, RIZA, 2000]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Daha saf dihidrat üretimi
- ☐ yüksek P_2O_5 verimliliği: %97
- ☐ daha az sülfürik asit tüketimi

çapraz medya etkileri

- ☐ Kaya öğütme işleminin doğru yapılması
- ☐ Sülfürik asit damıtma gerektirir
- ☐ Kısmen çözülebilir kirleticilerin çözülmesi
- ☐ Asit buharlaştırma gereklidir

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Yeni tesislerde uygulanabilir [154, TWG on LVIC-AAF].

Finansman

Gelişmiş konstrüksiyon malzemeleri gerekmektedir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

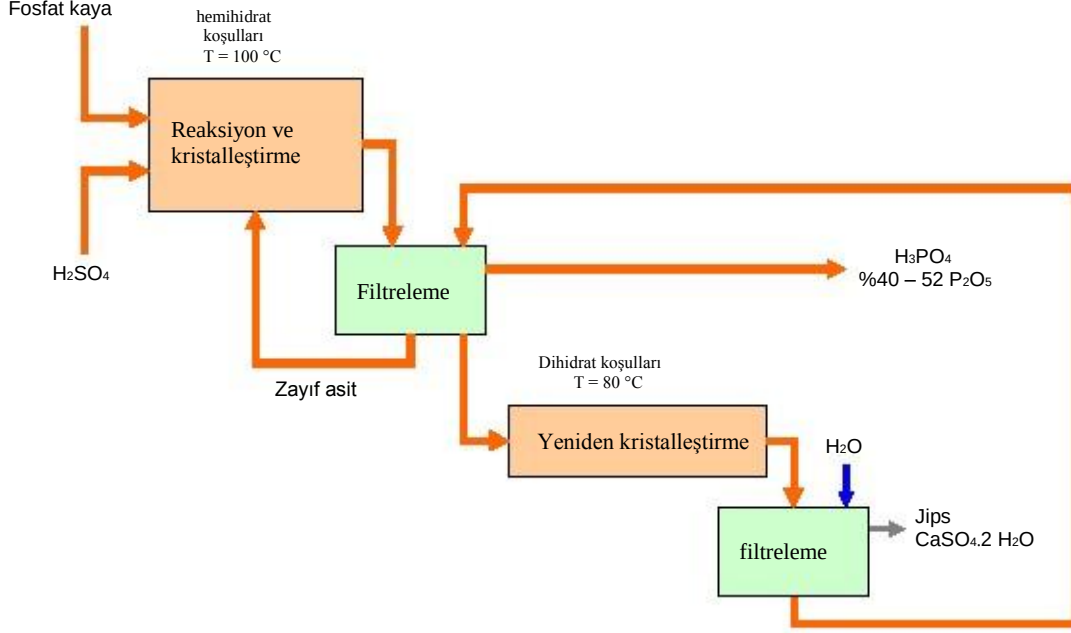
Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Pernis (Hollanda, kapatılmıştır), bunun gibi tesisler Avrupa Birliği'nde işletilmemektedir.

5.4.4 Hemidihidrat yeniden kristalleştirme işlemi, çift aşamalı filtreleme

Tanım

Resim 5.6’te hemidihidratların çift aşamalı filtreleme ile yeniden kristalleştirilmesine yer verilmiştir. (HDH-2). Bu işlemde hemihidrat koşulları altında asitleştirme ve yeniden kristalleştirme öncesi hemihidratın ayrılması aracılığıyla doğrudan % 40 – 52 P_2O_5 asit üretmek mümkündür. Ek filtre ve gerekli diğer malzemeler tesisin sermaye maliyetine eklenir ancak buharlaştırma için tasarruflara yardımcı olacak şekilde eklenir.



Resim 5.6: çift aşamalı filtreleme ile hemidihidrat yeniden kristalleştirme işlemine genel bakış [29, RIZA, 2000]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Konsantre asit, sonraki işlemler için gerekli olacaksa buharlaştırma malzemelerine duyulan gereksinimlerin azaltılması ya da ortadan kaldırılmasına bağlı olarak enerji
- ☐ Daha saf asit üretilir (düşük SO_4 , Al, F)
- ☐ Kaya öğütene ortadan kaldırılmasıyla birlikte enerjiden tasarruf edilmesi sert kaya kullanılabilir)
- ☐ Sülfürik asit tüketiminin az olması
- ☐ En yüksek derecede P_2O_5 verimliliği: %98.5
- ☐ Nispeten saf dihidrat üretimi (% 0.19 P_2O_5).

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Bkz. tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir, ancak endüstriyel olarak sınırlı miktarda kaya işlenir

Finansman

- ☐ En yüksek düzeyde P_2O_5 verimliliği
- ☐ Buharlaştırma malzemelerinden tasarruf
- ☐ İki aşamalı filtreleme, daha az kullanım
- ☐ Kristalleştirme için fazla hacim gerekmektedir
- ☐ Yüksek sermaye maliyeti
- ☐ İleri düzeyde konstrüksiyon malzemeleri gerekmektedir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

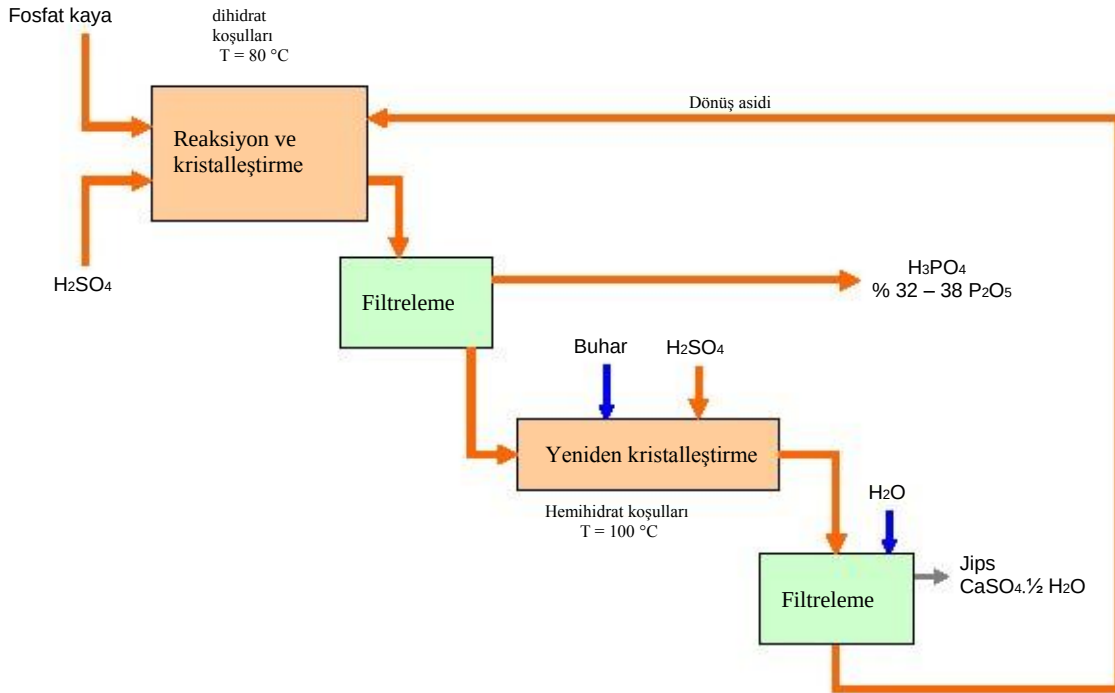
Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Hydro Agri Rotterdam (Hollanda, kapatılmıştır), günümüzde Avrupa Birliği'nde bu gibi işlemler uygulanmamaktadır.

5.4.5 Dihemihidrat yeniden kristalleştirme işlemi, çift aşamalı

Tanım

Resim 5.7’te çift aşamalı filtrelemeyle dihemihidrat yeniden kristalleştirme ile ilgili bilgilere yer verilmektedir. (DH/HH or DHH). Bu işlemde, reaksiyon dihidrat koşulları altında gerçekleşse de asidin dihidrattan ayrılması esnasında yüksek derecede P_2O_5 geri dönüşümünün gerçekleşmesine gerek yoktur. Sonraki dehidrasyon aşamasında yaklaşık % 20 – 30 P_2O_5 ve %10-20 oranında sülfürik asit elde edilir. Asidin dayanıklılığı % 32 – 38 P_2O_5 dir.



Resim 5.7: çift aşamalı filtreleme ile dihemihidrat yeniden kristalleştirme işlemine genel bakış [29, RIZA, 2000, 154, TWG on LVIC-AAF]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Nispeten saf hemihidrat üretimi
- ☐ Doğal rehidrasyonun ve kirecin eklenmesinin ardından jips, alçı levha, levha ya da geciktirici (çimentonun sertleşmesini geciktirme) olarak kullanılabilir
- ☐ yüksek P_2O_5 verimliliği: %98

Çapraz medya etkileri

- ☐ Daha fazla dayanıklılığa sahip asit üretilmesine karşın asit buharlaştırma gereklidir.
- ☐ Dihidratın hemihidrata dönüştürülmesi için buhar gereklidir.
- ☐ Kaya öğütme gereklidir.

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Yeni tesisler için üretilebilir. Kaya kaynağı için esnek olabilir. Ayrıca uygulama için itici güç başlığına bakınız.

Finansman

- ☐ Çift aşamalı filtreleme, daha az kullanım
- ☐ Yüksek maliyet masrafları
- ☐ İleri düzeyde konstrüksiyon malzemeleri gerekmektedir.

Uygulama için itici güç

Uygulanan işlemin, fosfoalçının pazarlanmasına imkan tanınması sayesinde maliyet kazancı,

Kaynakça ve örnek tesisler

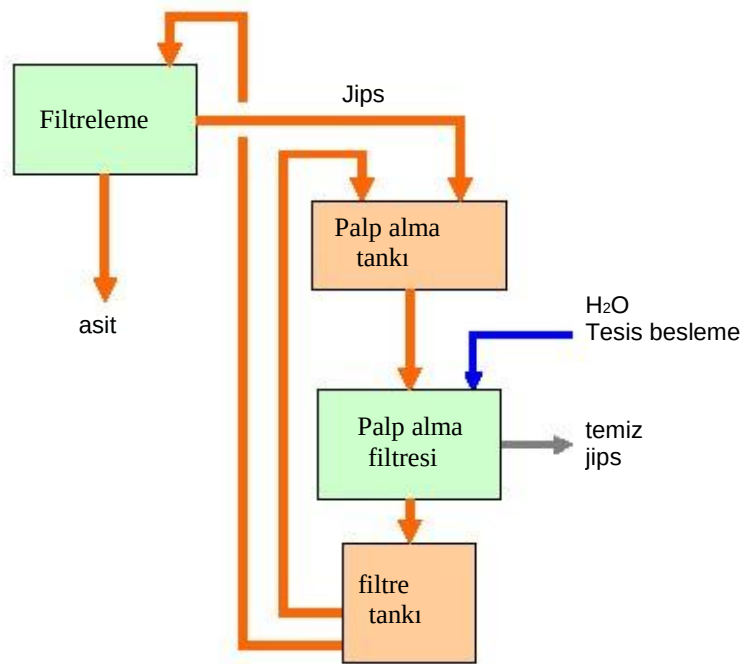
[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Prayon S.A.

5.4.6 Palp alma

Tanım

Resim 5.8’te palp alma işlemlerine ilişkin bilgilere yer verilmiştir. Hemihidrat (HRC or HDH-1) yeniden kristalleştirme işleminin daha detaylı bir şekilde uygun hale getirilmesi, yeniden çamurlaştırma ve jips yıkama ile gerçekleştirilir. Bu işlemi “palp alma işlemindeki” ikinci filtreleme aşaması takip eder. Birinci filtreleme aşamasında ortadan kaldırılmayan bağımsız asit bu işlemde ortadan kaldırılabilir ve verimlilik %1 oranında artırılabilir (asidin miktarına bağlı olarak).

İlk filtreden çıkan jips bir tank içinde tekrar çamur haline getirilir ve jipsin suyunun alındığı ikinci filtreye pompalanır. Sonrasında tesise gelen temiz su ile yıkanır. İkinci filtreden alınan sıvı jipsi yıkamak için birinci filtrede kullanılır. Palp alma işlemi, tesise gelen suyun kullanılmasıyla jipsin karşıt akım yıkamasında ek bir aşama olarak kabul edilmektedir.



Resim 5.8: palp alma işlemine genel bakış [29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Daha saf jips
- ☐ Daha fazla verimlilik

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Hemihidrat tesislerinde kullanılabilir.

Finansman

Yüksek sermaye masrafları

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], günümüzde Avrupa Birliği'nde uygulanmamaktadır.

5.4.7 Fluorid geri kazanımı ve azaltma

Tanım

Fluorid fosfat kayalarda % 2 – 4 oranında bulunmaktadır. Bu yaklaşık % 20 – 40 kg/ton kaya ya da 60 – 120 kg/ton P_2O_5 dir. Fluorid; asit, jips, reaktörde üretilen buhar ve işleme esnasında asit konsantrasyonu arasında dağıtılır. İlk olarak fluorid reaksiyonda hidrojen florid (HF) olarak salınır ancak silika mevcut olduğunda flosilik asit, $MgSiF_6$ ve H_3AlF_6 gibi bileşimleri oluşturmak için doğrudan tepkimeye girer. Flosilik asit uçucu silikon tetraflorid ve hidrojen florid sağlamak için ısıtma ile ayrıştırılabilir.

Dihidrat (DH) işleminde flosilik asidin ayrıştırılması amacıyla ısı derecesi çok düşük seviyede tutulmaktadır. Florin bileşimleri zayıf fosforik asidin konsantrasyonu sırasında buharlaştırıcı buharıyla değişiklik geçirir. Hemihidrat (HH) işleminde reaksiyon sırasında floridin büyük bir kısmı salınır. Uygulanan soğutma sistemine bağlı olarak (flash soğutucu ya da hava dolaşımı soğutucu), fluorid vakumlu soğutucu kondansör suyuyla ya da soğutucu suyla reaktörden ayrılır. Fluorid salınımlarını kondansör suyuyla engellemek için dolaylı yoğunlaştırma sistemi dolaylı kontak kondansörü yerine kullanılabilir, böylece kondansör suyunun floridle kirlenmesi önlenir. Dihidrat ve hemihidrat işleminde fluorid dağılımı Tablo 5.9'da gösterilmiştir.

	DH İşlemi (%)	HH İşlemi (%)
Asit	15	12
Jips	43	50
Rektör off-gas	5	8
Flash soğutucu buharı	3	30
Konsantratör buharı	35	-x
x Yoğunlaştırma işleminin uygulanmadığı faz edilir.		

Tablo 5.9: DH ve HH işlemlerinde fluorid dağılımı [31, EFMA, 2000]

Fluorid çeşitli temizleme işlemleriyle giderilebilir. (bkz. Bölüm 6.4.6) Vakumlu flash soğutuculardan ve vakumlu evaporatörlerden gelen buhar buharla hapsolmuş fosforik asit damlacıkların giderilmesi için ayırıcıya girer. Bu işlemle P_2O_5 ile flosilik asidin kirlenmesini ya da temizleyici aracın kirlenmesini en aza indirmek amaçlanmıştır.

Fluorin geri kazanılmamışsa, temizleyici atığı tahliye edilir. Artık, tahliyeden önce fluorini kalsiyum olarak çöktürmek için artık kireçle ya da kireç taşıyla nötrleştirilir. (bkz. Bölüm 6.4.9).

Birçok şirket, alüminyum fluorid üretiminde kullanılabilecek flosilik asidi ve sodyum ve/veya potasyum flosilikat gibi diğer florin bileşimlerini flosilik asit (H_2SiF_6) olarak geri kazandırır. Bu durumda flosilik asidin seyreltik çözeltisi temizleyici sıvı olarak kullanılabilir. Flosilik asit reaksiyonu bağımsız silikanın oluşmasına neden olur. Flosilik asit dayanıklılığı kontrol edilerek silika tortulanması denetlenebilir. Sonrasında silika filtreleme işlemiyle ayrılır. Genellikle %20-25 oranında flosilik asit fluorid geri kazanı sisteminde geri kazanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ İki ya da ikiden fazla absorberle %99 oranında ya da daha fazla verimlilik sağlanabilir. [31, EFMA, 2000]'ye göre, yeni tesisler için elde edilebilir florid salınım seviyeleri 5 mg/Nm³ (40 g/ton P₂O₅). Hollanda'da 1 – 5 mg/Nm³ oranında salınım seviyelerine ulaşılmıştır. [29, RIZA, 2000]
Kıymetlendirme amacıyla flosilik asidin (H₂SiF₆) geri kazanılması için bkz bölüm 6.4.4, flosilik asitten HF üretimi için bkz. Bölüm 6.4.10.
- ☐

Çapraz medya etkileri

Temizleme için su, enerji ve kimyasal tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Piyasa uygun olduğunda flosilik asidin kıymetlendirilmesi mümkün olabilir.

Finansman

Maliyet hesaplamaları için, bkz. Tablo 6.10.

Uygulama için itici güç

İndirgenmiş florid salınım seviyeleri

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

5.4.8 Kaya öğütmeden çıkan tozun geri kazandırılması ve azaltılması

Tanım

Fosfat kayanın boşaltılması, işlenmesi ve öğütülmesi sırasında toz salınımları ortaya çıkar. Fosfat kaya gemilerle taşınmaktadır. Vinçlerle boşaltılır, depolara ve öğütme bölümlerine taşıyıcı kayışla ya da kamyonlarla taşınır. Fosfat kaya tozunun dağılması, taşıyıcı kayışın kullanılmasıyla ya da kapalı alanda depolanmasıyla engellenebilir. Fosfat kaya tozunun(rüzgarla ya da yağmurla) daha fazla dağılmasını engellemek için bakım ve temizlik önlemleri alınmalı. tesislerin ve rıhtımların yıkanması/temizlenmesi gerekmektedir. Fosfat kaya öğütmeden çıkan tozlar, kumaş filtreler aracılığıyla hava içerikli tozdan geçirilerek geri kazandırılabilir. Genel olarak 2 – 10 mg/Nm³ lık toz salınım seviyelerine kumaş filtreler kullanılarak ulaşılabilir. [11,European Commission, 2003] Ancak, kaya tanecikleri kolayca tutunabilir bu yüzden kumaş filtresini tıkayabilir. Bu durum, kumaş filtrenin geri kazanım verimliliğini aolumsuz etkiler. [31, EFMA, 2000]’ye göre yeni fosforik asit tesislerinde ulaşılabilir toz salınım seviyeleri 50 mg/Nm³ dir. Ancak, Hollanda’da kumaş filtrelerin kullanılmasıyla 30 mg/Nm³ den daha az salınım seviyelerine ulaşılmıştır. SSP/TSP tesislerinde kumaş filtrelerin kullanılması sonucunda 10 mg/m³ nin altında salınım seviyeleri elde edilmiştir. Kaya öğütme işlemlerinden kaynaklanan toz, seramik filtreler kullanılarak azaltılabilir, sonuç olarak <2.5 – 8 mg/Nm³ oranında toz salınım seviyeleri elde edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Hammadde geri kazanımı
- ☐ 10 mg/m³ den az toz salınımı [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.Kaya öğütme zorunluluğu kaya türüne ve işleme bağlıdır. [33, VITO, 2005] fosfat kayanın öğütüldüğü bir tesis hakkında bilgiler içermektedir. Binanın havalandırmasının bulunmadığı ve yalnızca değiştirilmiş salınımların ortaya çıktığı rapor edilmiştir.

Finansman

Bkz. [11, European Commission, 2003].

Uygulama için itici güç

İndirgenmiş toz salınım seviyeleri

Kaynakça ve örnek tesisler

[11, European Commission, 2003, 17, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

5.4.9 Fosfat kaya seçimi (1)

Tanım

En iyi fosfat kaynaklı kaya trikasliyum fosfat içerir. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fosfat kayadaki kirlilikler doğaldır ancak ekonomik, teknik ve çevresel nedenlerden ötürü bu kirlilik istenmeyen bir durum olmaktadır.

Kaya fosfatlar volkanik kaynaklı ya da tortul cevher olabilir. Volkanik kayalar (Güney Amerika, Rusya) yüksek P_2O_5 oldukça azdır. Tortul cevherler (ABD, Fas, Cezayir) yüksek miktarda kalsiyum bileşenlerine sahiptir, bu yüzden P_2O_5 içeriğini düşürür ve $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ oranını artırır. Birçok durumda tortul cevherler fosfat içeriğinin artırılması ve çözünmeyen kum ve taş gibi kirleticilerin ortadan kaldırılması amacıyla yoğunlaştırılır ve madende zenginleştirilir. Dinlendirme ile zenginleştirme için kısmen kaya fosfatta kalan organik katkılar kullanılır. Kaya fosfat kullanan ülkeler oldukça azdır. Bazı ülkeler kaya fosfat ihraç etmez (ABD) ya da çok sınırlı miktarlarda (Rusya) ihraç eder. Bu durum kaya fosfat maliyetini etkiler. Kaya fosfat kaynağının seçilmesi için sadece elverişlilik yeterli değildir bunun yanı sıra lojistik işleme tesisinin tasarımı, diğer bileşimlerin (Ca, Fe, Al, C, SiO_2 , etc.) miktarı ve çeşidi ve diğer yerel faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu faktörler:

- ☐ Lojistik masrafları belirleyen P_2O_5 içeriği
- ☐ Asit (jips, kalsiyum karbonat) ve yan ürün miktarını belirleyen $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ oranı
- ☐ Kayanın fiziksel kalitesi (işleme sebebiyle toz oluşumu)
- ☐ Çözünmeye ve işleme karışan organik karbonların mevcut olması (yüksek miktarda NO_x ve rahatsız edici kokulara neden olan)
- ☐ Kolaylıkla işlenemeyen aşırı miktarda NO_x in üretilmesine ya da florid salınımlarının çıkmasına ya da tiksotropik çamurların (Fe ve Al bileşimleri sebebiyle) üretilmesine neden olan ve işleme karışan F, Fe, Al gibi bileşimlerin mevcut olması, bu bileşimler kullanılarak malzemelerin pasının giderilmesi (özellikle ısı değiştiriciler ve off gas hatları); filtreleme özelliğinin kaybolması, Belirli bir seviyeye kadar bu bileşim miktarları işe yarayabilir. Çeşitli sebeplerden dolayı istenmeyen diğer bileşimler (Si, As, Cd) Belirli eser elementler mikro besleyici işlevi görebilir ve bu elementler talep edilebilir
- ☐ Kaya fosfatın (ya da bileşimlerinin) işlenmesine yönelik kabiliyetlerin belirlenmesinde analizler yeterli değildir: Her durumda tesis ölçeğinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir ve işlem tasarımını en uygun hale getirmek, işletim parametrelerini uygulamak ve kaya kalitesini sağlamak için uzun vadeli tecrübeler gerekmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

Kaya fosfatın yerine göre seçimi tesiste:

- ☐ Gerekli asit miktarını azaltacaktır,
- ☐ Yan ürünlerin türünü ve miktarını ayarlayacaktır.
- ☐ Çevreye salınımları azaltacaktır.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir, ancak yeterli fosfat kayanın kullanılabilirliğine göre sınırlandırılır.

Finansman

Az miktarda kirlilik içeren kayaların fiyatlarının talebi artıracığı tahmin edilmektedir. [49, ERM,2001].

Uygulama için itici güç

İşlem verimliliği artırıldığı takdirde maliyet kazancı sağlanır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]

5.4.10 Fosfat kaya seçimi (2)

Tanım

Temiz jips üretimi az miktarda kirlilik içeren fosfat kayaların kullanılmasını gerektirir. Yalnızca belirli miktarda jips, inşaat malzemesi olarak ya da kaldırım yapımında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra jipsin yan ürünlerinin kullanıldığı alanlar boyut, ekonomi ve inşaat malzemeleri ve özellikle iç cephe inşaat ürünleri düşünüldüğünde oldukça fazladır. Bu maddenin piyasada kullanılabilmesi için jipsin çok düşük derecede radyoaktif bileşenler içermesi gerekmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Fosfojipsin kıymetlendirilmesi
- ☐ Çevreye yayılacak kirleticilerin daha az miktara indirilmesi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Düşük miktarda kirletici içeren fosfat kayaların seçilmesi zirai topraklarda kadmiyum birikmesi ile bağlantılı olarak bir tartışma konusunu da beraberinde getirmektedir. [49, ERM, 2001]
Ancak, fosfoalçının zenginleştirilmesinin önündeki engel bu madde için bir piyasa bulunamamasından kaynaklanmaktadır.

Finansman

Düşük derecede kirletici içerikli kayaların fiyatlarının taleple birlikte artması beklenmektedir.

Uygulama için itici güç

Fosfoalçının kıymetlendirilmesi durumunda maliyet kazancı

Kaynak.a ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]

5.4.11 Reaktif ekstrasyonla H_3PO_4 yi kadmiyumdan arındırma

Tanım

1973 yılında örnek bir tesiste kadmiyum giderme işlemi için bir kısım kurulmuştur ve cevherlerin yaş olarak sülfürik asitle çözünmesinin ardından bu işlem uygulanmıştır. Bu işlemin daha önceki uygulamasında ters akış etkili ekstrasyon aşaması bulunmaktaydı. Bu aşamada çözelti olarak izopropanol kullanılmaktaydı. Daha sonraki gelişmelerle organik bileşimlerin ham fosforik asitten ayrılması sağlanmıştır. 1990'ların başında, metal içerikler özellikle de kadmiyum için kalite standartları artırılmıştır. Böylece örnek tesis ekstrasyon aşamaları oluşturulana kadar uygulanabilecek işlemleri belirlemiştir.

Kadmiyum giderme tanımı:

- ☐ Kadmiyum, ham fosforik asitten ekstrasyon aşaması aracılığıyla ayrılır. Bu aşamada ters yükün olarak artık çözeltiler/aminler ya da klorokompleksle birlikte amonyum bileşikleri içeren organik bileşimler kullanılır. Organik safha ayrılır
- ☐ Kadmiyum su safhasında (Zn ya da Fe klorokompleksi ya da hidroklorik asit içeren) yeniden ekstrasyon
- ☐ işlemiyle organik safhadan ayrılır. Bu işlem klorokompleksin ve kadmiyumun iki safha arasında karşılıklı olarak yer değiştirmesi gibi düşünülebilir ve bu işlemde safhalar birbirinden ayrılır. Kadmiyum su safhasından ayrılır.

İşlem için ideal derece 15 ile 25 °C. Süreç aralıksız ya da bölümlere ayrılarak sürdürülebilir. İşlemin uygulanması için ön şart fosfat kayadan çıkan H_2SO_4 nin kullanılması ile fosforik asidin üretilmesidir. Bu işlemde HCl ya da HNO_3 kullanılmamalıdır. Kadmiyum, % 28 to 58 w/w aralığında P_2O_5 içerikleri ile fosforik aside uygulanmasıyla %95 oranında azaltılabilir.

Kadmiyum giderme işleminden sonra son işlem basamağı olarak kadmiyum su safhasından ayrılır. Bu işlem aşağıda belirtilen maddeleri kapsar:

- ☐ Su safhasının organik safhadan fiziksel olarak ayrılması
- ☐ Seyreltilmiş hidroklorik asit çözeltisinin damıtılması
- ☐ Kristallimsi değişimde kadmiyum bileşimlerinin çökmesiyle sonuçlanan konsantre asidin soğutulması
- Çökeltile kadmiyum bileşimlerini durultma

Hidroklorik asit ve kadmiyumun ayrılmasının ardından geriye kalan filtre ham fosforik aside geri beslenir ve hidroklorik asit ekstrasyon aşamasında geri dönüştürülür. Bu yüzden sıvılar kapalı devrede işlenir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Kadmiyum verimliliği % 95.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Yüksek enerji tüketimi

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Besleme, gıda fosfatları ya da farmasötik uygulamalar için bu tekniğin kullanılması önerilebilir. [50, German UBA, 2002].

Arseniğin ayrılması için ham aside Na_2S eklenir ve çöktürülen arsenik sülfid filtreleme ile ortadan kaldırılır.

Alki ditiyo fosforik asit ve alkil ester gibi kompleks yapıcılar aracılığıyla kadmiyumun ayrılması çökelme reaksiyonu olarak sınıflandırılabilir çünkü çökelen kadmiyum kompleksi, doğrudan ya da filtre yardımcısı ve ya absorbanın eklenmesinin ardından katı halde ayrıştırılabilir. Bunun gibi bir işlem Belçika'da Tessenderlo Chemie Tesisinde ticari ölçekte uygulanmaktadır.

Özellikle Fe, Al, Mg, and Ca gibi katyonik kirleticilerin çöktürülmesi aracılığıyla yaş fosforik asidin arındırılması için kostik sodayla nötrleştirilir. Çöktürülen metal fosfatlar %18 – 20 P_2O_5 içeren fosfat sodyum çözeltisi ile basınçlanarak filtreden geçirilir. Filtre kekinde P_2O_5 kayıplarını >%10 dan <%5'e düşürmek için trisodyum fosfat çözeltisi ve çöktürülebilir metal hidroksitler elde etmek amacıyla filtre kekine daha fazla kostik soda eklenir. Nötrleştirme işlemindeki fosforik asidin fosfat tuz çözeltisine dönüştürülmesi dolayısıyla kullanımı sınırlıdır. Örneğin, Avrupa Birliği'nde yaş fosforik asit bu döngüde deterjan yapımında eklenen fosfatların(pentasodyum trifosfat) üretilmesi için kullanılır. [15, Ullmanns, 2001].

Finansman

Yüksek ek maliyet

Uygulama için itici güç

Gübre dozu dışındaki dozlar için kalite standartları

Kaynakça ve örnek tesisler

[50, German UBA, 2002], Chemische Fabrik Budenheim (CFB), Uygulama kullanımda değildir.

5.4.12 Sürüklenen maddelerin ayrılmasında kullanılan seperatörler

Tanım

Temizleyici atıklarının P_2O_5 ile kirlenmesini en aza indirmek için vakumlu flash soğutuculardan ve vakumlu evaporatörlerden gelen buharlar, buhara katılmış fosforik asit damlacıklarının giderilmesi amacıyla önce seperatöre gönderilir.

Seperatörün kullanılmasına karşın gaz temizleyici ve kondansör atıkları düşük seviyede fosforik asit içerebilir. Fosfat giderme, magnezyum amonyum fosfat(strüvit) ya da kalsiyum fosfat çökelme ile gerçekleştirilir. Birçok fosfor geri kazandırma tesisi kurulmasına rağmen fosfat giderme işlemi fosforik asit tesislerinde uygulanmamaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Artırılmış P_2O_5 verimliliği ve fosfat salınımlarının daha az oranda suya karışması

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Flash soğutma ve vakumlu evaporasyon işlemlerinin yer aldığı ortamlarda uygulanabilir.

Sıvı pompa halkasının kullanılması, halkanın geri dönüştürülmesi ile temizleme ya da temizleyici madde kullanılması sonucunda benzer sonuçlar elde edilebilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Fosilik asidin geri kazandırılması için bazı bilgiler gerekebilir.

Uygulama için itici güç

Salınımların engellenmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

5.4.13 Fosfoalçının kıymetlendirilmesi ve tahliye edilmesi

Tanım

Günümüzde, Avrupa Birliği'nde denize boşaltım yasaklandığı için tesisler karaya boşaltım yapmaktadır. [154, TWG on LVIC-AAF]

Jips boşaltım alanlarının tasarlanması ve inşa edilmesi için göz önünde bulundurulması gereken kriterler, hem jipsin hem de asidik baca atığının kapalı bir sistemde saklanması gerektirir. Toprak altının ve yer altı suyunun asidik ve kirlenmiş fosfoalçı sızıntısına ve akmalara (proses suyu ve yağmur suyu) karşı korunması için, sızıntı biriktirme hendeği, kuyu açma, bariyer ve kaplama sistemi gibi sıkı önleyici tedbirler gerekmektedir. Bunun yanı sıra, bu bölgeleri çevreleyen alanlar da ve su sistemlerinde kirliliği en aza indirmek ve ya önlemek için atık taşkınlarının önlenmesine yönelik tedbirler alınmalıdır. Atıklar sistemden ayrılmadan önce nötrleştirme ile eser elementlerin, çözünebilir P_2O_5 'nin sabitleştirilmesi gibi uygun önlemler alınmalıdır. Jips yığını oluşturulurken yapılacak kontrollerin yanı sıra, asit tesisinin üretimi durdumasının üzerinden yıllar geçse dahi jips yığınlarından gelen sızıntıların iyileştirilmesi gerekmektedir.

Fosfoalçı boşaltım sorununun çözümü için düşünülebilecek üçüncü yol jipsin kalitesini artırmak olabilir böylece, doğal jips ve baca gazı kükürtsüzleştirme jipsi kaynağı olarak kullanılabilir. Fosfoalçı kullanımına ilişkin birçok örnek mevcuttur. Tablo 5.10'da fosfoalçının uygulandığı alanlara yönelik bilgilere yer verilmiştir. Farklı ticari amaçlı uygulamaları, farklı türde jipsin kullanılmasını gerektirir.

Geçmişte, jipsin kullanımına ilişkin işlemlerin bir kısmı başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Birçok durumda jipsin radyoaktivite yönü önemli bir sorun teşkil etmiştir. Ayrıca asidite ve jipste bulunan P_2O_5 içeriği de önemli bir faktördür. Fosfoalçının kullanılması, temiz ve saf bir jipsin üretilmesini gerektirmektedir.

	Anhidrit $CaSO_4$	Dihidrat $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	Hemihidrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
İnşa	Şap çimentosu (düzenleyici olarak)	Çimento (düzenleyici Olarak)	Plaster (sıva), Alçı plaka, taş yünü kaplama Jips blokları, şap
Ziraat	Kasium kaynağı olarak toprak bakımında, sülfür dolgusunda, böcek ilaçlarındaki katkı ve gübre üretiminde	Toprak bakımında, böcek ilaçlarında, ve gübre üretiminde katkı olarak	Kalsiyum ve sülfür kaynağı
Ticari amaçlı kullanım/diğer	katkı/farklı uygulamalar için pigment	katkı/farklı uygulamalarda pigment, amonyum sülfat ve sülfürik asit üretiminde	katkı/ farklı uygulamalarda pigment

Tablo 5.10: Fosfoalçı kullanımına genel bakış [29, RIZA, 2000]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Fosfoalçının kıymetlendirilmesi iyi bir çözüm olabilir.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Denize boşaltım: fosfoalçı büyük çapta kirletici içerebilir bunlardan bazıları çevre ve insan sağlığı için tehlikeler oluşturmaktadır.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Piyasa uygun olduğu takdirde kıymelendirme uygulanabilir. Avrupa’da günümüzde yalnızca Prayon S.A(Belçika) tarafından üretilen fosf alçı plaster olarak ticari amaçla kullanılmaktadır(toplam üretimin %80’i). Finlandiya’da (Kemira) fosfoalçının bir kısmı kağıt sanayide kullanılmaktadır. Hollanda’da (Kemira), fosfoalçı inşaat malzelelerinde(plaster, tuğla, sıva tahtası) kullanılmaktadır ve olumlu sonuçlar vermektedir.

[33, VITO, 2005]’ye göre fosfoalçının kıymetlendirilmesinde karşılaşılan en büyük sorun düşük fiyatlı bir ürün olan bu maddenin nakliyesidir.

Finansman

Fosfoalçının kıymetlendirilmesine bağlı olarak maliyet kazancı

Uygulama için itici güç

Yüksek miktarda fosfoalçı yan ürününün kıymetlendirilmesi ya da boşaltılması için gereklilikler

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005]

5.4.14 Fosfoalçının kalitesinin artırılması

Tanım

Fosfoalçıdaki birçok kirletici en küçük jips partikülleriyle zenginleştirilmektedir. Bu kirleticiler arasında cıva, yaygın olarak bilinen ağır metaller, radyonüklidler ve lantanidler bulunmaktadır. Partikül boyut fraksiyonunu en küçük partiküllerle ayırarak geriye kalan jipsin kalitesi sürekli olarak artırılabilir. Jipsin hidrosiklondan geçmesi ile ayırma gerçekleşir. Bu işlem, Hollanda'daki Kemira ve Hydro Agri tesislerinde denenmiştir. [29, RIZA, 2000]. Bu işlemde toplam jipsin yalnızca %4'ü ayrılma sonucunda saflaştırmıştır. Bu tekniğin ticari amaçlı olarak uygulanması için deneme seviyesinde gerekli hidrosiklonlar kadar ya da daha az hidrosiklon gerekebilir. Ancak bu işlemde çoklu-hidrosiklona ihtiyaç duyulabilir bu yüzden ölçek büyütme gerek yoktur.

Fosfoalçı çamurunda en küçük partiküllerin ayrılması; jipsin yıkanması ve filtrelenmesi için olumlu bir etki yaratabilir. Hollanda'daki Kemira ve Hydro Agri pilot tesisleri normalde palpa alma filtresi kullanımına karşın, hidrosiklon aracılığıyla partikül boyutu ayırma işleminden geriye kalan çamurun yıkanması ve filtrelenmesi sonucunda önemli miktarda P_2O_5 jipsten ayrılır. Bu yüzden bu P_2O_5 değerlerini işleme geri döndürmek mümkün olabilir, bu sayede de P_2O_5 verimliliği artmış olur. Vakumlu filtreleme sonrasında %10'dan daha az nem içeriğine sahip olan jips keki kalır. Jips ürünlerinin daha detaylı olarak sanayide işlenmesi için buna yakın değerler gerekmektedir.

Hidrosiklonda ayrılan ince parçalar damıtılmış çamur olarak açığa çıkar (0.5 – 1 wt-%). Saflaştırılmış maddelerin içinde bulunan yüksek oranda kirleticiler yüzünden bu fraksiyon için uygun bir uygulama alanı bulmak zordur. Geriye kalanlar ise ya denize boşaltılır ya da karada depolanır. Karada depolanma durumunda ince parçalar filtreleme yöntemiyle çamurdan arındırılmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Yeniden kullanım ya da boşaltım için daha temiz fosfoalçı
- ☐ Üretim işlemi için P_2O_5 verimliliğini artırma

Çapraz medya etkileri

- ☐ Elektrik tüketimi
- ☐ Yüksek miktarda kirletici fraksiyonlar dikkate alınmalıdır.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir ancak ticari ölçekteki uygulama belirli değildir.

Finansman

Fosfoalçı kıymetlendirilebilirse maliyet kazancı elde edilebilir.

Uygulama için itici güç

Çevresel faydalar ve maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000]. Kemira Agro Pernis kapatılmadan önce birkaç deney yapmıştır. Bu deneylerin başlıca hedefi jipsi inşaat işlerinde kullanılabilir hale getirmektir.

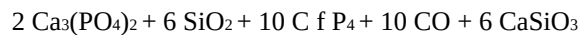
5.4.15 Termal işlem

Tanım

Termal işlem için bkz. [155, European Commission, 2006].

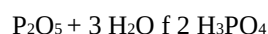
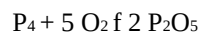
Termal fosforik asit üretimi iki aşamada gerçekleşir. Birinci olarak, fosfor, fosfat kayadan üretilir. Sonrasında fosfor, fosforik asit üretmek için hidratlanan P_2O_5 e hava ile oksitlenir.

Fosfor fosfat kayadan elde edilir. Örnek tesisler çökelti kaya ya da volkanik kayaları birlikte kullanır. İşleme, fosfat kayanın öğütülmesiyle başlar. Fosfat kaya, granülatörde pelet üretmek amacıyla fosfor içeren çeşitli atık buharların, kilin ve suyun içinde bulunduğu çamurla karıştırılır. Peletler bir haznede yaklaşık 800 °C’de sinterlenir. Peletlerin yaklaşık 1500 °C’de elektriğe dayanıklı haznelerde kokla(indirgeyici ortam için) ve çakılla(cüruf oluşumu) ısıtılması sonucunda fosfor, sinterlenen peletlerden ayrılır. Reaksiyon kısaca aşağıdaki gibidir:



İşlem sonucunda gazlı fosfor, karbonmonoksit ve sıvı cüruf elde edilir. Gaz safhası tozu ortadan kaldırmak için elektro filtreden geçer.(Cottrell tozu) daha sonra yoğunlaştırmayla birlikte gazlı fosfor geri kazandırılır. Geriye kalan gaz safhası tesiste yakıt gazı olarak kullanılır(sinterlene haznelerinde) ya da civardaki enerji tesislerine satılır. Geriye kalan gaz-kaldıysa- ateşe verilir. Sıvı cüruf toplu halde haznelerden boşaltılır, fosforlu cüruf(çok miktarda) Ve fosforlu demir önalaşımı yan ürünü elde edilir. Daha detaylı işlemlerin ardından, fosforlu cüruf büyük inşaat işlerinde temel malzemesi olarak kullanılırken, fosforlu demir önalaşımı ise demir çelik sanayinde çelik katkısı olarak kullanılır. Fosfor işleminde P-geri kazanımı verimliliği yaklaşık%94’tür. Geriye kalan fosfor fırın cürufu olarak kalır(reaksiyona uğramamış fosfat). Küçük miktarlar ise fosforlu demir ön alaşımı(alaşım olarak) ve Cottrell tozu olarak kalır.

Fosfordan fosforik asit üretebilmek için öncelikle fosfor havayla birlikte reaksiyon haznesine getirilir, ardından fosfor P_2O_5 ye oksitlenir. Bu reaksiyondan çıkan ısı yüksek basınçlı buharın üretilmesi için kullanılır. Sonrasında P_2O_5 damıtılmış fosforik asitle temasa geçer ve fosforik asidi oluşturmak için asidin içindeki suyla tepkimeye girer. Bu işlem için iki ayrı yöntem kullanılabilir. Birincisinde, P_2O_5 nin damıtılmış fosforik asitle absorpsiyonu, fosfor oksidasyonunun gerçekleştiği reaksiyon ünitesinde meydana gelir. Diğerinde ise P_2O_5 Fosforik aside tepkimesi ayrı absorpsiyon kulasinde gerçekleşirken enerji kazanımı yüksek basınçlı buhar olarak meydana gelir. Fosfordan fosforik asit üretimi aşağıdaki reaksiyona göre ortaya çıkar:



Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Daha saf asitdin üretilmesi

Çapraz medya etkileri

Tablo 5.1’de salınım seviyelerine ilişkin örnekler ve ortaklaşa ortaya çıkan verime ilişkin bilgiler yer almaktadır, Tablo 5.12’de ise H_3PO_4 üretiminde termal işlemler sonucu tüketilen enerji seviyeleri yer almaktadır. Forfordan elde edilen fosforik asidin üretiminde ortaya çıkan salınımlar ve atık kaynakları:

1. fosfat kaya peletlerinin sinterlenmesi ve sinter kazanında kokların kurutulması

Sinterleme kazanından çıkan artık gazlar toz, florid, fosfat, ağır metaller, radyo nükleidler, SO_2 ve NO_x gibi birçok kirleticiyi içinde barındırır. Fırınlardan çıkan artık gazlar havaya salınmadan önce kapalı su sistemi içerisinde iki aşamalı temizleme yöntemiyle temizlenir. Birikmeyi önlemek için kirleticiler nötrleştirme yöntemi ile devir daim eden yıkama suyu buharından ayrılır. Bu işlemde sonra çöktürme ve katı maddelerin ayrılması gelir. Elde edilen katı maddeler fosfat kaya ya da çamur pompa istasyonu aracılığıyla işleme geri döndürülür. (kurutmadan sonra)

2. Cottrell tozunun kalsinasyonu , yakıt gazlarının ateşe verilmesi ve sıvı cürufun fosfor kazanından boşaltılması

Fosfor kazanında üretken gaz safhası elektrofiltre ile ortadan kaldırılabilen büyük miktarda tozu(Cottrell tozu) içinde barındırır. İşlemde yer alan kapalı çemberlerin kullanılmasıyla(atık buharların yeniden kullanılması) toz, ağır metallerde(özellikle çinkoda) ve radyonüklidlerde(^{210}Po ve ^{210}Pb gibi) zenginleştirilir.Toz suyla karıştırılır ve çamur pompa istasyonunda geri dönüştürülür. Ancak tozdaki yüksek miktarda çinko içeriği sebebiyle aşırı yığılmayı önlemek için bir kısmı ayrılır. Toz (toz salınımı, F ve P_2O_5) kalsine edilir ve depolanır. Yakın gelecekte her çeşit radyoaktif atık için sıradan depolar yerine özel depolar kullanılacaktır. Gazda çıkan fosforun geri kazandırılmasının ardından geriye kalan gaz özellikle karbonmonoksit içerir. Bu gaz tesiste yakıt gazı olarak kullanılır ya da civardaki enerji tesislerine(sinterleme kazanları) satılır. Geriye kalan artık gaz ateşe verilir. Bu işlem SO_2 ile NO_x nin havaya salınmasına neden olur. Sıvı cürufun fosfor kazanından boşaltılması esnasında çıkan buhar giderilir, havaya salınmadan önce venturi temizleyicide suyla yıkanır. Fosforla temasa geçen işlem artıkları atık su istasyonuna gönderilir. İyileştirme (sedimentasyon, nötrleştirme, çöktürme ve oluşan katı maddelerin ayrılması) sonrası suyun %70-90’ı işlem içerisinde geri dönüştürülür.Kalan su P_2O_5 nin giderilmesi için kireçle işlenir ve sonrasında denize boşaltılmadan önce biyolojik atık su iyileştirme tesisinde de işlenir. Katı tüm maddeler işlemde geri dönüştürülür.

3. Asit tesisinde fosfor oksidasyonu ve asitteki arseniğin giderilmesi

Asit kulesinden gelen artık gazlar P_2O_5 kalıntılarıyla ve fosforik asitle kirlenir. Salınımları en aza indirmek için artık gaz soğutulur, devir daim eden asit vesuyla yıkanır, en sonunda da venturi temizleyici ve buğu çözücüde işlenir(damıtılmış asit) Geri kazanım sistemindeki hava tahliyesi, yaş fosforik asit arındırma ya da çamur pompalama istasyonunda kullanılabilir. Asit tesislerinden çıkan salınımlar, sinterleme tesisi ve fosfor tesisiyle kıyaslandığında daha azdır.

Özel uygulamalar sebebiyle(gıda katkı maddesi, içecekler) fosforik asitte bulunan arsenik katkıları ortadan kaldırılmalıdır. Bu maksatla sodyum hidrojen($NaHS$) sülfid aside eklenir ve bunun zerine de arsenik, arsenik sülfid(As_2S_3)olarak çöktülür. Ayırma ve işleme sonrasında konsantre bir şekilde arsenik elde edilir ve tehlikeli kimyasal madde olarak depolanır.

Emission or generation of		Ton başı P ₂ O ₅	
Havaya	Fosfat(P)	0.6	kg
	Fluorin (F)	0.1	
	Toz	0.4	
	Kadmiyum	1.0	gr
	Kurşun	6.0	
	Çinko	5.9	
	Po-210	3.5	MBq
	Pb-210	0.3	
Suya	Fosfat (P)	0.7	kg
	Fluorin (F)	0.7	
	Kadmiyum	0.2	
	Cıva	<0.01	gr
	Arsenik	<0.07	
	Ağır metaller	14	
	Po-210	0.05	MBq
	Pb-210	0.06	
Yan ürün	Yakıt gazı ⁽¹⁾	1500 – 1600	Nm ₃
	Fosfor fırın cürufu	3.2	ton
Atık	Cottrell tozu	3.2	kg
	Arsenik sülfid filtre keki	0.1	
1)1998 yılında bu gazın %20'si ateşe verilmiştir.			

Tablo 5.11:Termal H₃PO₄ nin üretimi için salınım seviyeleri ve randıman [29, RIZA, 2000]

İşletimsel veri

Tablo 5.12'de termal H₃PO₄ üretimine ilişkin tüketim seviyeleri

Tüketilen	Ton başı P ₂ O ₅	
	Seviye	Ünite
Fosfat kaya	3.0 – 3.4	ton
Çakıl	0.2 – 0.3	
Kok	0.5 – 0.6	
Proses suyu	40	m ³
Soğutma	120	
Elektrik enerjisi	5700 – 6000	kWh
doğal gaz	n.a.	
Buhar	n.a.	

n.a. = mevcut değil

Tablo 5.12:Termal H₃PO₄ üretimine ilişkin tüketim seviyeleri [29, RIZA, 2000]

Uygulanabilirlik

Günümüzde fosforun yalnızca %20'si fosforik aside dönüştürülebilmektedir. Geçmişte termal fosforik asidin büyük bir bölümü sodyum fosfat tuzlarının üretimi için kullanılmaktaydı. Ancak termal fosforik asit saflaştırılmış yaş fosforik asitle değiştirilmiştir.(finansman bazında) Termal fosforik asit mikro elektronik sanayinde metal zemin iyileştirmede ve içeceklerin asidize edilmesinde gerekli olan saf asidin özel uygulamalarda kullanması için üretimi yapılmaktadır.

Finansman

Yaş işleme kıyaslandığında ton başı H_3PO_4 için üretim masrafları

Uygulama için itici güç

Üretim saflığı

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000], Thermphos International, Vlissingen

5.5 Fosforik asit için BAT

BAT, bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygular.

Depolamaya ilişkin BAT [5, European Commission, 2005]'te yer alan maddeleri uygular.

Yaş işlem uygulayan mevcut tesisler için BAT, aşağıda yer alan tekniklerin uygulanmasıyla BAT %94.0 – 98.5 oranında P_2O_5 verimliliği sağlanır

- ☐ Dihidrat işlemi ya da geliştirilmiş dihidrat işlemi (bkz. Bölüm 5.4.1)
- ☐ Kalma süresinin artırılması (bkz. Bölüm 5.4.1)
- ☐ Yeniden kristalleştirme işlemi (bkz. Bölüm 5.4.3, 5.4.4 ve 5.4.5)
- ☐ Palpını alma (bkz. Bölüm 5.4.6)
- ☐ Çift aşamalı filtreleme (bkz. Bölüm 5.4.4 ve 5.4.5)
- ☐ Fosfoalçı yığınının suyun geri dönüştürülmesi (bkz. Bölüm 5.4.1)
- ☐ Fosfat kaya seçimi (bkz. Bölüm 5.4.9 ve 5.4.10).

Yeni tesisler için BAT, çift aşamalı filtreleme ile yeniden kristalleştirme işlemi uygulanarak %98 ya da daha fazla oranda P_2O_5 verimliliği sağlamayı amaçlar. (bkz. Bölüm 5.4.4 ve 5.4.5).

BAT, yaş işleme ilişkin aşağıda yer alan tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla P_2O_5 salınımlarının azaltılmasını amaçlar(bkz. Bölüm 5.4.12):

- ☐ Sürüklenen maddelerin ayrılmasına kullanılan seperatörler(vakumlu flash soğutucuların ve/veya vakumlu evaporatörlerin kullanıldığı yerlerde)
- ☐ Sıvı halkanın işlemde geri dönüştürülmesini sağlayan sıvı halkalı pompalarla temizleyici sıvının geri dönüştürülmesini sağlayan temizleme işlemi

BAT, kumaş filtrelerin ya da seramik filtrelerin kullanılmasıyla toz seviyelerini 2.5 – 10 mg/Nm³ ye düşürmeyi ve kaya öğütme işleminde ortaya çıkan toz salınımlarını azaltmayı amaçlar. (bkz. Bölüm 5.4.8).

BAT, taşıyıcı kuşak, yapı içi depolama, tesis zemininin ve rıhtımın düzenli olarak süpürülmesi/temizlenmesi ile fosfat kayanın dağılmasının önüne geçmeyi amaçlar.(bkz. Bölüm 5.4.8).

BAT, uygun temizleme sıvılarının kullanılmasıyla florid salınımlarının düşürülmesini ve bu salınımların HF olarak ifade edilen seviyelerinin 1 – 5 mg/Nm³ olmasını amaçlar.(bkz. Bölüm 5.4.7).

Yaş işlemler için BAT, üretilen fosfoalçının ve fosforik asidin pazarlanmasını, Pazar imkanı yoksa tahliye edilmesini amaçlar. Fosforalçı yığını ve bu yığınlardan geri dönüştürülen suya ilişkin ihtiyati tedbirler için:(bkz.Bölüm 5.4.13).

Yaş işlemler için BAT, dolaylı yoğunlaştırma sisteminin kullanılmasıyla, geri dönüştürme ile temizleme işlemiyle ya da temizleme suyunun pazarlanmasıyla florid salınımlarının suya karışmasını engellemeyi amaçlar.(bkz. Bölüm 5.4.7).

BAT, aşağıda yer alan tekniklerin uygulanmasıyla atık suyun iyileştirilmesini amaçlar(bkz. Bölüm 5.4.7)

- ☐ Kireçle nötrleştirme
- ☐ filtreleme ve tercihen sedimantasyon
- ☐ katı maddelerin fosfoalçı yığına geri dönüştürülmesi

HİDROFLUORİK ASİT

6.1 Genel Bilgi

Avrupa Birliği'nde HF üretim kapasitesi yıllık yaklaşık 300000 tondur. Üretimin yaklaşık %80'i anhidrik yapıdayken kalan kısmı suludur. Bu üretimin yarısı üretim firmalarında aracı olarak kullanılırken diğer yarısı serbest piyasada satılmaktadır. fluorokarbon için ham madde olarak kullanılmasının yanı sıra çelik, cam ve alkilleme işlemlerinde de kullanılır. Son yıllarda piyasa oldukça durgundur. HF fluoropolimerin yanı sıra inorganik tuzlar, hirdoklorofluorokarbonlar ve perfluorokarbonlar için ham madde olarak kullanılmaktadır.

Farklı kalitede HF, piyasada talep edilmektedir, bu da gereksinimlere bağlı olarak farklı arındırma önlemlerinin alınmasını gerektirir.

Üreticiler HF'nin 25 yıldır güvenli bir şekilde işlenmesi ve üretilmesi için maddenin zehirli ve aşındırıcı özelliklerini de göz önünde bulundurarak ortak bir kılavuz ve tavsiye kararı ortaya koymuştur.

Avrupa Birliği tesisleri; Çek Cumhuriyeti'nde, Birleşik Krallık'ta, Almanya'da, Fransa'da, İtalya'da, İspanya'da ve Yunanistan'da yer almaktadır.

Tablo 6.'da Avrupa'da bulunan üretim tesislerine yer verilmiştir. Bu tesislerin birçoğu 1917 ve 1989 yılları arasında kurulmuştur fakat hepsi son oniki yıl içerisinde yenileme işlemlerinden geçmiştir. Tesis hacimleri yılda 5000 tondan 40000 tona kadar değişmektedir. Avrupa'da yaklaşık 400 kişi HF üretiminde doğrudan istihdam edilmektedir .

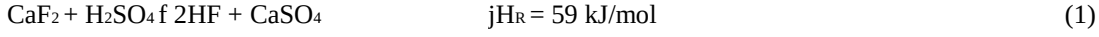
Şirket
Arkema SA, (formerly Atofina SA), Pierre-Bénite
Lanxess, (formerly Bayer AG), Leverkusen
Derivados del Fluor SA, Ontón
Fluorchemie Dohna GmbH, Dohna
Fluorchemie Stulln GmbH, Stulln
Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
INEOS Fluor Limited, Runcorn
Chemical Works Lubon S.A., Lubon
Phosphoric Fertilizers Industry SA, Thessaloniki
Solvay Fluor GmbH, Bad Wimpfen
Solvay Fluor Italy, Porto Marghera
Spolchemie AS, Ústi nad Labem

Tablo 6.1: Avrupa'daki HF üretim tesisleri
[6, German UBA, 2000, 22, CEFIC, 2000, 24, Drevet, 2000]

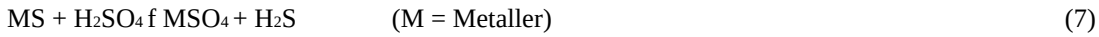
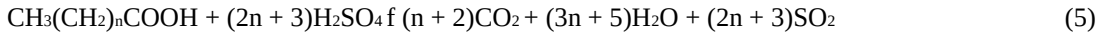
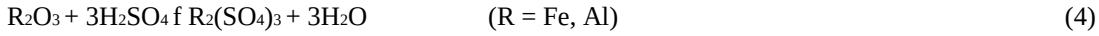
6.2 Uygulanmış işlemler ve teknikler

6.2.1 Genel bakış

Hidrojen florid ve hidrofluorik asit, yüksek sıcaklıkta konsantre sülfürik asidin kullanılmasıyla ve kuru fluorspat dönüşümü aracılığıyla üretilmektedir. Üretim aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir:



Fluorspatta bulunan kirlilik nedeniyle ikinci bir reaksiyon(lar) mevcuttur. Bu reaksiyonlar; silikon tetrafluorid, sülfür dioksit, hidrojen sülfid, karbon dioksit, su ve sülfür gibi maddeler oluşturarak ana reaksiyonla birlikte gerçekleşir. Reaksiyon için gerekli denklemler aşağıdaki gibidir :



Reaksiyonla oluşturulan H_2S reaksiyon (8)'e göre sülfüre dönüştürülür. Bu reaksiyonlarla oluşan su sülfürik asitteki absorpsiyon ile ortadan kaldırılır. reaktörü besleyen sülfürik asit konsantrasyonunu elde etmek amacıyla (9) denkleme göre SO_3 elde etmek için sabit seviyede oleum eklenir.



Alternatif olarak H_2SiF_6 'den başlayarak HF üretilebilir. (bkz. Bölüm 6.4.10).

6.2.2 Fluorspat

[22, CEFIC, 2000]

HF üretimi için kullanılan ham madde fluorspatdır. Fluorspat, ham cevherde %30-60 oranında CaF_2 içeriğine sahiptir. Ham cevher öğütülür ve CaF_2 maden alanında fiziksel yüzdürme (flotasyon) ile diğer minerallerden ayrılır. Flotasyon kimyasalları günümüzde doymuş ve doymamış bitkisel yağ asitleri olarak kullanılır. %97 oranında CaF_2 içermesi gereken geri kalan fluorspar asit spar olarak kullanılmaktadır.

Tablo 6.2'de asit spar bileşimlerine yer verilmiştir. Asit spar çapta 0.2 mm'den daha fazla fraksiyon içermemelidir. Toz üretimini düşürmek için %10 oranında su içeriği ile kullanıcıya dökme malzeme olarak ulaştırılır.

Florspar, hidrojen florid tesisinde besleme maddesi olarak kullanılmadan önce kurulanmalıdır. Bu işlem yaklaşık 120 °C'de doğrudan ısıtılmış duman gazı kurutucularda gerçekleşir. Bunun haricinde sparı kurutulmuş olarak doğrudan alan ve spar kurutma ekipmanına sahip olmayan tesisler de bulunmaktadır.

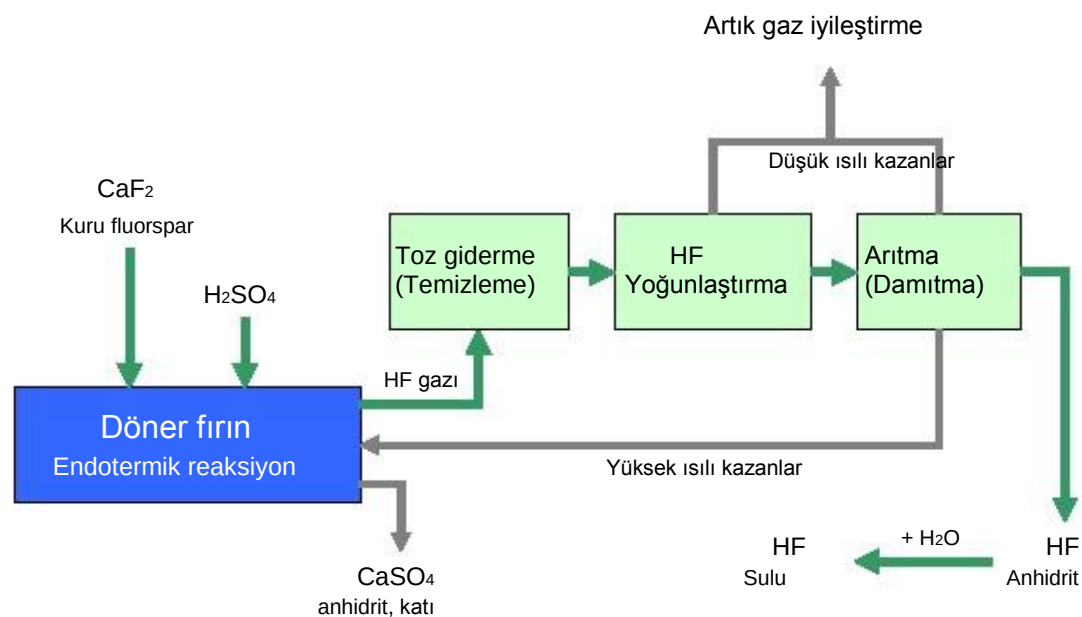
Bileşim	Pay (içerik %) Kabul edilebilir maksimum değerler
CaF ₂	>97.0
SiO ₂	<2.0
CaCO ₃	<2.0
Artık oksitler (Fe and Al)	<2.0
MgCO ₃	<1.0
BaSO ₄	<1.0
Sülfidler(S)	<0.05
Fosfatlar(P ₂ O ₅)	<0.2
Flotasyon kimyasalları (Doymuş ve doymamış yağ asitleri)	<0.3

Tablo 6.2: Asit spardaki bileşenler
[22, CEFIC, 2000]

6.2.3 Reaksiyon aşaması ve kapasiteyi artırma seçenekleri

Resim 6.1’de HF üretimine genel bir bakış sunulmaktadır. Kullanımda olan HF işlemleri, doğrudan ısıtılmış duman gazı döner fırınları kullanılarak devam ettirilir. SO₃, oleum olarak tedarik edilir. Oleum; tesisin yoğunlaştırma bölümünde ve proses gaz temizleme işleminde temizleyici madde olarak kullanıldıktan sonra devir daim eden sülfürik asit içerikli katı maddelerle, suyla ve konsantre sülfürik asitle(%95 to 99 H₂SO₄) karıştırılır. Bu noktadan itibaren% 90 to 95 H₂SO₄ konsantrasyona sahip “besleme sülfürik asit” olarak adlandırılır. Endotermik reaksiyon için enerji, fırının çelik kabuğunun yaklaşık 450 °X ye kadar ısıtılmasıyla sağlanır

Tüm HF tesisi HF salınımlarını en aza indirmek için vakumlu sistemde çalışır. Atıkgaz hacmini azaltmak amacıyla hava girişini engellemek için reaktörler çok iyi bir şekilde mühürlenmelidir. [22,CEFIC, 2000].



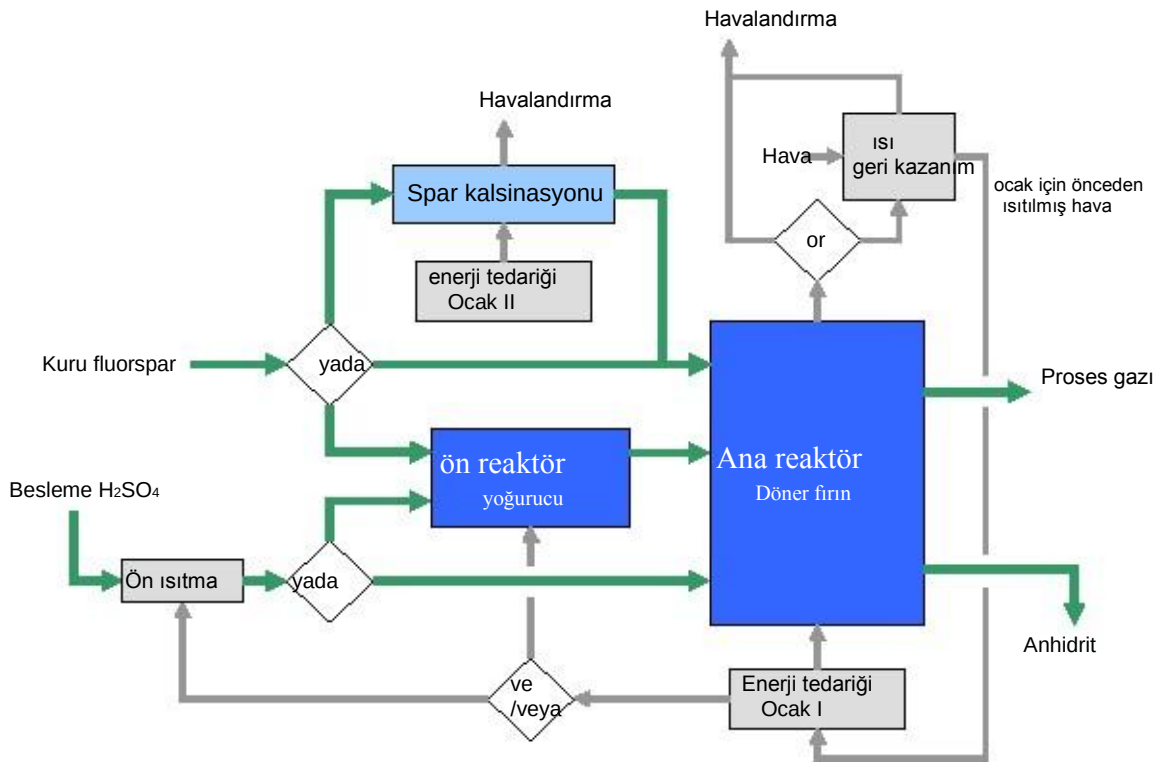
Resim 6.1: HF üretimine genel bakış
Resim [22, CEFIC, 2000] and [20, Eurofluor, 2005]’den alınmıştır.

Bu düzenlemeye göre ısıtılan fırın zemininde yaklaşık 1 ton HF/d 5 -10 m² üretilmesi gerekmektedir. Kurutulan fluorspar flotasyon kimyasalları yüzünden sülfürik asitle zor karışır. Tablo 6.3'te adı geçen fırın için daha yüksek HF üretim kapasitesi sağlamak için sunulan alternatifler yer almaktadır. Resim 6.2'de enerji tedarik ve ısı geri kazanımı dahil olmak üzere farklı seçeneklere yer verilmiştir. Enerji tüketimi bir çok tesiste ısı geri dönüşümü ile düşürülmüştür. Bu işlemden, ısı kaynağı olarak döner fırın duman gazı kullanılarak ısı eşanjöründe ana ocağa gönderilen havanın önceden ısıtılmasıyla gerçekleşir. HF çözeltisinin üretilmesi, fırında yüksek miktarda H₂O nin bulunması sebebiyle daha fazla yakıt tüketimine neden olur.

Ön ısıtma H ₂ SO ₄	
Ön reaktör (yoğurucu)	Kısmen tepkimeye girmiş kütlelerin döner fırın için besleme olarak kullanılmasından önce dolaylı olarak ısıtılmış ön reaktörde fluorsparın ve sülfürik asidin(besleme) karıştırılması. Ön reaktörde reaksiyon karışımı sıvıdan macuna döner, yapışkanlı bir yapıya sahiptir, aşındırıcı ve yıpratıcıdır. Aşınmayı önlemek için inşaat malzemelerine ilişkin özel bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır. Ön reaktörlerin kullanılması ısıtılmış fırın zeminini %30 oranında azaltır.
Kalsinasyon	Kurutulmuş fluorsparın oksijen içerikli duman gazlarıyla 400 – 450 °C'de kalsinasyonu. Kalsine edilmiş spar organik maddelerden arındırılmıştır. %95 'i yakmıştır(CO ₂ ve H ₂ O) ve % 5'i ise salınır. Sülfürik asitle çok kolay beslenebilir. SO ₂ oluşumu tercih edilmez. Isıtılmış fırının günlük 1 ton HF üretimi 2.5 – 3 m ² 'tür.

Tablo 6.3: Fırınlarda daha fazla üretim kapasitesine ulaşmak için seçenekler

Proses gazları, besleme sonunda ya da fırının anhidrit boşaltımı sonunda tahliye edilir. Birinci durumda reaktör sisteminden ayrılan proses gazlarının ısısı yaklaşık 150 °X dir, ikinci durumda anhidritin derecesi 200 – 220 °X aralığındayken yaklaşık 220 °X derecedir.



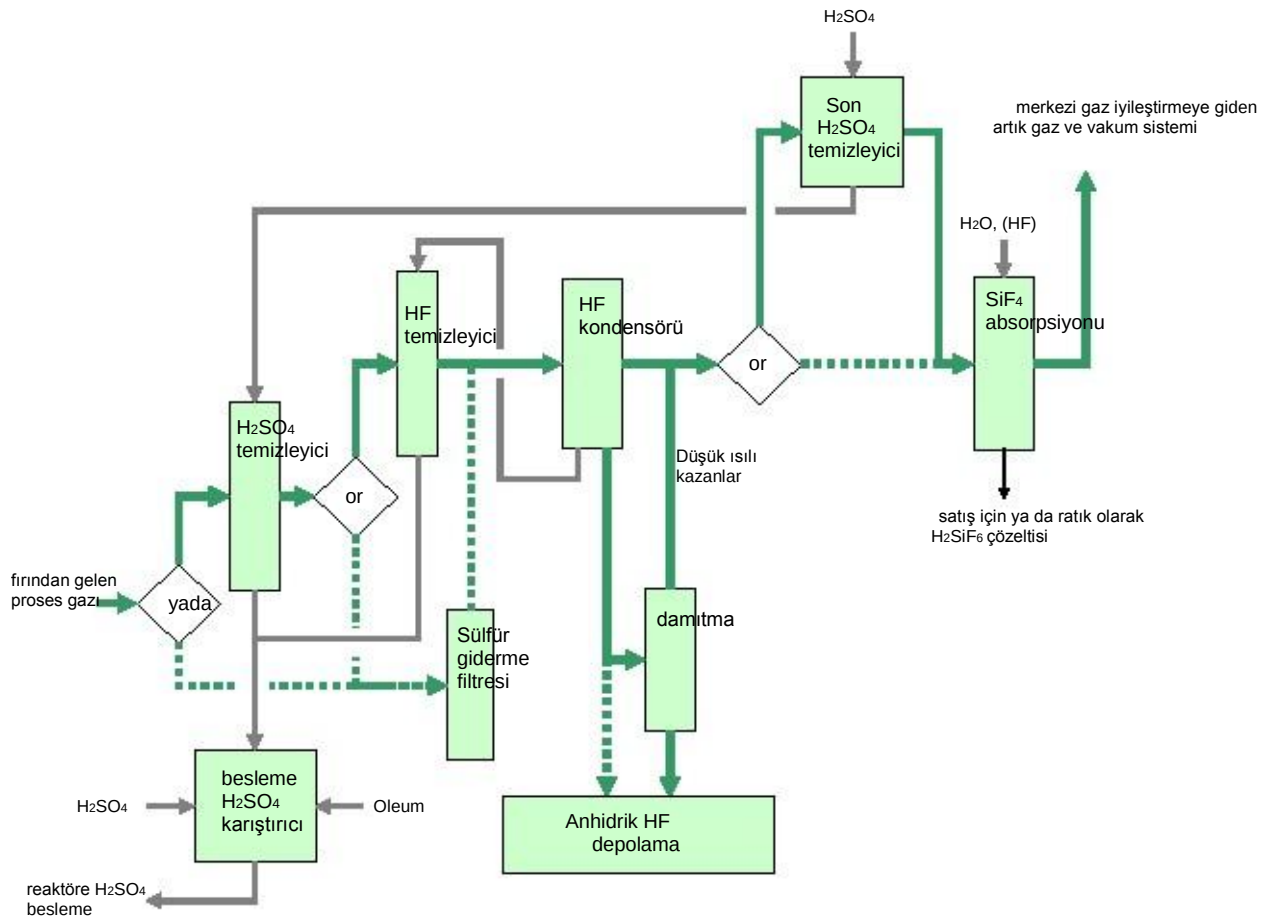
Resim 6.2: Fırının üretim kapasitesinin artırılması ve enerji tedariki/geri dönüşüm [22, CEFIC, 2000]

6.2.4 Proses gazı iyileştirme

Reaktörden ayrılan proses gazı toz ve çıkış havasının yanı sıra kullanılan fluorsparın kalitesine göre belirlenen miktarlarda H_2O , SO_2 , CO_2 , sülfür gazı, SiF_4 ve diğer gazları içerir. HF tesisinin bu kısmının başlıca işlevleri aşağıdaki gibidir:

- CaF_2 ve $CaSO_4$ tozunun giderilmesi
- HF'yi yoğunlaştırmak
- düşük ve yüksek derecede kaynayan kirletici maddelerin ham HF'den uzaklaştırılması

Resim 6.3'de gösterildiği gibi bu hedeflere ulaşmak için çeşitli imkanlar bulunmaktadır:



Resim 6.3: Proses gazı iyileştirme seçenekleri
[22, CEFIC, 2000]

Birçok HF tesisinde, proses gazlarının 100 °C 'nin altında soğutulması amacıyla gazlar önce tozdan ve sudan arındırmak için konstantre H_2SO_4 ile ön-arındırma kolonunda temizlenir. Kalan tozun H_2SO_4 ve suyun giderilmesi ve gazın 20 °C'de soğutulması için ikinci aşamada HF sıvısı kullanılarak su verme ve temizleme işlemi uygulanır. HF ile temizleme sırasında sülfür gazı kısmen bayağılaştırılır. Buna alternatif olarak, temizleyicilerin kullanılmaması ya da yalnızca ikinci temizleyicinin kullanılması ve gazların soğutulmuş sülfür fitresinden geçirilmesi mümkündür. HF temizleyici ve sülfür filtresi bayağılaştırılan sülfürün giderilmesi için periyodik olarak temizlenmelidir: temizleme sıklığı ham maddelerin kalitesine göre değişir.

Soğutulan ve arındırılan gazlar, soğutucu olarak kullanılabilen soğutulmuş su ya da tuzlu suyun uygulanması ile kondensörlerden geçirilir. Burada HF'nin büyük bir kısmı sıvılaştırılmıştır, bir bölümü de HF temizleyicide besleme madde olarak kullanılır. HF üretimine denk gelen kısım ise ya depoya ya da düşük sıcaklıkta kaynayan SO_2 ve SiF_4 nin giderilmesi için arıtma kolonuna gönderilir.

Kolondan ayrılan düşük sıcaklıkta kaynayan maddeler kondensörlerden gelen artık maddelerle toplanır ve HF'nin büyük bir kısmının geri kazanıldığı son H_2SO_4 temizleyiciden geçer. Sonrasında artık gazlar H_2SiF_6 in sulu çözelti olarak üretildiği yer olan SiF_4 absorbanından geçer. Son H_2SO_4 temizleyicinin bulunmadığı tesislerde yüksek miktarda HF içeriğinin bulunduğu H_2SiF_6 üretilir.

Son H_2SO_4 temizleyiciden çıkan ve çözünmeyen HF içeren soğuk H_2SO_4 , fırının proses gazlarıyla temas halinde ısıtılacağı ilk H_2SO_4 temizleyiciye (arındırma öncesi kolon) ulaşır. Reaksiyon işlemi için besleme H_2SO_4 Elde etmek amacıyla temizleyiciden gelen gaz haznede temiz H_2SO_4 ve oleum ile karışır.

Düşük sıcaklıkta kaynayan maddelerin arıtılmasının ardından ortaya çıkan HF kalitesine ve nihali kullanıma bağlı olarak, ikinci arıtmada özellikle H_2O ve H_2SO_4 olmak üzere yüksek sıcaklıkta kaynayan maddelerin ortadan kaldırılması gerekebilir. HF'nin tümü buharlaştırıldığından, arıtma işlemi yüksek miktarda enerji tüketir (ton başı HF için 350kg buhar, (0.6 GJ/ton HF)) HF'yi yoğunlaştırmak için gerekli soğutma enerjisi de göz önünde bulundurulmalıdır. Baştaki kondensörden ayrılan sıvı HF saf HF'dir. HF'nin bir kısmı çeşitli konsantrasyonlarda (85, 73, 60 ve %40.) Karışım büyük oranda egzotermiktir ve buharlaştırma ile HF kaybının önüne geçmek için yeterli soğutma sistemleri gerekmektedir. Yüksek oranda saf HF nin eketronik aşamada üretilmesi teknik aşamada üretimden farklıdır. Üretim için özel tesisler ve analitik teknikler gereklidir.

6.2.5 Artık gaz iyileştirme

İyileştirilmesi gereken gazların miktarı flourspar bileşimine bağlıdır. artık gazların su ya da kostik absorpsiyonla iyileştirilmesi sonucunda sülfat ve flourid içerikli nötrleştirilmiş sulu artıklar üretilir. Fluorspardaki silika kirliliği anhidrit bünyesinde barınmaktadır ya da artık gazlardaki SiF_4 olarak salınmaktadır. SO_{42-} ve F- konsantrasyonlarını azaltmak için kalsiyum bileşenleri ile çöktürme ve katı/sıvı ayırma teknikleri uygulanır. Bunun sonucunda anhidrik yan ürünü akımı ile birleşebilecek ($CaSO_4$, CaF_2) katı atık ortaya çıkar. SiF_4 Nin su absorpsiyonu bazı durumlarda fluorid ya da silikofluorid üretimi için besleme malzemesi olarak satılabilen sulu H_2SiF_6 'nin üretilmesine neden olur. H_2SiF_6 ile CaF_2 silika üretmek amacıyla kimyasal olarak birleştirilebilir.

6.2.6 Yan ürün olarak anhidrit

Bu işlem anhidrit ($CaSO_4$) üretir. Çeşitli karmaşıklıkların giderilmesi (nötrleştirme gibi) ve çapraz medya etkilerinin ortadan kaldırılmasının ardından anhidrit, şap için bağlayıcı olarak kullanılabilir ya da çimento sanayinde piyasa ürünü olarak yer alabilir. Bu durum boşaltılacak atık miktarının azalmasını sağlar. [6, German UBA, 2000]. Anhidrit piyasada kullanılmıyorsa tahliye edilir.

6.2.7 Ürünün depolanması ve işlenmesi

Anhidrik HF, 19.5 °X de kaynayan bir sıvıdır. Buharlaşan HF'yi yoğunlaştıran depo havalandırma kanallarındaki kondensörlerin kurulmasıyla ya da soğutma işlemiyle anhidrit düşük derecelerde tutmak mümkündür (tercih edilen derece 15 °X tir.) Sıvı HF, karbon çelik tanklarda atmosferik basınç altında depolanmaktadır. Daha fazla aşınmayı önleyen ince koruyucu FeF_2 kolaylıkla oluşmaktadır. FeF_2 katmanının aşınmasını önlemek için kanallardaki sıvı hızı 1 m/s'nin altında olmalıdır.

En az %70 oranında konsantrasyona sahip HF asidi karbon çelik tanklarda depolanmalıdır. %70'ten az asit konsantrasyonuna sahip HF ise kaplamalı çelik tanklarda ya da alternatif olarak polietilen tanklarda depolanır.

6.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

6.3.1 Tüketim seviyeleri

Tablo 6.4'te HF üretimine ilişkin tüketim seviyelerine yer verilmiştir.

Tüketilen		Ton başı HF	Açıklama	Kaynakça
Ham maddeler	Fluorspar (CaF ₂)	2100 – 2200 kg	CaF ₂	[22, CEFIC, 2000]
	H ₂ SO ₄	2600 – 2700 kg	% 100 H ₂ SO ₄ Karşılığı	
yardımcı kimyasallar	NaOH		Alkalin temizleme	
	Ca(OH) ₂ , CaO		Nötrleştirme	
Yardımcı hizmetler	Buhar	150 – 800 kg	Damıtma , fırın ısıtma HF'nin soğutulması/yoğunlaştırılması	
	Proses suyu	0.5 – 25 m ₃	Yakıt tüketimi ile ilgili 1999 yılında 11 ülkeden toplanan veriler:	
	Soğutma suyu	30 – 100 m ₃		
	Elektrik gücü	150 – 300 kWh		
	Soğutma	2 – 3 GJ	- 4.5 ve 6.5 GJ/ton HF seviyesinde 7 tesis	
	Yakıt	4 – 10 GJ	- <4.5 GJ/ton HF seviyesinde 2 tesis - >7 GJ/ton HF seviyesinde 2 tesis	

Tablo 6.4: HF üretimine ilişkin rapor edilmiş tüketim seviyeleri

6.3.2 Havaya karışan salınım seviyeleri

Tablo 6.5'te HF üretimine ilişkin rapor edilmiş toz salınım seviyelerine yer verilmiştir. Tablo 6.6 'da ise rapor edilmiş SO₂ ve HF salınım seviyeleri bulunmaktadır.

Salınım	kg/tonne HF	Açıklama	Kaynakça
Toz	CaF ₂	0.05 – 0.1	[22, CEFIC, 2000]
		0.01 – 0.05	
		Doğrudan ısıtılan duman gazlarından, havalı dönüştürme gazlarından ve siklon ile filtrelerden çıkan azaltılmış gazların ortalama salınım seviyeleri.havalı dönüştürme derecesi ve depo sayısına bağlı olarak maksimum değerler 0.50 kg/tonn HF'dir.(yıllık ortalama konsantrasyon 24 – 45mg/Nm ₃)	
		0.07	[6, German UBA, 2000]
	CaSO ₄	0.05 – 0.1	[22, CEFIC, 2000]
	CaO ve/veya Ca(OH) ₂	<0.001	
	CaF ₂	25.6 mg/Nm ₃ (2000), 13 mg/Nm ₃ (2004), ortalama değerler. 3.4 – 4.2 mg/Nm ₃ (ulaşılın) (resmi örnek, 2004)	Solvay, Bad Wimpfen
		35 mg/Nm ₃ (2001), 15 mg/Nm ₃ (2004), ortalama değerler	Fluorchemie, Stulln
		15.9 mg/Nm ₃ (2000), 18.8 mg/Nm ₃ (2003), ortalama değerler	Fluorchemie, Dohna

Tablo 6.5: HF üretimine ilişkin rapor edilmiş salınım seviyeleri

Salınım	kg/ton HF	Açıklama	Kaynakça
SO ₂	0.010	Yıllık ortalama, alkalın temizleme, c <20 mg/m ³ , konsantrasyon,tesisden alınan diğer parametreler : (ton başı HF) NO: 0.325 kg, NO ₂ : 0.056 kg, CO: 0.054 kg	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0.007	Yıllık ortalama,alkalin temizleme, konsantrasyon <20 mg/m ³	
	0.017	Yeni veri: <0.020 kg SO ₂ /ton HF, konsantrasyon <10 mg/m ³	
	0.3 – 0.5	Sulu temizleme, maksimum: 1 kg/ton HF	[22, CEFIC, 2000]
	0.001 – 0.01	Alkalın temizleme, maksimum: 0.065 kg/ton HF	
fluoridler (HF)	0.002	Yıllık ortalama, alkalın temizleme,konsantrasyon <5 mg/m ³	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0.005		
	0.002	Yeni veri: <0.002 kg HF/ton HF , konsantrasyon <0.6 mg/m ³	[22, CEFIC, 2000]
	0.005 – 0.015	Maksimum: 0.1 kg/ton HF. Tahliye, absorpsiyon, anhidrit iyileştirme verimliliği ve iyileştirme karmaşıklığına bağlıdır.	

Tablo 6.6: SO₂ ve florid ile ilgili rapor edilmiş salınımlar

6.3.3 Sıvı ve katı atıklar

Tablo 6.7'de HF üretimi sebebiyle ortaya çıkan sıvı salınım seviyelerine ilişkin bilgilere yer verilmiştir. Tablo 6.8'de ise katı atık seviyeleri gösterilmektedir.

parametre	kg/ton HF	Açıklama	Kaynakça
SO ₄₂₋	0.7 – 20	İyileştirme gereken artık gazların miktarı fluorspar bileşimine bağlıdır.	[22, CEFIC, 2000]
Fluorid	0.07 – 1	Artık gazların su ile ya da kostik absorpsiyonu nötrleştirilmiş sulu atığın üretilmesine neden olur.	
SS	0.1 – 1	Kireçle nötrleştirme,koagülasyon maddesinin eklenmesi, sedimentasyon ve filtreleme [6, German UBA, 2000]	

Tablo 6.7: HF üretiminden kaynaklanan rapor edilmiş sıvı atık salınım seviyeleri

Parametre	kg/ton HF	Açıklama	kaynakça
CaSO ₄	yaklaşık 3700	Yan ürün olarak pazarlanamıyorsa tahliye edilir.CaSO ₄ tepkimeye girmemiş H ₂ SO ₄ içerir.	[22, CEFIC, 2000]
	5 – 50	SO ₄₂₋ çöktülmesinden elde edilen katı maddeler. Temizleyici atıklarından elde edilen F. Bu miktar anhidrit yan ürününün ana akımı ile birleştirilir.	
CaF ₂	6 – 70		

Tablo 6.8:HF üretiminden kaynaklanan rapor edilmiş katı atık salınım seviyeleri

6.4 BAT'ın belirlenmesine yönelik teknikler

6.4.1 Isı transferinin ayarlanması

Tanım

HF üretiminde en önemli ısı transferi problemi ana reaktöre yeterli enerjinin sağlanmasında ortaya çıkan kısıtlamalardır. Bu kısıtlamaların sebebi:

- Toz ürünlerin özellikleri, diğer bir deyişle bu ürünlerin koyu kıvamlı ve yapışkan olması, aşındırıcı ürünler olması da malzemelerin seçimini engelleyen bir faktördür.
- Büyük oranda ısı kayıplarına yol açan malzemeye ait geniş alanlar, aşınmadan ve malzemenin direncinden kaynaklanan metal gövde sıcaklığının sınırlanması

Tablo 6.9'de enerji transferini geliştirmek için uygulanabilir dört seçenek bulunmaktadır. Bkz. Resim 6.2.

	İşlem	Tanım
0	Temel işlem	Temel işlemden, kurutulmuş fluorspar ve besleme maddesi olarak sülfürik asit belirli oranlarda olmak üzere döner fırına gönderilir. Endotermik reaksiyon için gerekli olan enerjinin tümü fırın kabuğunun ısıtılmasından elde edilir. Bu dolaylı ısıtma, fırın zemininde HF/m ² (ton) olarak ifade edilme üretim seviyelerinden kaynaklanan daha yüksek ısıtma gazı derecelerine sebep olmaktadır. Sonuç olarak bazı durumlarda daha yüksek fırın aşınma seviyeleri, daha az anhidrit ve daha düşük ham HF seviyeleri ortaya çıkabilir.
1	Çift kabuk ve Profil kontrolü için Optimize edilmiş Isı dereceleri	Bu temel işlemden ortaya çıkan ilk gelişme, döner fırının çevresinde birçok çift kabuk oluşturmayı ve döner fırının girişinden çıkışına doğru azalan derecelerle ısıtma gazlarının beslenmesini kapsar. Böylece fırın içinde ısı derecesinin daha iyi kontrol edilmesini ve enerji kullanımının daha düzenli hale getirilmesini sağlar. Bu gelişme yalnızca yeni tesislerde uygun maliyetli olabilir çünkü mevcut tesiste kabukları ve bununla ilgili kanalları değiştirmek için yapılan yatırımların maliyeti yüksektir.
2	Ön ısıtma H ₂ SO ₄	İkinci gelişme, fırında besleme malzemesi olarak kullanılmadan önce H ₂ SO ₄ 'nin önceden ısıtılmasıdır. Besleme maddesi olarak kullanılacak sülfürik asidin ısıtılması genellikle kolaydır ancak HF içerdiği takdirde özel yapım malzemeleri gerekmektedir.
3	Ön ısıtma Fluorspar	Tozlu fluorsparın dolaylı olarak önceden ısıtılması için daha karmaşık malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Toz tutunumu(ön ısıtıcıdan ya da fırından) fluorspar derecesi yükseldikçe artar çünkü maksimum sınırdan ısıtılmasına yol açan sıcak tepkenler yüksek reaktiviteye sahip olur. Doğrudan ön ısıtma, calsine edilen fluorsparın oksijen içeren gazlarla birlikte doğrudan yaklaşık 400 – 450 °C'de ısıtılmasıyla gerçekleşir. Bu durum flotasyon kimyasallarının giderilmesi için bir olanak sağlar, besleme malzemesi olarak kullanılacak sülfürik astile daha kolay karışacak bir ürünün ortaya çıkmasına ve reaksiyon oranının artmasına yardımcı olur. Sonuç olarak, fırının iş yükü büyük ölçüde azalır. Bu durumun dezavantajı ise fluorsparın kalsine edilmesinde kullanılan malzeme için sürekli yatırım yapılması gerekliliğidir.
4	Reaktör öncesi	Diğer bir gelişme, fırına besleme malzemesi olarak gönderilmeden önce ham maddelerin ön ısıtıcıya gönderilmesini kapsar. %50 oranında CaF ₂ konversiyon oranı elde etmek için tepkenleri karıştırmak ve ısıtmak için tasarlanan döner malzeme, karmaşık bir yapıya sahip olması ve aşınmaya karşı dayanıklı özel alaşımdan yapılması sebebiyle pahalıdır. Yapışkanlı, aşındırıcı ve sıcak tepkenlerden dolayı bu malzeme ciddi aşınmalara maruz kalır. CaF ₂ nin ön reaktörde sürekli olarak dönüştürülmesi iki önemli fayda sağlamaktadır: fırında yapışkanlı ve hamurumsu maddeleri engellediği sürece fırının iş yükünü azaltır, daha iyi düzeyde ısı transferi sağlanır ve pas giderme sorunlarına da çözüm bulunmuş olur. Ön reaktörün kullanılması daha düşük gaz ısı derecelerine sebep olur, fırının içinde aşınma riskini en aza indirir ve daha düzenli bir reaksiyon gerçekleştirilmesini sağlar.

Tablo 6.9: Ana reaktör enerji transferinin ayarlanması için seçenekler

Elde edilen çevresel faydalar

Yüksek verimlilik

Çapraz medya etkiler

Aşağıda yer alan maddeler Tablo 6.9'daki numaralandırmaya işaret etmektedir.

3) bu işlemin olumsuz tarafı, çatlak dolgu ürünleri formunda organik karbon olarak flotasyon kimyasallarının %2-5 oranında havaya salınmasıdır.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Aşağıdaki liste Tablo 6.9'daki numaralandırmaya işaret etmektedir:

- 1) yeni ve mevcut tesislerde uygulanabilir
- 2) genel olarak uygulanabilir
- 3) genel olarak uygulanabilir
- 4) genel olarak uygulanabilir

Finansman

Aşağıdaki liste Tablo 6.9'daki numaralandırmaya işaret etmektedir:

- 1) mevcut tesisler için yüksek yatırım miktarları
- 2) nispeten daha düşük yatırım masrafları
- 3) yüksek yatırım masrafları
- 4) önemli yatırım, yüksek bakım masrafları

Uygulama için itici güç

Fırına yönelik tesis kapasitesinin artırılması ve proses optimizasyonu. Daha düşük aşınma riski ve daha istikrarlı reaksiyon

Kaynakça ve örnek tesisler

[22, CEFIC, 2000], Lanxess (fluorspar ön ısıtma), Arkema (bir fırın için yoğurucu), Derivados del Fluor SA (H₂SO₄ ön ısıtma).

6.4.2 Fırın ısıtma işleminden elde edilen enerjinin geri kazanılması

Tanım

Fırın kabuğunun çıkış gazının sıcaklığı HF üretim oranına bağlı olarak yaklaşık 400 °C'ye kadar yükselebilir. (fırın kabuğu zemin bölgesi HF/m² ton olarak ifade edilmiştir) .Gaz sıcaklığını 200 / 250 °'ya kadar indirmek amacıyla çeşitli ısı geri kazanım sistemleri aşırı ısıyı ortadan kaldırır. Geri kazanılan bu ısı tepken besleme maddelerinin ya da yakma havasının ön ısıtılmasında kullanılabilir ya da üretim ünitesinde diğer sıvılarla birlikte değerlendirilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Enerji tasarrufu.Hesaplamalara göre tesisin tümüne yönelik geri kazanılan enerji kullanılan toplam enerjinin %20'ni teşkil etmektedir.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yeni tesisler için genel olarak uygulanabilir.

Mevcut tesiste yer alan geri kazanım tesisi bazı durumlarda teknik kısıtlamalara maruz kalabilir. Geri kazanım sisteminin kurulması mümkün olsa da gerçek enerji tasarrufu ile kıyaslandığında buna ilişkin masraflar ve değişiklikler birbiriyle örtüşmemektedir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Enerji ve maliyet tasarrufu

Kaynakça ve örnek tesisler

[22, CEFIC, 2000]

Anhidritin zenginleştirilmesi

Tanım

Büyük miktarda kalsiyum sülfat, hidrojen floridle birlikte anhidrit formda üretilir. (su kristalleştirme gerçekleşmeden CaSO_4). Bu ürün tercihen ham madde olarak kullanılır. Sentetik anhidritin potansiyel kullanım alanları: alçı, şap için bağlayıcı, inşaat sanayi katkıları, tarım alanları, dolgu ya da plastik, gözenekli tuğla. anhidrit, yukarıda belirtilen alanlarda tercihen kullanılabilir ancak diğer ham maddelerle rekabet, değişiklik kaygısı ve kalite gibi sebeplerden ötürü üretilen anhidrit miktarları talep edilen miktarlardan daha fazladır. Aşırı miktarda maddeler için düzenli depolama en yaygın kullanılan tahliye biçimidir ve Avrupa'da üç tesis bu maddeleri zemin suyuna ya da deniz suyuna boşaltmaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Anhidritlerin ham madde olarak kullanılması çevreye boşaltım ihtiyacını da azaltacaktır.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Ancak hala kalsiyum sülfatın yan ürünlerinin doğal ve sentetik anhidrit ve çimento ile açık pazarda rekabet etmesi gerekmektedir. Bu yüzden doğal anhidrit ya da jips bulunabilirliği sınırlı olan ülkelerde geri kazanım kolaylaştırılmıştır. Anhidrit kimi zaman diğer maddeler kadar kaliteli olmayabilir. Ham madde olarak kullanılabilmemesi için gerekli koşullar, fiziksel özelliklerine ve kirlilik konsantrasyonlarının yapısına bağlıdır. Birçok durumda maliyeti artıran anhidrit kalite artırımı gerekli olmaktadır. Anhidrit doğal madde ile rekabet etmek durumundadır. Örneğin şap için bağlayıcı olarak uygulanabilen anhidrit yaygın olarak kullanılan çimentodan daha avantajlı olmasına rağmen yerel uygulamalar ve gelenekler yüzünden piyasa oluşturmak çok zor olmaktadır ve sonuç olarak piyasa eski haline geri dönmektedir.

Finansman

Maliyet kazancı

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[22, CEFIC, 2000]

6.4.4 Fluosilik asit zenginleştirme

Tanım

SiF_4 nin hidrofluorik asitte absorbe edilmesi sonucunda %25 to 35 oranında teknik düzeyde flosilik asit çözeltisi elde edilir. Bu ürünün kullanım alanları:

- ☐ İçme suyunun florinasyonunda doğrudan kullanım
- ☐ Sodyum heksafluorosilikat, potasyum, magnezyum, kurşun, bakır, çinko ve amonyak üretiminde Sodyum florid üretiminde
- ☐ Kriyolit(sodyum heksafluoroaluminat), potasyum heksafluoroaluminat üretiminde ve
- ☐ alüminyum üretimi için alüminyum florid
- ☐ belirlenen ölçüye bağlı olarak HF üretimi
- ☐

Elde edilen çevresel faydalar

Yan ürünün çevreye boşaltılması engellenir.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Bu üretim HF ve fosforik asit üretimiyle cam gravüründen elde edilen yan ürünlerle rekabet halinde olduğundan ve sınırlı talepten ötürü, düzenli depolama işlemi öncesi aşırı miktardaki ürün kireçle CaF_2 ve SiO_2 'ye nötrleştirilir.

Flosilik asitten HF üretimi için bkz. Bölüm 6.4.10.

Finansman

Maliyet kazancı

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[22, CEFIC, 2000, 24, Dreveton, 2000, 25, Davy, 2005]

6.4.5 Spar kalsinasyonu

Tanım

Toplam yakıtın % 25'i ayrı bir ocakta fluorspar besleme kalsinasyon işlemi için kullanılır. Spar, yaklaşık 900 °C sıcaklıkta duman gazlarıyla ters akım teması kurarak yaklaşık 400 °C'ye kadar ısıtılır, gazlar kalsinatörden 110 °C 'de çıkar. Döner fırına besleme maddesi olarak gönderilen yüksek enerji girdisi sebebiyle nispeten daha küçük fırınlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Flotasyon kimyasallarının sülfirik asitle tepkimeye girmesi sonucunda No SO₂ üretilir.

Çapraz medya etkileri

Çatlak dolgu malzemesi formunda kimyasa karbon olarak flotasyon kimyasallarının yaklaşık %2 to 5 oranında salınımı

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yüksek sıcaklıktaki sparın yüksek reaktivitesi sebebiyle tepkenler ön reaktörden geçmeden doğrudan fırına gönderilmelidir. Ön reaktörün avantajları olmakla birlikte eksik yanları da vardır, örneğin bu işlem fırında pas giderme işlemlerine yol açan besleme maddesinin oranındaki değişikliklere ve asit konsantrasyonlarına karşı oldukça duyarlıdır.

Finansman

Spar kalsinasyonu için yapılan yatırım ön reaktör için yapılan yatırımdan %50-100 daha fazladır. Bu fark, ön reaktörle kıyaslandığında daha düşük yakıt tüketimi ve bakım masrafları ile telafi edilebilir.

Uygulama için itici güç

Mevcut fırın için tesis kapasitesinin artırılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[22, CEFIC, 2000]

6.4.6 Artık gazların temizlenmesi: fluoridler

Tanım

Gazlı HF su ya da lakalin çözeltisinde absorbe edilir. Absorpsiyon egzotermiktir. Tesiste tekrar kullanılabilir asidik çözelti saf suyla üretilir. HF içerikli havalandırma gazının temizlenmesi, once-trough sistem suyunun karşı akım kontak absorberi ile sağlanır. Havalandırma gazının konsantrasyonu ve akışı farklılık gösterebilir bu yüzden absorpsiyon malzemesi(dolgu kule) dolgunun yeterince ıslanması amacıyla sıvı akışının en az ve gaz akış koşullarının yüksek olduğu durumlara göre tasarlanır. Sonuç olarak absorbe edilen ancak kıymetlendirilmeyen HF ile büyük miktarda sıvı artık akımı ortaya çıkar.

Alternatif olarak bazı ürünlerin geri kazandırılmasını ve sıvıdaki HF konsantrasyonunun artırılmasını sağlayan püskürtülmüş sıvının bir bölümünün devir daim etmesiyle sıvı akışı artırılabilir. Bu durumda malzeme çıkındaki gazda bulunan HF konsantrasyonu ve sıvı bileşimine ve sıcaklığa bağlı olan termodinamik denge tarafından hareket ettirilen mevcut gazdaki HF konsantrasyonu sıfır değildir. Termodinamik dengeye denk gelen HF konsantrasyonunun yanı sıra asidik salınımların diğer kaynakları absorpsiyon ünitesinden absorbe edilmeden ayrılan gazla malzamedeki gazın kanallama işlemiyle ulaştırılmasına ya da gaz akışıyla sıvı asit damlacıklarının sürüklenmesine neden olur. Absorpsiyon için alkalın çözeltisi kullanılırsa sonradan meydana gelebilecek problemler engellenmiş olur ancak absorbe edilen gazın geri kazandırılması uygun değildir. Temizleyicinin ardından buğu çözücü kullanılabilir. HF çözeltilerinin geri kazandırılması ve düşük seviyede gaz salınımlarının elde edilmesi için iki aşamalı absorpsiyon sistemi önerilmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

Farklı temizleyici kurulumları için ulaşılabilir salınım seviyeleri için bkz. Tablo 6.10. Alkalın temizleme SO₂ salınımlarını ciddi anlamda azaltır [6, German UBA, 2000].

Temizleyici kurulumu	Fluorid salınım seviyeleri (HF) mg/Nm ³	Maliyet hesabı
Tek aşamalı, çok miktarda su takviyesi ya da çok aşamalı su püskürtme ile absorpsiyonu	5 – 10	Malzeme oldukça basittir.(devirdaim ya da sıcaklık kontrolü gerekli değildir.)yatırım masrafları oldukça düşüktür.
su, tek aşama, kapalı çember HF çözeltisi üretimi	Mevcut asitteki HF konsantrasyonu Çemberdeki asit konsantrasyonuna Bağlıdır bu yüzden gazı temizlemek için ikinci bir temizleyici gerekmektedir.	Kalan asit arındırılır ve farklı amaçlarla %20 oranında yoğunluğa kadar kullanılabilir. Devirdaim eden çözeltinin soğutulmasıyla sıcaklığın kontrol edilmesi önemli olabilir.
Çift aşamalı su absorpsiyonu	Düşük salınım değerleri	
Sıvı safhası alkalın absorpsiyonu (tek aşama)	1 – 5	
su ve alkaline absorpsiyonunun kombinasyonu	1 – 5	Yatırım masrafı yüksektir. (kontrol mazlemelerine bağlı olarak su absorpsiyonunda gerekli maliyetten iki kat daha fazladır.
katı alkalın absorpsiyonu	<5 mg	Az miktarda artık buhar, ekonomik olanaklar

Tablo 6.10: farklı temizleyici kurulumları için ulaşılabilir fluorid salınımları [22, CEFIC, 2000]

Çapraz medya etkileri

Alkalin temizleme işleminde enerji, su ve kimyasal tüketimi

İşletimsel veri

HF absorpsiyonu için gerekli ekipman; lastik kaplamalı çelikten, PVC'den, propilenden ya da polietilenden üretilmiştir. (fiber camla güçlendirilmiş olabilir.)

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Suyla ya da alkalin çözeltisiyle temizleme, iyi bir şekilde yapılandırılmış ve kanıtlanmış bir tekniktir.

Sıvı halde alkalin absorpsiyonu (tek aşamalı) aralıklı ya da sınırlı HF akışı için yeterlidir. HF ve alkalinin bu seçenek dahilinde geri dönüştürülmediği için ve atık suda yüksek miktarlarda NaF bulunduğu için, büyük miktarda HF'ye ilişkin bu çözüm yolu önerilmez. Bu durumda su ve alkalin absorpsiyonunun kombinasyonu ile geliştirilen teknik tercih edilebilir.

Sabit yatakta katı alkalin absorpsiyonu, HF içerikli nemli havadan gelen artık buhar için ekonomik olanaklar yaratır.

Finansman

Bkz. Tablo 6.10.

Tek aşamada saatte 100 m³ lük gaz akışı ve once through absorpsiyonu için yapılacak yatırım 50000-80000EURO civarındadır.(yeni tesisler için geçerli veri)

Çift aşamalı gaz iyileştirme için yatırım masrafları 150000 – 200000EURO(yeni tesisler)ya da saatte 1000 m³ başına 2000 – 4000EURO.

Tesiste alkalin çözeltisi bulunmuyorsa büyük miktarda ekstra masraf ortaya çıkabilir. Böyle bir durumda tankerlerin, transfer hattının ve boşaltma tesisinin kurulması gerekebilir. İşletme maliyetleri; alkali tüketimi(varsa), enerji tüketimi ve sıvı atık nötrleştirme ve bakım masraflarını kapsar. HF çözeltisinin geri kazanımına ilişkin alkali tüketimi oldukça azdır.(SO₂ absorpsiyonu dikkate alınmaz). HF geri dönüştürülmediğinde eş değer alkali akımı, ya absorpsiyon aşamasında ya da artık nötrleştirme aşamasında tüketilir. Ancak, ortak artık iyileştirme sırasında ayrı bir üretim tesisinde iki akımın karıştırılmasıyla alkalin artık elde edildiğinde bu durum doğruluğunu yitirir. Burada enerji tüketimi su pompalama içi denk gelmektedir. Bu durumda kritik bir olay söz konusu değildir.

Bakım masrafları, işletmenin yıllık yatırım masraflarının %5'ine denk gelmektedir.

Kaynakça ve örnek tesisler

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000] bu kaynakçada örnek olarak üç tesis yer almaktadır.

6.4.7 Artık gazların temizlenmesi: SO₂ ve CO₂ nin yanı sıra floridler

Tanım

Suda SO₂ absorpsiyonu sınırlıdır ve HF absorpsiyonundan kaynaklanan düşük pH seviyelerinde, SO₂ absorpsiyonu neredeyse sıfırdır. Ancak çok miktarda alkaline tamponlanmış su once-through işlemde kullanılırsa absorpsiyon verimi elde edilebilir. Bu durum genellikle deniz suyunun temizleme için kullanıldığı koşullarda geçerlidir. CO₂, 8 değerinde ya da daha az pH değerlerinde absorbe edilmez. Bazı durumlarda atık suyun oksidatif iyileştirilmesi, SO₂ yi sülfatlara (oksijen ve hidrojen peroksitle) okside etmek için gerekli olabilir. HF absorpsiyonu bkz. Bölüm 6.4.6.

Elde edilen çevresel faydalar

SO₂ sülfatlara dönüştürülür ve absorpsiyon sonrasında doğal olarak sülfatlara okside edilir. Salınımdan çıkan zemin sularındaki aşırı COD seviyelerine ilişkin sorunlar, nötr sülfatlara dönüştürme işlemiyle ortadan kaldırılır. Tablo 6.11 ulaşılabilir salınım seviyelerini göstermektedir.

Su ve alkaline temizleme kombinasyonu ile <20 mg/Nm³ SO₂ seviyelerine ulaşılabilir. [6, German UBA, 2000].

Değişken ve temizleyici maddelere bağlı olarak <40 mg/Nm³ SO₂ seviyelerine ulaşılabilir. [11, European Commission, 2003], 1- yada 2-aşama.

[28, Comments on D2, 2004] tablo 6.12 'de yer alan Alman kaynak tesisine yönelik bilgilere yer verir.

Temizleyici kurulumu	SO ₂ salınım seviyesi	maliyet hesabı
Tek aşama çok miktarda su takviyesi ya da çok aşamalı su püskürtme ile once through absorpsiyonu	kullanılan suyu miktarına ve alkaline oranına bağlı olarak %20 –yaklaşık 100 oranında SO ₂ giderme verimliliği	Malzeme oldukça basittir.(devirdaim ya da sıcaklık kontrolü gerekli değildir.)yatırım masrafları oldukça düşüktür.
su, tek aşama, kapalı çember HF çözeltisi üretimi	SO ₂ neredeyse hiç absorbe edilmez (düşük pH değeri)	Kalan asit arındırılır ve farklı amaçlarla %20 oranında yoğunluğa kadar kullanılabilir. Devirdaim eden çözeltinin soğutulmasıyla sıcaklığın kontrol edilmesi önemli olabilir.
Çift aşamalı su absorpsiyonu		
Sıvı halde alkaline absorpsiyonu (tek aşama)	SO ₂ konsantrasyonu 5 –100 mg/m ³ aralığındadır	
su ve alkaline absorpsiyonunun kombinasyonu	1 – 100 mg/m ³ , pH ve tasarıma bağlı olarak	Yatırım masrafı yüksektir. (kontrol mazlemelerine bağlı olarak)su absorpsiyonunda gerekli maliyetten iki kat daha fazladır.
katı alkaline absorpsiyonu		

Tablo 6.11: Farklı temizleyici kurulumlarına ilişkin ulaşılabilir SO₂ salınım seviyeler [22, CEFIC, 2000]

	kg/ton HF	mg/m ³
SO ₂	0.02	<10
HF	0.002	<0.6

Tablo 6.12: Elde edilen HF and SO₂ salınım seviyeleri
[28, Comments on D2, 2004]

Çapraz medya etkileri

Ek su ve kimyasal tüketimi

İşletimsel veri

Alkalın absorpsiyonu: pH 7 – 9.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Su veya alkalın çözeltisiyle iyi bir şekilde yapılandırılmış ve kanıtlanmış bir tekniktir.

Finansman

Bkz. Bölüm 6.4.6.

Uygulama için itici güç

Salınım azaltma

Kaynakça ve örnek tesisler

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000] bu kaynakçada üç örnek tesise yer verilmiştir.

6.4.8 Kurutma, transfer etme ve depolama işlemlerinden kaynaklanan toz salınımlarının azaltılması

Tanım

HF üretiminde, başlıca toz salınım kaynakları:

- ☐ Fluorspar kurutma(doğrudan ısıtılan kurutucular),transfer etme(havalı dönüştürme) ve depolamadan kaynaklanan CaF_2 toz salınımı
- ☐ Anhidrit iyileştirmeden kaynaklanan CaSO_4 toz salınımı
- ☐ Transfer ve depolamadan kaynaklanan CaO ve/veya Ca(OH)_2 toz salınımı

Azaltma teknikleri siklonları, filtreleri ve yaş temizleyicileri kapsamaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Toz salınımlarının azaltılması

BAT'a ilişkin [11, European Commission, 2003]'de yer alan salınım seviyeleri Tablo 6.13'te gösterilmektedir.

Teknik	Salınım seviyesi	Giderme oranı
	mg/Nm ³	%
Kumaş filtre	2 – 10	99 – 99.9
Kuru/yaş siklon		20 – 99
Yaş temizleyici		50 – 99

Tablo 6.13: seçilmiş azaltma teknikleri ve ilgili elde edilebilir toz salınım seviyeleri [11, European Commission, 2003]

Çapraz medya etkileri

Yaş temizleme ek atık su buharının ortaya çıkmasına neden olur.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.bkz [11, European Commission, 2003].

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Toz salınımlarının azaltılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[6, German UBA, 2000, 11, European Commission, 2003, 22, CEFIC, 2000].

6.4.9 Atık su iyileştirme

Tanım

Atık su genellikle atık su iyileştirme işleminin farklı aşamalarında üretilir. (yaş temizleme). Atık su inorganik bileşimler içerir

- ☐ Kireçle nötrleştirme
- ☐ Koagülsayon araçlarının eklenmesi
- ☐ sedimentasyon
- ☐ filtreleme ile iyileştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya salınımların azaltılması

Çapraz medya etkileri

Yardımcı kimyasalların tüketilmesi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Suya salınımların azaltılması

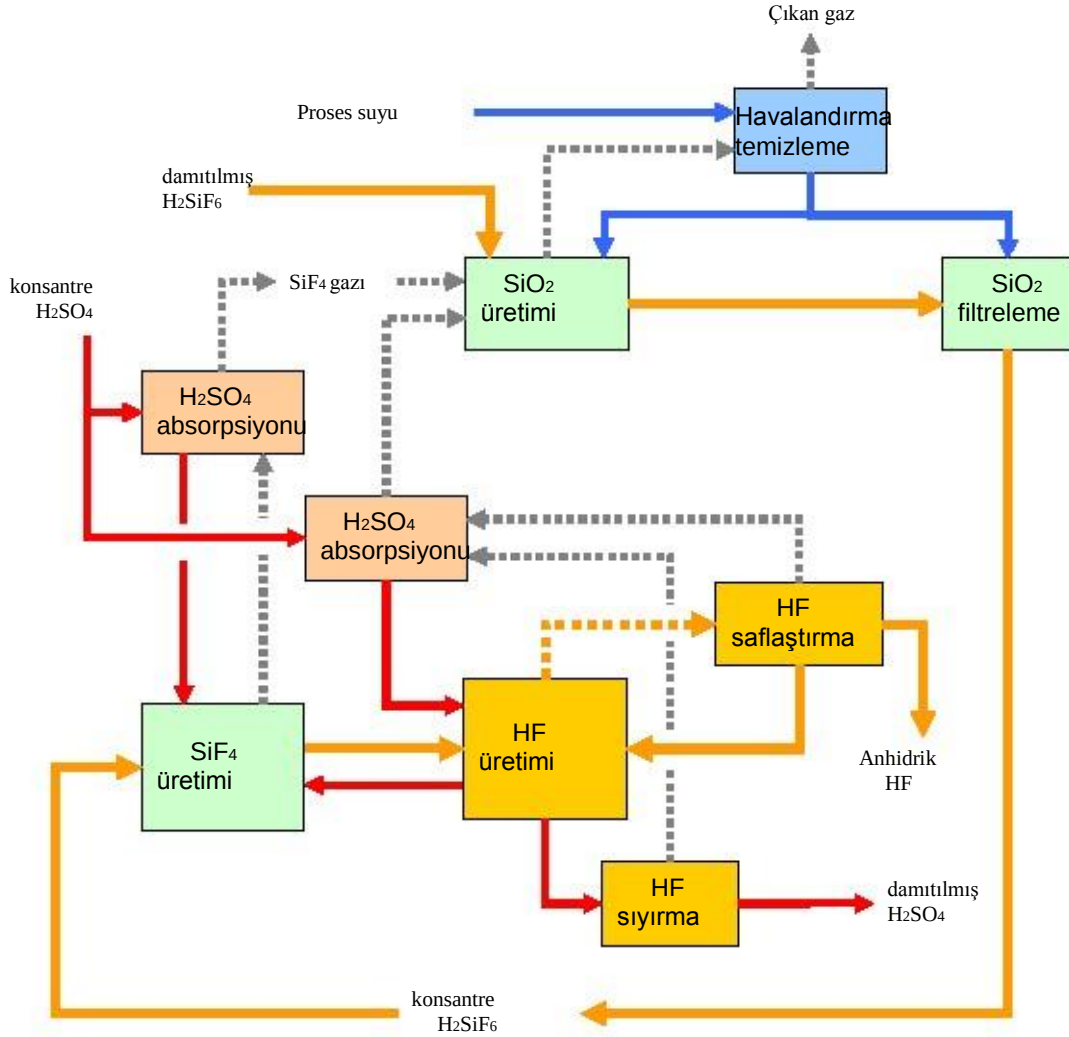
Kaynakça ve örnek tesisler

[6, German UBA, 2000, 28, Comments on D2, 2004].

6.4.10 Flosilik asit işlemi

Tanım

Hidrojen florid, reaktörde güçlü sülfürik asit bulunduğunda sulu H_2SiF_6 çözeltisinin çözünmesiyle üretilir. Çözünme sonucunda SiF_4 ve HF üretilir. HF sülfürik asit çözeltisinde reaktörden ayrılır ve istenen üretim kalitesine ulaşmak amacıyla buharlaştırılır ve saflaştırılır. Sonrasında reaktörden ayrılan SiF_4 gazı ek H_2SiF_6 ve silika üretmek için H_2SiF_6 besleme çözeltisinde absorbe edilir. Bkz. Resim 6.4.



Resim 6.4:Flosilik asit işlemine genel bakış [25, Davy, 2005]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Doğal kaynakların kullanılmasından ziyade büyük miktarda H_2SiF_6 yan ürünlerinin geri dönüştürülmesi
- ☐ Entegre tesiste fosforik asit üretimiyle gerçekleştiriliyorsa damıtılmış H_2SO_4 geri dönüştürülebilir

Çapraz medya etkileri

- ☐ Fluorspar işlemine kıyasla doğrudan enerji tüketimi 5 – 6 kat daha fazladır.

İşletimsel veri

Girdi özellikleri:

- | | |
|---|--------------|
| ☐ Fluosilik asit, F (H_2SiF_6) | 18 – 25 % wt |
| ☐ Sülfürik asit | 96 – 98 %. |

Çıktı özellikleri:

- | | |
|---|--|
| ☐ H_2SiF_6 | 99.98 % |
| ☐ Sülfürik asit | 70 – 75 % |
| ☐ silika | 1.35 – 1.8 ton/ HF
(fosforik asit tesisinde geri dönüştürülmüştür). |

Ton başı anhidrik HF tüketimi:

- | | |
|---|---|
| ☐ H_2SiF_6 | 1.5 ton |
| ☐ sülfürik asit | 28 – 30 ton (fosforik asit tesisinde geri dönüştürülmüştür) |
| ☐ buhar HP | 5.5 ton |
| ☐ buhar LP | 0.43 ton |
| ☐ proses suyu | 4.5 ton |
| ☐ elektrik gücü | 220 kWh. |

Uygulanabilirlik

Fosforik asit üretimiyle uyumlu olarak entegre üretim tesislerinde uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesis

[24, Drevet, 2000, 25, Davy, 2005], Chemical Works Lubon S.A., Oswal (in planning)

6.5 Hidrofluorik asit için BAT

BAT, bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygular.

Depolamaya ilişkin BAT [5, European Commission, 2005]'de yer alan BAT'ı uygular .

Fluorspar işlemi için BAT tablo 6.14'te yer alan seviyelerde yakıt tüketimi sağlamak için aşağıda belirtilen tekniklerin bir bütün olarak uygulanmasını amaçlar:

- ☐ Besleme malzemesi olarak kullanılan H_2SO_4 nin önceden ısıtılması (bkz. Resim 6.2 ve bölüm 6.4.1)
- ☐ Optimize edilmiş fırın tasarımı ve döner fırın için optimize edilmiş sıcaklık profili kontrolü (bkz. Bölüm 6.4.1)
- ☐ Reaktör öncesi sistemin kullanılması (bkz. Resim 6.2 ve bölüm. 6.4.1)
- ☐ Fırın ısıtmadan elde edilen enerjinin geri kazanımı (bkz. Bölüm 6.4.2)
- ☐ Spat kalsinasyonu (bkz. Resim 6.2 ve bölüm 6.4.ve 6.4.5).
- ☐

	GJ/ton HF	Açıklama
Fırın ısıtma için yakıt	4 – 6.8	Mevcut tesisler
	4–5	Yeni tesisler, anhidrik HF'nin üretimi
	4.5 – 6	Yeni tesisler, anhidrik HF ve HF çözeltilerinin üretilmesi

Tablo 6.14: HF'nin üretimine ilişkin BAT ile ilgili elde edilen tüketim seviyeleri

Fluorspar işleminden elde edilen artık gazların iyileştirilmesi için BAT, Tablo 6.15'te yer alan salınım seviyelerine ulaşmak amacıyla sulu temizleme ve/veya akalin temizleme işlemini gerçekleştirir. (bkz. Bölüm 6.4.6 ve 6.4.7).

	kg/ton HF	mg/Nm ³	açıklama
SO ₂	0.001 – 0.01		yıllık ortalamalar
fluoridler (HF)		0.6 – 5	

Tablo 6.15: HF'nin üretimine ilişkin BAT ile ilgili elde edilebilir salınım seviyeleri

BAT, 3 – 19 mg/Nm³ seviyesinde salınım seviyelerine ulaşmayı, fluorspar kurutma, transfer etme ve depolama işlemleri sonucunda ortaya çıkan toz salınımlarını azaltmayı amaçlar. (bkz. Bölüm 6.4.8).

Genel bakış: Sanayi kuruluşlarının bir kısmı, kumaş filtrelerindeki torbaların birden fazla kez değiştirilmesinin ekonomik açıdan uygun olmayacağı için toz salınım seviyelerinin de ulaşılabilir oranda olmadığını savunmaktadır.

BAT, aşağıda yer alan tekniklerin bir bütün halinde uygulanmasıyla yağ temizleme işlemi sebebiyle ortaya çıkan atık suyu kimyasal işleme tabi tutar. (bkz. Bölüm 6.4.9):

- ☐ Kireçle nötrleştirme
- ☐ Koagülasyon araçlarının eklenmesi
- ☐ Filtreleme ve tercihe göre sedimantasyon

Fluorspar işlemi için BAT, üretilen anhidritin ve fluosilik asidin piyasaya sunulmasını, piyasa imkanı yoksa düzenli depolama ile tahliye edilmesini uygun görür.

NPK VE CN

7.1 Genel bilgi

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Kompoze gübreleri belirlenirken üretimde uygulana çeşitli işlemler ve yüksek N/P/K – oranları göz önünde bulundurulmalıdır. Ürün çeşitleri PK, NP (örn.DAP), NK ve NPK'dır. Bu ürünler:

- ☐ N'nin yüzdesi olarak ifade edilen üreli, amonyaklı ya da nitrat formunda nitrojen
- ☐ P_2O_5 nin yüzdesi olarak ifade edilen, suda ve/veya nötr amonyak nitratta ve/veya mineral asitlerde çözülebilir formda bulunan fosfor
- ☐ K_2O nin yüzdesi olarak ifade edilen, suda çözünebilir formda bulunan potasyum
- ☐ Kalsiyum(CaO), magnezyum(MgO), sodyum(Na_2O) ve/veya sülfür(SO_3) gibi ikincil besleyiciler
- ☐ mikroelementler (çinko,bakır , boron etc.)
- ☐ ve diğer elementleri kapsar.
- ☐

Örneğin, 20-6-12(3-20) 0.1B boronla NPK(Mg-S)'nin belirli aşamada % 20 nitrojen (N), % 6 fosfor (P_2O_5), % 12 potasyum (K_2O), % 3 magnezyum (MgO), % 20 sülfür (SO_3) ve % 0.1 boron (B) içerdiği belirtilmektedir. Besleyicilerin tipik içerikleri ($N + P_2O_5 + K_2O$) %30 – 60aralığında olmalıdır. Tablo 7.1'de en sık kullanılan kompoze gübrelerle ilişkin tüketim seviyelerine yer verilmiştir.

Farklı yapıda NPK gübrelerine duyulan talep iki çeşit tesisin ortaya çıkmasına neden olmuştur: karışık asit yoluyla üretim ve nitrofosfat yoluyla üretim. Nitrofosfatla üretim daha fazla yatırım ve diğer gübre üretimleri ile entegrasyon gerektirse de, fosforik asit kullanmadan üretimde P bileşenini artırmak için bir seçenek sunar. Avrupa'da bu işlemi uygulayan beş tesis bulunmaktadır. (BASF, Antwerp, AMI, Linz, Lovochemie, Lovosice, YARA, Porsgrunn, YARA, Glomfjord).

Tesis hacmi, günlük birkaç yüz ile 3000 ton ya da daha fazla miktarlara oranla değişir. Normal bir tesis saat başı 50 ton üretim gerçekleştirir. (günlük 1200 ton, yıllık 350000 ton).

	1000 ton belseyici olarak ifade edilen:		
	N	P_2O_5	K_2O
NPK	2171	1739	2253
NP	461	807	0
PK	0	498	525

Tablo 7.1: Batı Avrupa'da en yaygın kullanılan kompoze gübre çeşitlerinin tüketimi [9, Austrian UBA, 2002]

Ülke	Şirket	Yer	Üretime ilişkin yaklaşık kton
Avusturya	AMI	Linz	400
	Donauchemie	Pischelsdorf	150
Belçika	BASF	Antwerp	1200
	Rosier	Moustier	300
Çek Cumhuriyeti	Lovochemie	Lovosice	160
Finlandiya	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	500
		Uusikaupunki	525
			425
Fransa	Roullier Group	CFPR St Malo	250
		CFPR Tonnay-Charente	200
	Grande Paroisse	Grand-Quevilly/Rouen	400
			200
	CEDEST	Mont Notre Dame	150
	Yara France	Montoir	500
	Pec-Rhin	Ottmarsheim	200
	S.Engrais Chim.Orga.	Seco Ribecourt	300
	Roullier Group	Sète	200
Almanya	Compo	Krefeld	250
Yunanistan	PFI	Kavala	270
Macaristan	Kemira GrowHow Kft	Veszprem	200
İtalya	Yara Italy	Ravenna	480
	Roullier Group	Ripalta	200
Litvanya	Kemira GrowHow/Lifosa	Kedainiai	240
	Eurochem/Lifosa	Kedainiai	800
	Arvi & CO JSC	Marijampole	160
Hollanda	Amfert	Amsterdam	200
	DSM Agro	IJmuiden	230
	Zuid Chemie	Sas van Gent	260
			200
Polonya	Fabryka Nawozow Fosforow	Gdansk	150
	Zakłady Police	Police	580
			550
Portekiz	Adubos	Setúbal/Lisbon	250
			200
Slovakya	Duslo	Sala Nad Vahom	290
İspanya	Fertiberia	Avilés	200
		Huelva	200
	Roullier Group	Lodosa	270
	Sader	Luchana	150
	Mirat SA	Salamanca	150
	Agrimartin	Teruel	200
İsveç	Yara Sweden	Koeping	330
Birleşik Krallık	Kemira Grow How	Ince	630

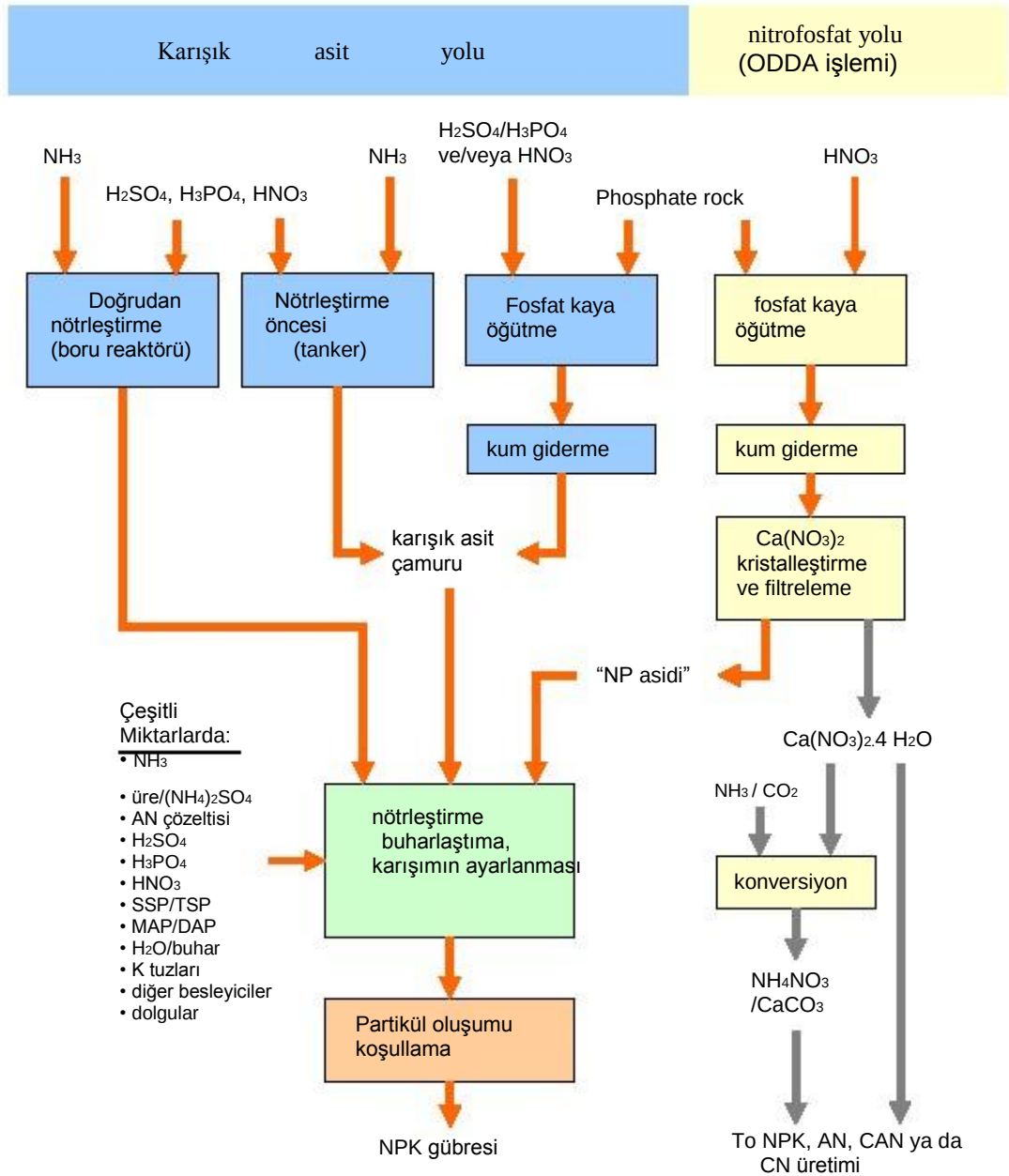
Tablo 7.2: Şubat 2006'da AB-25'te yıllık 150000 tondan fazla kapasiteye sahip başlıca NPK tesislerine genel bakış

7.2 Uygulanmış işlemler ve teknikler

7.2.1 Genel bakış

Resim 7.1’de NPK gübrelerinin üretimine ilişkin bilgilere yer verilmektedir. Kompoze gübreler dört ayrı yolla üretilir:

- Fosfat kaya öğütmeksizin, karışık asit yoluyla üretim
- Fosfat kaya öğütürerek karışık asit yoluyla üretim
- Nitrofosfat yoluyla üretim (ODDA işlemi)
- Tek ya da çoklu beleyici bileşimlerinin kompaksiyonu ya da mekanik yolla karıştırılması (Resim’de yer almamaktadır).



Resim 7.1: Fosfat kayadan ya da SSP/TSP’den üretilen NPK gübrelerine genel bakış [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

7.2.2 Fosfat kaya sindirimi

Fosfat kaya, nitrik asit, nitrik kombinasyonu, sülfürik asit ve/veya fosforik asitle(karışık asit) sindirilir.

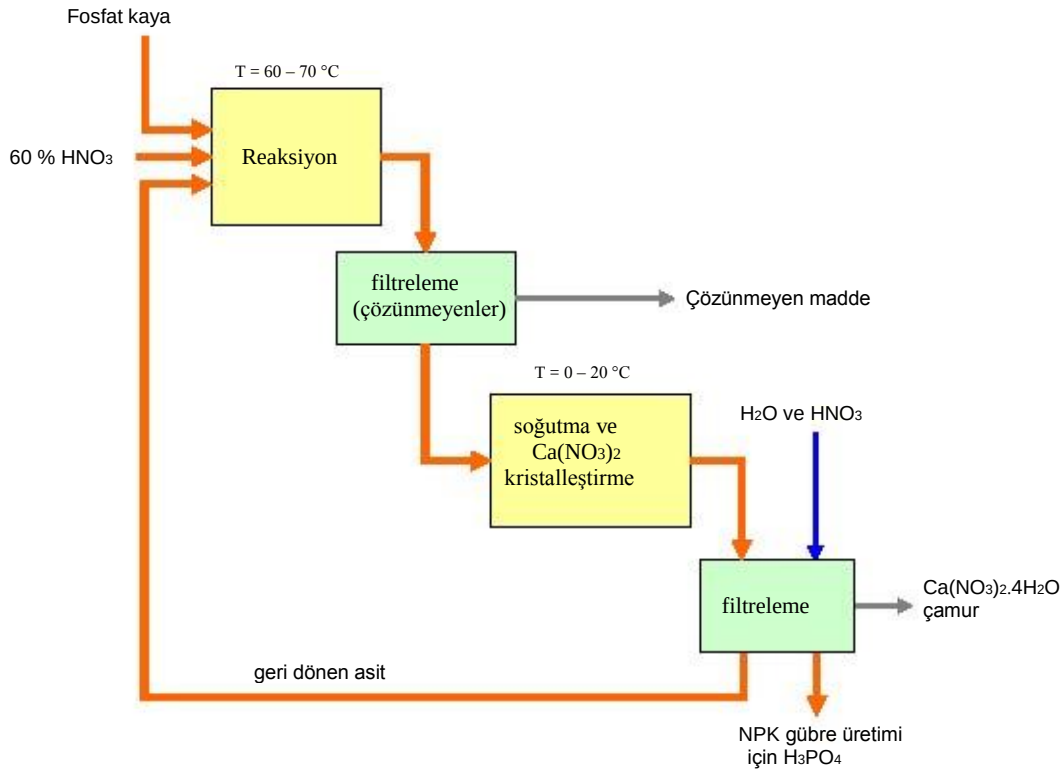
Fosfat kaya sindirme için :

- Fosforik asit üretimi, Bölüm 5.2.2 “yaş işlem”
- Bölüm 7.2.2.1 “nitrofosfat yolu”
- SSP/TSP’nin üretilmesi, Bölüm 10.2 ”Uygulanmış işlemler ve teknikler”.

İşleme başlamak için gerekli malzemeler ve yan ürünlerin üretilmesi sebebiyle nitrofosfat döngüsü (ODDA işlemi olarak da adlandırılır) amonyak, HNO_3 ve CAN’ın entegre biçimde üretilmesiyle sağlanır. Bunun yanı sıra nitrofosforik asit bölümünü soğutmak için(CNTH’nin kristalleştirilmesi) ekonomik bakımdan sıvı amonyak kullanılabilir.

7.2.2.1 Nitrofosfat döngüsü

Nitrofosfat döngüsü hakkında gene bilgi için bkz. Resim 7.2. NPK dozu üretimine ilişkin nitrofosfat işlemi, kaya fosfatı sindirme için nitrik asidin kullanılması ve sonrasında kalsiyum iyonlarının büyük bir kısmının kalsiyum nitrat kristalleri olarak çözeltiden ayrılması amacıyla sindirme çözeltisinin soğutulması işlemidir. Sülfürik aside yönelik işlemlerden farkı jips oluşumunun engellenmesidir. Kalsiyum nitrat kristalleri filtreledikten sonra geriye kalan NP çözeltisi diğer NPK işlemlerinde olduğu gibi partikülasyonda ve nötrleştirmede kullanılır. Son soğutma sıcaklığı bu işlemle NPK formülasyonlarının derecesini etkiler. Yan ürün olan kalsiyum nitrat monyum nitrata ve CAN üretimi için kalsiyum karbonata dönüştürülür, arındırma sonrası ise CN gübre olarak piyasaya sunulur. İşleme başlamak için gerekli maddelerden ötürü nitrofosfat döngüsü amonyakla, nitrik asit ve CAN üretimiyle entegre bir şekilde gerçekleşir.



Resim 7.2: Nitrofosforik asit işlemine genel bakış
[29, RIZA, 2000].

7.2.3 Doğrudan nötrleştirme (boru reaktörü)

Çeşitli miktarlarda H_3PO_4 , H_2SO_4 ve HNO_3 gazlı ya da sıvı NH_3 ile boru reaktöründe nötrleştirilir. Boru reaktörü granülasyon tamburu içine yerleştirilir. Diğer boru reaktörü de kurutucuda kullanılabilir.

Amonyum fosfat (DAP/MAP) da dahil olmak üzere geniş çapta doz üretilebilir. Reaksiyon ısısı fosforik asit içindeki suyun buharlaştırılması için kullanılabilir böylece düşük döngü oranları ile işlem gerçekleştirilir ve daha az yardımcı malzeme tüketimi sağlanır.

7.2.4 Nötrleştirme öncesi

Klasik çamur işlemi ön nötrleştirici kullanılarak bir dizi tanker/reaktör içinde gerçekleştirilir. Çeşitli miktarlarda H_3PO_4 , H_2SO_4 ve HNO_3 NH_3 ile nötrleştirilir ve gerye kalan çamur, daha sonraki partikül formasyonu için gerekli olacak su içeriğinin elde edilmesi için kısmen buharlaştırılır. Bu işlem, iyi bir ürün kalitesiyle birlikte NPK ve amonyum fosfat (DAP/MAP) üretebilir ancak su içeriği fazla olan çamur ortaya çıkar böylece yüksek geri dönüşüm oranı ve artan enerji tüketimine sebep olur.

7.2.5 Amonyak ile tamburda granülleştirme

Bu işlemde öncelikle katı hammaddeler kullanılır. NH_3 , ile granülasyon tamburunda geri dönüşüm malzemesi ve katı hammadde yatağı arasında $H_2SO_4/H_3PO_4/HNO_3$ tepkimeye girer. İşlemin kolay olmasının yanı sıra düşük nitrojen içerikli ürünlerin de içinde bulunduğu geniş çapta doz üretimi sağlanabilir.

7.2.6 Partikül formasyonu ve koşullandırma

Partikül formasyonu için seçenekler:

- ☐ Granülasyon kurutma, bkz. Bölüm 7.4.2
- ☐ Granülasyon tamburu, bkz. Bölüm 7.4.3
- ☐ Prilleme kulesi, bkz. bölüm 7.4.4
- ☐ Çamur değirmeni (karma makinesi olarak da adlandırılır) granülasyonu
- ☐ Granülasyon kabı (CN üretiminde kullanımı için, bkz. Bölüm 7.4.8)
- ☐ sıkıştırma.

Granülasyon tamburu ve granülasyon kurutma malzemesi ile partikül formasyonu ve partikül kurutma için gerekli sıcaklık NPK ürününün bileşimine de bağlıdır. Örneğin, NPK 15-15-15 için kurutucu içinin sıcaklığı $320^\circ C$ ve NPK 20-8-8 kurutucu içinin $<200^\circ C$ olarak ayarlanır. Bu sıcaklık derecelerini ürün çeşitleri de etkileyebilir. (örn. Yüksek sıcaklıkta erime eğilimi gösteren AN içeriğine sahip AN) Ayrıca aynı tesiste oldukça farklı günlük üretim oranlarının belirlenmesiyle toplam ısı girdisi benzer olsa da düşük ısılı hava gerekmektedir.

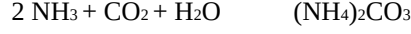
Partikül formasyonunun ardında ürün kurutulur ve elenir. Tozlar ve iri boyutlu ezilmiş malzemeler işlemde tekrar geri dönüştürülür. Ticari amaçla kullanılacak ürün, malzemenin daha sonra kekleşmesini asgari düzeye indirmek için depolanmadan önce soğutulur ve kaplanır.

- ☐ Ürün soğutma için, bkz. Bölüm 7.4.5
- ☐ Sıcak havanın geri dönüştürülmesi için bkz. Bölüm 7.4.6 ve 7.4.2
- ☐ Granülasyon geri dönüştürme için bkz. Bölüm 7.4.7.

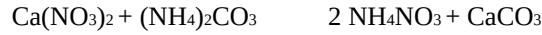
7.2.7 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 'nın AN'ye ve kirece dönüştürülmesi

ODDA işleminde fosfat kayanın HNO_3 ile sindirilmesiyle gerçekleştirilen NPK üretimi sonucunda yan ürün olarak kalsiyum nitrat tetra hidrat (CNTH, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) üretilir. CNTH'nin NH_3 ve CO_2 ile dönüştürülmesiyle birlikte CAN üretiminde kullanılabilen amonyum nitrat ve kireç üretilir. (bkz.Bölüm 9.2.1).

Dönüştürme için NH_3 ve CO_2 , karbonlaştırma kolonunda devir daim eden NH_4NO_3 çözeltisinde çözünür ve aşağıdaki denkleme göre amonyum karbonat oluşur.



Reaksiyon egzotermiktir ve ısı, soğutma ile ortadan kaldırılır .Ayrıca CNTH, NH_4NO_3 çözeltisinde çözünür ve iki çözelti de aşağıdaki denkleme göre tepkimeye girer:



İşlemin tamamlanmasıyla birlikte aşırı $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ HNO_3 ile nötrleştirilir ve yaklaşık %65 oranında NH_4NO_3 (AN) çözeltisi CaCO_3 (kireç) ten ayrılır (bant filtre) ve buhar kullanılarak iki aşamalı evaporatörde(düşen film evaporatör) yoğunlaştırılır.

Alternatif olarak, CNTH ticari alanda kullanılan kalsiyum nitrat gübresine dönüştürülebilir.

7.2.8 Amonyum fosfat üretimi

Amonyum fosfatlar DAP/MAP, karışık asit döngüsü içerisinde ayrı bir yere sahiptir(amonyum fosfatlar nitrofosfat döngüsüyle üretilemezler)Üretim, büyük ve özel bir ünite de gerçekleştirilir. Büyük miktarlarda damıtılmış fosforik asit ön nötrleştiricide, boru reaktöründe yada her ikisinin birleşimiyle amonyakla nötrleştirilir. Geriye kalan çamur daha sonra granülasyon çemberinde granüle edilir, kurutulur ve koşullandırılır. Artık gaz iyileştirme,yüksek performanslı siklonlar ile asitli su ve fosforik asit sıvılarının yer aldığı yoğun yağ temizleme işleminin birleştirilmesi sonucunda gerçekleştirilir.

7.2.9 Havaya salınım kaynakları ve artık gaz iyileştirme

Artık gazların birçok kaynağı bulunmaktadır. Başlıca kirleticiler:

Nitrik asitli NO_x (NO ve NO_2) . NO_x 'nin başlıca kaynağı fosfat kayanın nitrik asitte parçalanmasıdır. Partikülât formasyonu sırasında oluşan No_x miktarı üretilen doza(reaksiyon sıcaklığı, kurutma oranı vb.) ve üretim işlemine bağlıdır. (kullanılan HNO_3 miktarı). Organik madde, demir içerikleri ve reaksiyon sıcaklığı ve kaya özelliği NO_x miktarını etkiler.

Nötrleştirme işlemi sonucunda oluşan NH_3 (boru reaktörü, ön nötrleştirme tankeri Granülasyon tamburu, amonyaklaşma ya da amonyaklaşma tankerleri). Miktar üretilen doza(tepkimeye girecek amonyak miktarı, pH, sıcaklık ve çamur kıvamı ve kurutma oranı) ve üretim işlemine(tepkimeye girecek amonyağın miktarı, asidik temizleyici sıvılarının bulunabilirliği) bağlıdır. Amonyakın bir kısmı granülasyon kurutucuda(kullanıldığında) ya da kurutma tamburunda buharlaştırılır.

Nitrofosfat döngüsünde, CNTH konversiyon bölümünden ve AN buharlaştırma bölümünden amonyak salınımı

Fosfat kayadan oluşturulan florin bileşenleri. Uygulamada florin bleşenlerinin önemli bir kısmı işlemde geçerek gübre olur ve kalan kısım gaz fazında salınır.

Gübre tozunun başlıca kaynakları; kurutma ve granülasyon tamburları, granülasyon kurutucular ya da prilleme kulelerinden, soğutma tamburlarından, süzgeçten, parçalayıcıdan ya da dönüştürücüden gelen tozlardır.

Optimum düzeyde uygulanan artık gaz iyileştirmesi; salınım kaynaklarına, kirleticilerin giriş yoğunluğuna, çıkış bölümündeki optimum düzeyde temizleyici sıvılarının bulunabilirliğine, uygulanan üretim işlemine ve üretilen doza bağlıdır.

Artık gaz iyileştirme:

- ☐ Fosfat kaya sindiriminden kaynaklanan artık gazların yaş işlemle temizlenmesi bkz. Bölüm7.4.9
- ☐ Nötrleştirme yoğunluğu/evaporasyon buharları
- ☐ Nötrleştirme işleminden kaynaklanan artık gazların kombine bir şekilde temizlenmesi/buharlaştırma, partikül formasyonu ve koşullandırma, bkz. Bölüm 7.4.10
- ☐ Kurutucu toz giderme için siklon ve kuma filtre

7.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

Tablo 7.3'de NPK üretimine yönelik rapor edilne enerji tüketim seviyeleri gösterilmiştir. Tablo 7.4'de rapor edilmiş su tekim seviyeleri yer alırken, Tablo 7.5'te havaya larışan salınımlar bulunmaktadır. Tablo 7.6 'da sua karışan salınımlar yer almaktadır.

	Ton başu üretim			Açıklama		Reference
	kWh	Nm ³	kg			
Kurutma için Toplam enerji	89			50 ton/saat(1200 ton/gün ya da 350000 ton/yıl)üretim seviyesinde	Boru reaktörüyle granülasyon	[77, EFMA, 2000]
	125				Kaya sindirimi ile karışık asit döngüsü	
	83				Amonyak ile tamburda granülasyon	
Elektrik	34			NPK çeşitleri	SSP/TSP den başlayarak karışık asit döngüsü,	Donauchemie
	28			PK çeşitleri		
	109			NP and NPK	nitrofosfat döngüsü	AMI, Linz
	25 – 80			NPK	karışık asit döngüsü	Compo, Krefeld
	30			buhar / su granülasyon	karışık asit döngüsü	[52, infoMil, 2001]
	50			kimyasal granülasyon	Nitrofosfat döngüsü	
	33			50 ton/saat(1200 ton/gün ya da 350000 ton/yıl)üretim seviyesinde	Tamburda amonyakla	[77, EFMA, 2000]
	50				Kaya sindirimi ile karışık asit döngüsü	
	30				Boru reaktörü ile granülasyon	

	Ton başı üretim			açıklama		Kaynakça
	kWh	Nm ³	kg			
Doğal gaz	80.7	8		NPK çeşitleri, kurutma	SSP/TSP'den başlayarak karışık asit döngüsü,	Donauchemie
	100.8	10		PK çeşitleri, kurutma		
		23		NP ve NPK	Nitrofosfat döngüsü	AMI, Linz
	209			buhar / su granülasyon	Karışık asit döngüsü	[52, infoMil, 2001]
	116			kimyasal granülasyon	Nitrofosfat döngüsü	
Ağır fuel oil			10 – 35	granülasyon kurutma malzemesinin ısıtılması	S içeriğinin %50'si (1.8 %) üründe kalır, geri Kalanı salınır	Compo, Krefeld
Buhar			80	NPK çeşitleri, gralülasyon	SSP/TSP'den başlayarak karışık asit döngüsü	Donauchemie
			60	PK çeşitleri, granülasyon		
			170	NP ve NPK	Nitrofosfat döngüsü	AMI, Linz
				20000 ton/yıl	Karışık asit döngüsü	BASF, Ludwigshafen
			60	buhar / su granülasyon	Karışık asit döngüsü	[52, infoMil, 2001]
			310	kimyasal granülasyon	Nitrofosfat döngüsü	
Sıkıştırılmış hava		38		NP ve NPK	Nitrofosfat döngüsü	AMI, Linz

Tablo 7.3:NPK gübrelerinin üretimine ilişkin enerji tüketim seviyeleri

	m ³ /ton üretim	Açıklama		
soğutma suyu	17		Nitrofosfat döngüsü	AMI, Linz
granülasyon ve artık gaz temizleme	1.4	NPK	Boru reaktörü, SSP/TSP'den başlayan karışık asit döngüsü	Donauchemie
	0.9	PK		

Tablo 7.4: NPK gübrelerinin üretimine yönelik su tüketim seviyeleri [9, Austrian UBA, 2002]

	Salınım seviyesi			Açıklama	Kaynakça
	mg/Nm ³	ppm	kg/saat		
NO _x (NO ₂)	100		0,8 – 1.2	8000 – 12000 m ³ /saat, yaş işlem bölümünden çıkan artık gazlar, (fosfat kaya sindirme), yaş temizleyiciler	Compo, Krefeld
	<100		1.9	19000 m ³ /saat, Kola fosfat kaya sindirme işlemi sonucunda ortaya çıkan artık gazlar, yaş temizleyiciler	BASF, Ludwigshafen
	425		8.1	19000 m ³ /saat, florida fosfat kaya sindirme işlemi sonucunda ortaya çıkan artık gazlar, yaş temizleyiciler	BASF, Ludwigshafen
	50		4.5	90000 m ³ /saat, kuru işlem bölümünden çıkan artık gazlar, sadece siklonlar	Compo, Krefeld
	206		5.15	25000 m ³ /saat, 2001yılı seviyeleri, fosfat kaya sindirimi, çok aşamalı temizleme (bkz. bölüm 7.4.9)	AMI, Linz
	245		6.12	25000 m ³ /saat, 2000yılı seviyeleri, fosfat kaya sindirimi, çok aşamalı temizleme (bkz. Bölüm 7.4.9)	AMI, Linz
	22		5.6	250000 m ³ /saat, nitrleştirme/evaporasyon ve granülasyon işlemlerinden çıkan artık gazların kombine biçimde temizlenmesi (bkz. Bölüm 7.4.10)	AMI, Linz
	500	250		Karışık asit döngüsü, belirleyici seviyeler	[77, EFMA, 2000]
	500			Nitrofosfat döngüsü	[77, EFMA, 2000]
NH ₃	16		1.4	90000 m ³ /saat, kuru işlem bölümünden çıkan artık gazlar, sadece siklonlar	Compo, Krefeld
	6		0.05	8000 – 12000 m ³ /saat, yaş işlem bölümünden çıkan gazlar (fosfat kaya sindirimi), yaş temizleyiciler	Compo, Krefeld
		21 – 34		Karışık asit döngüsü, boru reaktörü, 3-aşamalı temizleme	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	0 – 10		0 – 3.4	340000 m ³ /saat, nitrleştirme, granülasyon, kurulama işlemlerinden, siklonlardan ve temizleyicilerden gelen artık gaz	BASF, Ludwigshafen
	4.6		0.74	160000 m ³ /saat, granülasyon/boru reaktörü, kurulama, soğutma, eleme ve 3 aşamalı temizleme işlemlerinden ve siklonlardan gelen artık gazlar	Donauchemie
	7.4		1.9	250000 m ³ /saat, nitrleştirme/evaporasyon ve granülasyon işlemlerinden çıkan artık gazın kombine bir şekilde temizlenmesi (bkz. bölüm 7.4.10)	AMI, Linz
	60	100		Karışık asit döngüsü, belirleyici seviyeler	[77, EFMA, 2000]

	Salınım seviyesi			açıklama	Kaynakça
	mg/Nm ³	ppm	kg/saat		
	60			Konversiyon birimleri dahil olmak üzere nitrofosfat döngüsü,	[76, EFMA, 2000]
fluoridler (HF)	6		0.05 – 0.07	8000 – 12000 m ³ /saat, ıslak işlem bölümünden çıkan artık gazlar (fosfat kaya sindirimi), yaş temizleyiciler	Compo, Krefeld
	1–3		0.02 – 0.06	19000 m ³ /saat, Florida fosfat kayalarının sindirimden çıkan artık gazlar, yaş temizleme	BASF, Ludwigshafen
	1 – 2.7		0.34 – 0.92	340000 m ³ /saat, nitrleştirme, granülasyon, kurutma, koşullandırma işlemlerinden, siklonlardan ve temizleyiciden çıkan artık gazlar	BASF, Ludwigshafen
	3.2		0.51	160000 m ³ /saat, granülasyon/boru reaktörü, kurulum,soğutma, elekten geçirme, 3 aşamalı temizleme işlemlerinden ve siklondan çıkan artık gazlar	Donauchemie
	1.65		0.4	250000 m ³ /hour, nitrleştirme/evaporasyon ve granülasyon işlemlerinden çıkan artık gazın kombine bir şekilde temizlenmesi(bkz. bölüm 7.4.10)	AMI, Linz
	0.34		0.008	25000 m ³ /saat, 2001 yılı seviyeleri, fosfat kaya sindirimi, çok aşamalı temizleme (bkz. bölüm 7.4.9)	AMI, Linz
	0.30		0.008	25000 m ³ /saat, 2000 yılı seviyeleri, fosfat kaya sindirimi, çok aşamalı temizleme (bkz. bölüm 7.4.9)	AMI, Linz
		1.4 – 2.0		Karışık asit döngüsü, boru reaktörü, 3 aşamalı temizleme	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	5	6		Karışık asit döngüsü , belirleyici seviyeler	[77, EFMA, 2000]
	5			Nitrofosfat döngüsü ve konversiyon ünitesi	[76, EFMA, 2000]
Toz	40 – 75		3,6 – 6.8	90000 m ³ /saat, kuru işlem bölümünden gelen artık gazlar, yalnızca siklonlar	Compo, Krefeld
	16.8			Granülasyon tamburu kurutma tamburu, siklonlar ve temizleyici	AMFERT, Amsterdam
	10 – 35		3.4 – 11.9	340000 m ³ /saat, siklon, temizleyici, nitrleştirme, granülasyon, kurutma ve koşullama gibi işlemlerden çıkan artık gazlar	BASF, Ludwigshafen
	26.6			250000 m ³ /saat, nitrleştirme/evaporasyon ve granülasyon işlemlerinden çıkan artık gazın kombine bir şekilde temizlenmesi(bkz. bölüm 7.4.10)	AMI, Linz
	70		11.2	160000 m ³ /saat, granülasyon/boru reaktörü, kurulum,soğutma, elekten geçirme, 3 aşamalı temizleme işlemlerinden ve siklondan çıkan artık gazlar	Donauchemie

	Salınım seviyesi			açıklama	kaynakça
	mg/Nm ³	ppm	kg/saat		
		30 – 40		karışık asit döngüsü, boru reaktörü, 3aşamalı temizleme	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	5		2.5	500000 m ³ /saat, nitrofosfat döngüsü, pril kulesinden çıkan salınımlar,azaltma yok	[76, EFMA, 2000]
	20		7.4	370000 m ³ /saat, CN üretimi, pril kulesinden çıkan salınımlar,azaltma yok	
	50			Kuru madde olarak ifade edilen yaş toz, karışık asit döngüsü	
HCl	23		3.7	160000 m ³ /saat, granülasyon/boru reaktörü, kurulama,soğutma, elekten geçirme, 3 aşamalı temizleme işlemlerinden ve siklondan çıkan artık gazlar	Donauchemie
	3.7			kurutma tamburu, siklon ve temizleyiciden çıkan artık gazlar	AMFERT
	15			granülasyon tamburundan ve kurutucudan çıkan artık gazlar	Zuid-Chemie
	<30			to giderme bölümü, taşıma, elekler, iki adet kumaş filtre	
	<30			granülasyon tamburundan çıkan artık gazlar, iki adet temizleyici	
	19.1			PK üretimi, temizleyici	Amfert Ludwigshafen

Tablo 7.5: NPK üretiminden kaynaklanan ve havaya karışan salınımlar

m ³ /gün	Parametre	kg/gün	kg/ton P	kg/ton P ₂ O ₅	Açıklama	Kaynakça
2400 – 4000	P	237		1.12	Gaz temizlemeWaste water from exhaust (HNO ₃ ile kaya sindirimi), kum yıkama, temizleme ve durulama sonucunda açığa çıkan atık gazdan çıkan atık su, günde yaklaşık 210ton P ₂ O ₅ üretimi. Biyolojik atık su iyileştirme	BASF, Ludwigshafen [78, German UBA, 2001]
	F	282		1.33		
	NO ₃ -N = N _{total}	901		4.26		
3450	pH = 6.8	--	--	--	1200 ton NPK gübresi üretim kapasitesine dayanarak, ODDA tesisinden çıkan atık su, CNTH konversiyonundan çıkan atık su dahil olmak üzere nötrleştirme sonrası tahliye,	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	FS	215	1.47			
	PO ₄	77	0.53			
	NH ₄ -N	100	0.68			
	NO ₃ -N	124	0.85			
	NO ₂ -N	2	0.01			
	Fluorid	43	0.29			
	Cd	0.0014	0.00001			
	N _{total}			1.2	Nitrofosfat döngüsü, kaya sindirimi ve CNTH konversiyonu	[76, EFMA, 2000]
	P ₂ O ₅			0.4		
	Fluorid			0.7		
	N _{total}			0.2 x	nitrofosfat döngüsü, nötrleştirme, granülasyon, kurutma, kaplama	[76, EFMA, 2000]
	Fluorid			0.03 x		
	N _{total}			0.2 x	karışık asit döngüsü	[77, EFMA, 2000]
	Fluorid			0.03 x		
x kg/ton NPK						

Tablo 7.6: NPK üretimi sonucunda suya karışan salınımlar

7.4 BAT'ın belirlenmesine yönelik teknikler

7.4.1 NO_x formasyonunun azaltılması

Tanım

Fosfat kaya sindirimiyle ortaya çıkan artık gazlar içerisindeki NO_x yüklemeleri kaya fosfatı/asit oranı ve sıcaklık kontrolü gibi uygun işletme koşullarının belirlenmesiyle en aza indirilebilir. Sindirim sıcaklığı çok yüksekse, aşırı miktarda NO_x oluşur. Düşük organik bileşen içerikli fosfat kayaların ve demir tuzunun kullanılmasıyla da NO_x oluşumu azaltılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

NO_x oluşumunun azaltılması. Örnek: [78, German UBA, 2001]:

Florida kayası kullanımı (IMC), NO _x salınımları:	yaklaşık 425 mg/m ³
Rusya kayası kullanımı, (Kola)NO _x salınımları:	<100 mg/m ³ .

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir ancak yüksek dozda fosfat kayanın bulunabilirliği sebebiyle uygulama kısıtlanabilir. Florida kayası Avrupa piyasası için uygun değildir.

[52, infoMil, 2001]: Fosfat kayanın organik bileşenleri rahatsız edici kokulara neden olabilir.

Fosfat kaya seçimi için bkz. Bölüm 5.4.9 ve 5.4.10

Finansman

Kirletici oranı düşük kayaların fiyatlarının artması beklenmektedir.

Uygulama için itici güç

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]

7.4.2 Partikül formasyonu (1): granülasyon kurutucu

Tanım

Fosfat kayadan üretilen çamur granülasyonu, granülasyon kurutma ile gerçekleştirilir. Granülasyon kurutma işlemi granülasyon ve kurutma işlemlerini tek aşamada birleştirir. Granülasyon ve kurutma bölümleri olarak ikiye ayrılmış eğimli döner tamburdan oluşmaktadır.

Küçük ve parçalanmış büyük madde partikülleri granülasyon bölümünde geri dönüştürülür. (granülasyon çemberi). Geri dönüştürülen partiküller çamur içerikli %10-20 oranında suyun püskürtüldüğü hareketli yatağı oluşturur. Hava, gaz brülörüyle 400 °C'ye kadar ısıtılır ve suyu buharlaştırarak ve % <1.5 oranında su içeren kuru granüller oluşturarak eşyönlü olarak granülasyon kurutucudan akar.

Granülasyon havasının bir kısmı, daha sonraki soğutucu aşamadan ve toz giderme işlemlerinden(konveyörlerden ve elevatörlerden gelen hacim akışı) gelen ılık artık gazdan(“ılık havanın geri dönüştürülmesi, bkz bölüm 7.4.6) elde edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Tablo 7.7’de granülasyon-kurutucuya ilişkin ham gaz özellikleri yer almaktadır.

	Ham gaz			
	mg/Nm ³	kg/saat	Nm ³ /saat	
toz	150	37	About 245000	Nitrofosfat döngüsü aracılığıyla NPK üretimi, ham gaz nötrleştirme/evaporasyon sonucunda ortaya çıkan artık gazlarla birlikte işlenir.(bkz. bölüm 7.4.10)
NH ₃	150	37		
NO _x	25	6		

Tablo 7.7: granülasyon-kurutucudan ayrılan ham gazların özellikleri
[9, Austrian UBA, 2002]

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (nitrofosfat döngüsü), Kompo, Krefeld (karışık asit döngüsü)

7.4.3 Partikül formasyonu (2): tamburda granülasyon

Tanım

Yaklaşık 135°C’de %4-12 oranında su ile nötrleştirme sonucu elde edilen NP sıvısı gereklituzlarla ve geri dönüştürülen maddelerle karıştırılır ve döner granülasyon tamburuna pompalanır ve püskürtülür. Tamburda buharlaştırılan su eş yönlü hava akımıyla taşınır. Olulan granüller döner kurutma tamburunda sıcak havayla kurutulur. Granüllerin su içeriği %1.5’in altındadır. Saat başı 55 ton NPK 15-15-15 üretimi için yaklaşık 100000 Nm³/saat miktarında tamburlardan çıkan hava su buharı, toz, amonyak ve yakma gazı bulundurulur. Granülasyon ve kurutucu tamburlardan gelen hava, siklonları geçtikten sonra düşük toz seviyelerine(<50 mg/Nm³) ulaşarak yüksek performanslı siklonlarda iyileştirilir. Prilleme kulesinin yanı sıra granülasyon ve kurutma tamburunda kaybolan amonyak miktarı nötrleştirilen çamurun son pH derecesine ve işletme sıcaklığına bağlıdır. Normal şartlar altında son pH derecesi 5 olarak belirlenirse ortalama amonyak içeriği 150 mg/Nm³ olur. Kurutma sonrasında NPK ürünü kalburdan geçirilir, sıcak malzeme koşullandırma bölümüne gönderilir.Parçalama sonrası çok büyük ve çok küçük parçalar granülatöre tekrar gönderilir. Elekler, parçalayıcılar ve boşaltım konveyörü noktaları, tamburlara giden havanın kullanılmasıyla tek tip işlemle tozdan arındırılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Siklonlarda iyileştirme sonrası artık düşük gaz seviyeleri: <50 mg/Nm³, 75 mg/Nm³’ye kadarda çıkabilir.(nitrofosfat döngüsü)
- ☐ pH 5 ve <150 mg/Nm³ seviyesindeki artık gazlarda ortalama amonyak içeriğini (trofosfat döngüsü)
- ☐ AMFERT Amsterdam, granülasyon tamburundan,siklonlu kurutma tamburundan ve temizlemeden çıkan artık gazların iyileştirilmesiyle16.8 mg/Nm³ lük toz seviyesine ulaşır. AMFERT çok amaçlı bir tesistir. (karışık asit döngüsü)
- ☐ Zuid Chemie’ de,serideki iki temizleyici,(asitli/sulu) bir siklon ve çok amaçlı 1. Hattan çıkan artık gazların iyileştirilmesiyle <100 mg/Nm³’lük H₃ salınımı ortaya çıkar.
- ☐ (acidic/water)
Zuid Chemie’de, serideki iki temizleyici(asitli/sulu), bir siklon ve çok amaçlı 2. Hattan çıkan artık gazların iyileştirilmesiyle <30 mg/Nm³ lük NH₃ salınımı ortaya çıkar.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Saat başı 55ton NPK 15-15-15 üretimi için artık gaz akış hacmi yaklaşık 100000 Nm³/saattir. (nitrofosfat döngüsü)

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[76, EFMA, 2000]

7.4.4 Partikül formasyonu(3): prilleme kulesi

Tanım

Nötrleştirme işleminden çıkan buharlaştırılmış NP sıvısı gerekli tuzlarla ve geri dönüştürülmüş ürünlerle karıştırılır. Son suyun içeriği yaklaşık %0.5'tir. Karıştırıcı, çamurun pril kulesine püskürtüldüğü döner pril kovalarına taşar. Kulenin tabanında bulunan fanlar, ortam havasının katılaştırma ile oluşturulan damlacıklara ters akıntılı biçimde akmasına neden olur. Katı priller döner kule tabanının üstüne düşer, burada kazanır ve kuru işleme sistemine yönlendirilir. Prilleme kulesinden ayrılan ürün üretim gerekliliklerinin yerine getirilmesi amacıyla elekten geçirilir. Aşırı büyük ve aşırı küçük parçalar işleme geri döndürülür ve NPK ürünü koşullama bölümüne gönderilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Tablo 7.8, NPK ve CN'nin üretiminde pril kulelerinden çıkan salınımları göstermektedir.

	Salınım			
	mg/m ³	kg/saat	m ³ /saat	
toz	5	2.5	500000	nitrogofsfat döngüsü aracılığıyla NPK üretimi, azaltma sistemi uygulanmadan belirlenen seviyeler (toz salınımları AN içeriğine bağlıdır, NH ₃ salınımı; pH, sıcaklık ve NP asidinin NH ₃ /P ₂ O ₅ oranı ile ilgilidir.)
NH ₃	10 – 15	5 – 7.5		
CN tozu	20	7.4	370000	CN üretimi, tesisteki seviyeler 40 ton/saat

Tablo 7.8: NPK ve CN üretiminde pril kulelerinden çıkan salınımların seviyeleri
[76, EFMA, 2000]

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Günümüzde Batı Avrupa'da yalnızca bir adet NPK prilleme tesisi çalışmaktadır. NPK prilleme işleminin tercih edilen iklimde gerçekleştirilemediği takdirde yatırım masrafları oldukça yüksek olması beklenmektedir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[76, EFMA, 2000], YARA, Porsgrunn

7.4.5 Kitlesel akış ürün soğutucu

Tanım

Kurutma ve elekten geçirme işleminin ardından birçok gübre ürününün depoda keklemenin önlenmesi amacıyla ek soğutmadan geçmesi gerekmektedir. Başlıca soğutucu türleri aşağıdaki gibidir:

- ☐ Döner tambur
- ☐ Akışkan yatak
- ☐ Plakalı ısı(kitlesel akım) eşanjörü

Döner tambur, soğutucu olarak ortamdaki havayı ya da soğutulmuş havayı kullanır ve bu kullanım şekli sanayi alanında oldukça yaygındır. Ana sermaye ve işletme açısından masraflı olsa da en güvenilir kullanım şekli budur. Akışkan yataklı soğutucular soğutucu olarak havayı kullanır. Bu soğutucular deniz aşırı ülkelerde de kullanılmaktadır. Döner tamburlardan daha küçüktür ve daha az ana sermaye gerektirmektedirler.

Plakalı ısı eşanjörü, ana sermaye ve işleme masrafları açısından avantajlı bir seçenektir ve birçok uygulamada başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Katı ürün soğutma amacıyla plakalı ısı eşanjörü için kullanımı oldukça basittir. Bu ünite dikey olarak boşluk kalacak şekilde yerleştirilmiş paslanmaz plakalardan oluşur. Katı cisim besleme hunisinden geçer ve su boşluklu plakalardan ters akımlı olarak geçerken plakalar arasından yavaşça yol alır. Plakaların arasında boşluk bırakılması son derece önemlidir, katı cismin köprülenmesini engelleyerek verimli soğutmaya yardımcı olur. Soğutulan cisim soğutucunun tabanına yerleştirilmiş mekanizmalı bir kapı aracılığıyla tahliye edilir. Soğutucu, besleme hunisindeki seviye tarafından kontrol edilen kapağın açılmasıyla tam kapasiteli çalışma için ayarlanmıştır. Nem ünitesini ve arındırmak ve kekleşmeyi önlemek için az miktarda kuru hava kullanılır. Bkz. Resim 7.3



Resim 7.3: Plakalı ısı eşanjörü örneği,
Ilık granül girişi, plakalar, soğutma suyu manifoldu
[55, Piché and Eng, 2005]

Soğutulmuş granül çıkışı

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Havaya karışan salınımların azalması. Tahliye havası akışı döner soğutucu ya da akışkan yataklı soğutucu için gerekli olan hava akımının çok küçük bir bölümünü kapsamaktadır. (yaklaşık % 1)
- ☐ Enerji tasarrufu için bkz Tablo 7.9.

	Ton başı üretim	
döner soğutucu	3 kWh	Döner soğutucu için son derece büyük motorlar, soğutucuyu çalıştırmak için egzoz fanı, temizleyici cirkülasyon pompası gereklidir.
akışkan yataklı soğutucu	5 kWh	Akışkan yataklı soğutucuları için egzoz fanı için çok daha büyük motorlar ve temizleyici sirkülasyon pompaları gerekmektedir.
Plakalı soğutucu	0.6 kWh	Küçük soğutma suyu pompası, üfleç ve konveyör için yalnızca motorlara ihtiyaç vardır.

Tablo 7.9: Farklı ürün soğutma sistemleri için enerji gereksinimleri arasındaki kıyaslamalar [54, Snyder, 2003]

Çapraz medya etkileri

Soğutma suyu: 280 – 4200 litre/saniye [52, infoMil, 2001]
 200 – 300 m³/saat (BASF, Antwerp)
 150 m³/saat (AMI, Linz).

İç soğutma sistemi ve tahliye havası kurutma/sıkıştırma için enerji gereksinimleri nedeniyle enerji tasarrufları bir bakıma sektöre uğrayabilir. Örneğin, BASF (Antwerp) 10000 m³/saat tüketir, AMI (Linz) 300 m³/saat kuru tahliye havası kullanır. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Kurutma tamburu ve akışkan yataklı soğutucularda uygulanan işlemin aksine ince tozlar plakalı soğutucuda giderilmez. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

İşletimsel veri

[52, infoMil, 2001]:

Üretilen iş: 5 – 60 tonnes/hour
 (Yaklaşık olarak) ısı kapasitesi: 209300 – 3140000 kJ/hour
 Cihaz havası: 10 litre/minute.

Soğutma suyu girişi, soğutulacak malzemenin sıcaklığından 10 °C daha az sıcaklıkta olmalıdır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. plakalı soğutucu kompakt tasarıma sahiptir; saatte 100 tona duyulan ihtiyaç 9m yüksek olarak 1.8m dir. Yüksekliğin sebebi üstüste gelen iki plakadır. Bunun yanı sıra bu tür bir soğutucu aynı miktarda yardımcı malzeme gerektirmez. Ürün büyük bir hassasiyetle işlenir.

–ürün, hiçbir bozulmaya maruz kalmadan ve toz oluşturmada üniteden geçer. [52, infoMil, 2001]’de üreye ilişkin tekniklere bir açıklama getirir ve diğer örnek gübre tesislerini isimlendirir.

Plakalı soğutucular her çeşit gübrenin soğutulması için kullanılmaktadır: üre granülleri, priller, amonyum nitrat, CAN, NPK’lar, MAP, DAP, TSP ve amonyum sülfat [55, Piché and Eng, 2005].

Plakalı soğutucular, birincil soğutucu olarak üre bazlı NPK gübreleri ve AN/CAN gübreleri için uygun değildir. Ayrıca SSP/TSP gübreleri için de uygun olmayabilir.[154,TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

İşletmeye yönelik maliyet masrafları

Düşük kurulum masrafları – kitlesel akış için gerekli ekipmanlar aşağıdaki gibidir: [54,Snyder, 2003]:

- ☐ Plakalı soğutucu
- ☐ Soğutma suyu pompası
- ☐ Tahliye havası bobini (brülör ve hava kurutma)
- ☐ İç soğutma, örn.küçük soğutma kulesi bobini (gerekli olmayabilir)
- ☐ Ek elevatör sistemi gerekebilir. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]
- ☐ Saatte 100 ton için kurulum masrafları yaklaşık 1400000 – 1800000 Dolar’dır. Bu hesaplama akışkan yataklı soğutucu sistemi ve döner soğutucu sistem için yapılan hesaplamalardan daha azdır.Bu hesaplamalar yapılırken bu tip soğutucular için gerekli olan temizleyici sistem masrafları göz önünde bulundurulmamıştır. küçük hacimler için kitlesel akış soğutucu fiyatları daha fazla karşılaştırılmaktadır.
- ☐ Düşük işletme masrafları–kitlesel akış soğutma sistemi, döner soğutma sisteminden ya da akışkan yataklı soğutma sisteminden daha az elektrik enerjisi harcar. Plakalı soğutucu kullanımıyla sağlanan net enerji tasarrufu(diğer tiplerle karşılaştırıldığında) ton başına 0.12 – 0.22 Dolar’dır.

Soğutucunun ve/veya temizleyicinin tamir edilmesi, geliştirilmesi ya da değiştirilmesi gerekiyorsa ekonomik gerekçeler de buna bağlı olarak artış gösterir. Daha önce de belirtildiği gibi kitlesel akış soğutucunu kullanıldığı bir örnekte, temizleyicinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmayacak şekilde azaltılan hava akımlarının salınımlar açısından iyi yönde gelişmelere neden olduğu görülmüştür.

Büyük hacimlerde kurutulmuş tahliye havasının kullanılması durumunda yüksek masrafların ortaya çıkması beklenmektedir. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006], bkz. Çapraz medya etkileri

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], BASF Antwerp, AMI Linz, Yara, Porsgrunn, P.F.i., Kavala

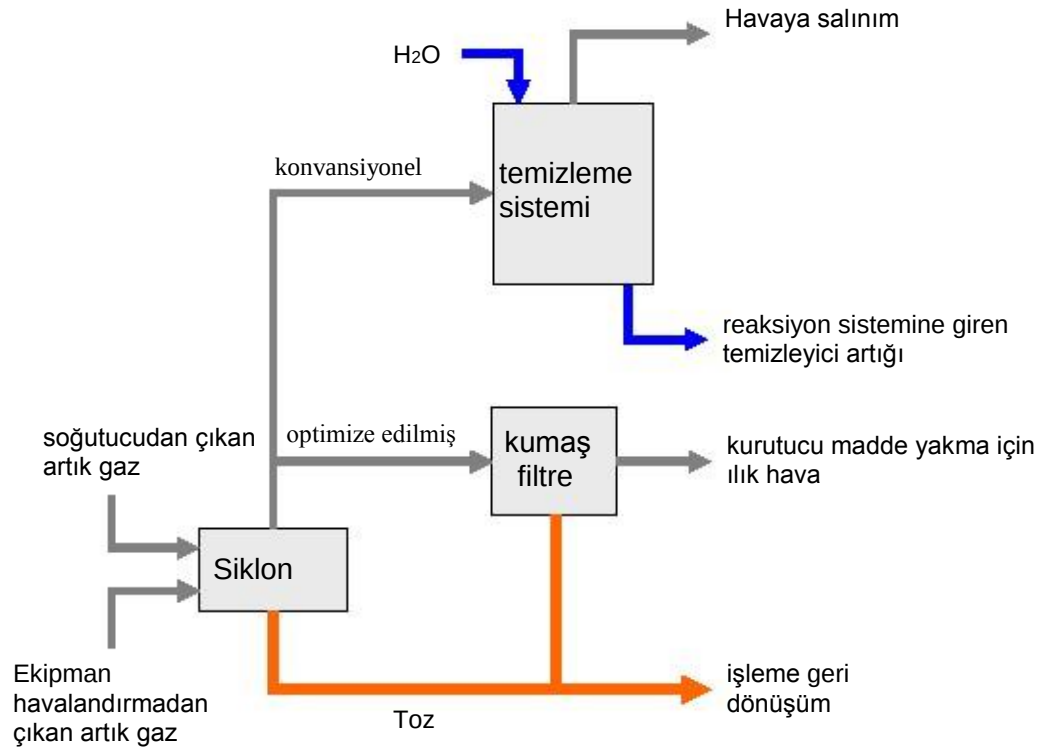
7.4.6 Ilık havanın geri dönüştürülmesi

Tanım

Ürün soğutma(ve ekipman havalandırma) işleminden çıkan artık gazların işlenmesi için faaliyete geçirilen klasik uygulamalar, gazları temizleme sistemine göndermekti. Ancak yaş geri dönüşüm sisteminin uygulanması gerekli/yeterli değildir. Öncelikle ılık havanın alınıp (yaklaşık 60 – 65 °C, ve yaklaşık 40000 m³/saat) kumaş filtre ya da yüksek verimlilik sağlayan siklonlar kullanılarak toz giderme işlemi gerçekleşir. Toz giderme işleminin ardından ılık hava, ortam havası ile değiştirilen arıtılmış hava olarak geri dönüştürülür. Bu sisteme geçen birçok tesiste uygulamaların başarılı bir şekilde sürdürüldüğü belirtilmektedir. Bu sistem, hem kuru(Batı Amerika) hem nemli(Amerika-Körfez Kıyısı) iklimlerde iyi bir performans sağlar ancak geri dönüştürülen havanın nem içeriği titizlikle değerlendirilecek hassas bir konudur.

Resim 7.4’de klasik kurulumdan optimize edilmiş kurulumla doğru değişiklik ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Gözden geçirilmiş uygulamanın başlıca bileşenleri:

- ☐ Hava kanallarının ve eksi ekipmanların kaldırılması
- ☐ Yeni kumaş filtre (yada yüksek verimlilik sağlayan siklonlar)
- ☐ yeni “hava geri dönüştürme” fanı (mevcut tesiste bulunmuyorsa ya da bakımdan geçirilmiş)
- ☐ hava kanalları yetersizse)



Resim 7.4: ılık havanın geri dönüştürülmesine genel bakış [54, Snyder, 2003]

Elde edilen çevresel faydalar

Geneol olarak, kuru geri dönüşüm sisteminin daha basit olması ve delikli mastarın daha az kullanılmasıyla daha az aşınmayla ve bakımla daha verimli işletim sağlanması beklenmektedir. ılık havanın geri dönüştürülmesine yönelik sistemin birtakım yararları vardır:

- Kurutucuda yakıt tasarrufu sağlayan ılık havanın kullanılarak ısının geri dönüştürülmesi
- Temizleyici sistemde azaltılan hacim akışına bağlı olarak sağlanan çeşitli faydalar

Azaltılmış fan gücü (kumaşkumaş filtreler ya da siklonlar sayesinde daha az basınç düşüşü)
Azaltılmış temizleyici sirkülasyon pompası gücü
İlave su gereksinimlerinin azaltılması (buhar ihtiyacı)
Azaltılmış yaş gazla ilgili olarak atmosfere salınan florid salınımlarının azaltılması

Kurutucunun toplam enerji tasarrufunun ton başı yaklaşık 0.1 – 0.2 Dolar’a denk gelen %6-12 aralığında olduğu tahmin edilmektedir. Toplam enerji tasarrufu ise ton başı 0.1 Dolar, yaklaşık 2kWh olarak hesaplanmıştır.

Çapraz medya etkileri

Teknikler özel ocakların tasarlanmasını gerektirir ve yüksek NO_x salınım seviyelerinin 200 mg/Nm₃ NO_x nin altında ve % 3 O₂ seviyesinde olması beklenmektedir. (hala düşüktür [52, infoMil, 2001].

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Her çeşit gübre için uygulanabilir. Bu tekniğin uygulanması/kullanılmasına yönelik sorunlar Fertiberia (Huelva) ve BASF (Ludwigshafen) tesislerindeki eski düzene geri dönülmesiyle sonuçlanmaktadır. Bunun başlıca sebebi ekipmanda meydana gelen tıkanmaların artması ve yüksek bakım maliyetleridir. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

AN/CAN üretiminde ılık havanın geri dönüştürülmesi sırasında güvenlik tedbirleri göz önünde bulundurulmalıdır. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Finansman

Saatte 100 tonluk kapasiteye sahip bir tesiste ılık havanın geri dönüştürülmesi için gerekli toplam masrafların 600000 – 1000000Dolar civarında olması beklenmektedir. Temizleyicinin yenilenmesi, geliştirilmesi ya da kaldırılması gerekiyorsa ekonomik opsiyonlar göz önünde bulundurulmalıdır.

Örnek tesiste yıllık yaklaşık 61000Euro tutarında yakıt tasarrufu sağlanır. (0.14/m₃ doğal gaz Euro bazı fiyatı).

Uygulama için itici güç

Yakıt tasarrufu sayesinde maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], AMFERT, Amsterdam, AMI, Linz

7.4.7 Geri dönüşüm oranının granülasyona optimize edilmesi

Tanım

Tesis verimliliğini artırmanın diğer yolu da granülatöre ve kurutucuya gönderilen, öğütücülerden ve eleklerden geri dönüştürülen malzemenin miktarının en aza indirilmesi ve bu miktarın kontrol edilmesiyle tesis verimliliğinin maksimum düzeye çıkarılmasıdır. Bu hedefleri gerçekleştirmek için uygulanabilecek bazı metotlar şunlardır:

- ☐ Eleklerin ve öğütücülerin doğru biçimde seçilmesi
- ☐ Çevrim içi ürün boyutunun dağılımın yönetilmesi
- ☐ öğütücüler, örn. Döner ya da zincirli öğütücüler
- ☐ kantar altı silosu

Elde edilen çevresel faydalar

Başlıca fayda, tesis kapasitesini artıracak ve enerji tüketimini azaltacak düşürülmüş geri dönüşüm oranıdır.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletmisel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[54, Snyder, 2003, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

7.4.8 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ nin CN^- 'ye konversiyonu

Tanım

CNTH'nin CN^- 'ye konversiyonu için , bkz. Tablo 7.10.

İşlem	Tanım
Nötrleştirme ve evaporasyon	Nitrofosforik asit ünitesinden çıkan CNTH kristalleri gazlı amonyak ile nötrleştirme amacıyla iki aşamalı atmosferik tanker reaktörü sistemine pompalanan eriyiği oluşturmak için ısıtılır. CNTH eriyiğinde kalan asit ve amonyak arasındaki reaksiyon egzotermiktir. İki reaktörden çıkan havalandırma gazları atmosfere salınmadan önce suyla temizlenir. Tesiste 100ton/saat için temizleyicilerden çıkan toplam boşaltım <0.3 kg/saat ($\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NH}_4\text{-N}$) ve gaz konsantrasyonu<35mg N/ Nm^3 .az miktarda amonyum nitrat içeren % 60 oranda CNTH eriyiği son yoğunluk oranı %85 olacak şekilde iki aşamada buharlaştırılır Yoğunlaştırılan bu çözelti prillemeye ya da granülasyon işlemine gönderilir. Amonyak içeren proses buharı kondansat ile temizlenir ve evaporatörlerde kullanılmak üzere enerji geri kazanımı için sıkıştırılır. Konsansatın bir kısmı suya boşaltılır ve geri kalan kısmı işleme geri döndürülür. İşlemin yaş bölümünde döküntü tutma sistemi kurulduğunda 100 ton/saatlik CN tesisinden suya bırakılan NO_3 ve NH_4 nitrojen yaklaşık 30 kg/saattir.toplanan döküntüler işleme geri döndürülür.
Granülasyon	Evaporatör sisteminden çıkan konsantre eriyik geri dönüştürülen ince tozlarla birlikte granülatöre püskürtülür. Granüller pürüz giderme tamburunda pürüzsüzleştirilir ve akışkanlı yatakta havayla soğutulur. Soğutulan ürün iki aşamalı olarak elekten geçirilir ve kaplama tamburundan geçtikten sonra en sonunda depolama bölümüne gönderilir.. büyük boyutlardaki malzemeler parçalanır, ince tozlarla karıştırılır ve granülatörde geri dönüştürülür. Granülasyondan ve işlemin kuru bölümlerinden gelen havalandırma gazları, atmosfere salınmadan önce lemella seperatöründe işlemin yaş kısmındaki proses kondansatından gelen suyla temizlenir. CN içeren aerosollerin havaya salınımı normalde <4 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{Nm}^3$ tür.Saatte 50 ton CN gübresi üreten granülatörden gelen havalandırma havasının hacmi saatte170000 Nm^3 tür. Lamella seperatöründen gelen ve kalsiyum nitrat içeren kondansat işlemin kuru kısmından elde edilen tutulmuş döküntülerle karıştırılır ve nötrleştirme bölümüne geri gönderilir. İşlemin kuru kısmından gelen $\text{NO}_3\text{-N}$ suya salınmamaktadır.
Prilleme	Prilleme için, bkz. bölüm 7.4.4.

Tablo 7.10:CNTH'nin CN^- 'ye konversiyonu

Elde edilen çevresel faydalar

Ulaşılabilir salınım seviyeleri için bkz.Tablo 7.10.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

50 ton CN gübresi üreten granülatörden gelen havalandırma havası saatte 170000 Nm³tür.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Nitrofosfat döngüsü aracılığıyla yapılacak üretimler için uygundur.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[76, EFMA, 2000]

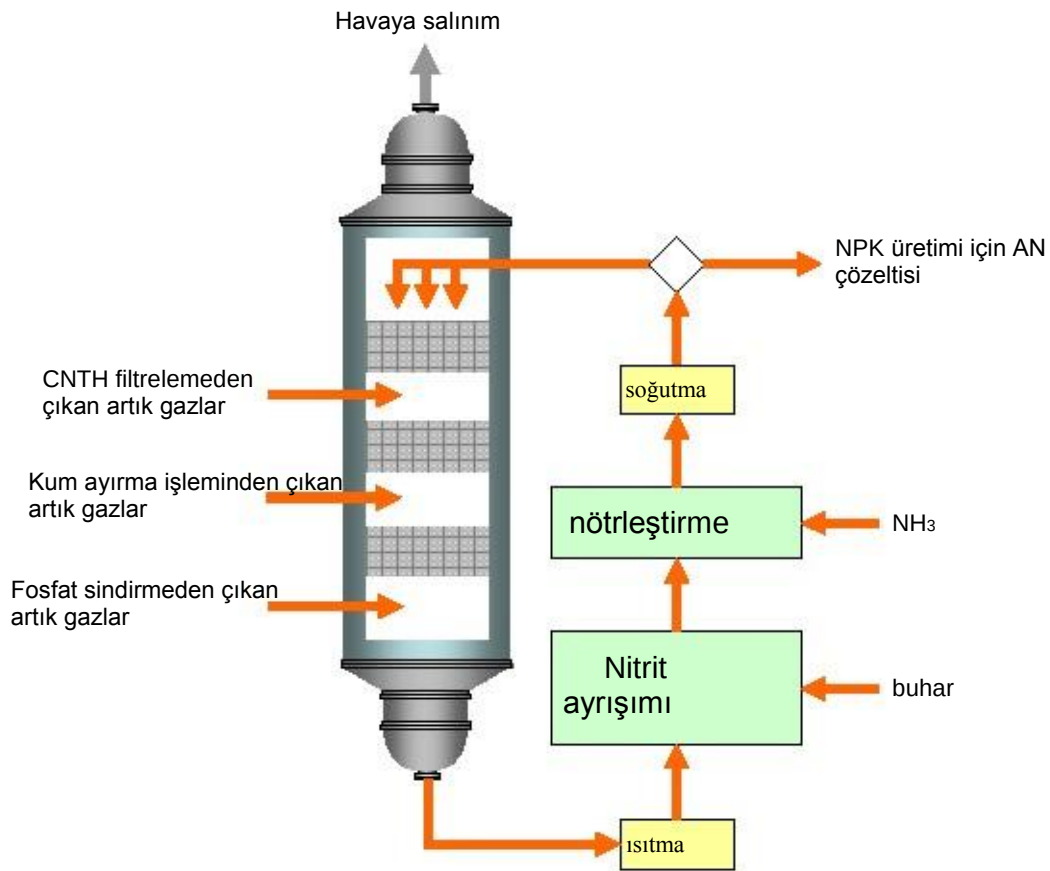
7.4.9 NO_x içeren artık gazların çok aşamalı olarak temizlenmesi

Tanım

NPK üretimine ilişkin çok aşamalı temizleme için artık gazlar aşağıda yer alan kaynaklardan toplanır:

- ☐ Fosfat kaya sindirimi
- ☐ Kum ayırma/yıkama
- ☐ Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O (CNTH) filtreleme/yıkama

Temizleyici madde olarak % 10'luk AN çözeltisi kullanılır ve yeterli konsantrasyon seviyesinde NPK üretimi için geri dönüştürülür. Artık gazların besleme gazları olarak temizleyiciye sırayla gönderilmesiyle, daha fazla yüklenen gazların daha fazla sayıda temizleme aşamasından geçmesini sağlanır.



Resim 7.5: NO_x içeren artık gazların çok aşamalı olarak temizlenmesi
Resim based on [9, Austrian UBA, 2002]

Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknik, besleyicilerin geri dönüştürülmesiyle birlikte çok aşamalı temizleme sağlar. Tablo 7.11’de ulaşılan salınım seviyeleri yer almaktadır.

	Ham gaz		salınım seviyesi		Verimlilik	Kaynakça
	mg/Nm3	Nm3/saat	mg/Nm3	kg/saat	%	
NO _x		25000	160 – 288 x	5.2 – 6.1		AMI, Linz
HF			0.30 – 1.40	0.035		
x Fas fosfat kayası kullanılarak tam kapasiteli işlemde daha yüksek verimlilik elde edilebilir.						

Tablo 7.11: çok aşamalı temizleme için ulaşılan ortalama salınım seviyeleri ve verimlilik [9, Austrian UBA, 2002]

Çapraz medya etkileri

Enerji ve kimyasal tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

AN-bazlı NPK üretimi için uygulanılabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

NO_x salınımlarının azaltılması.

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz

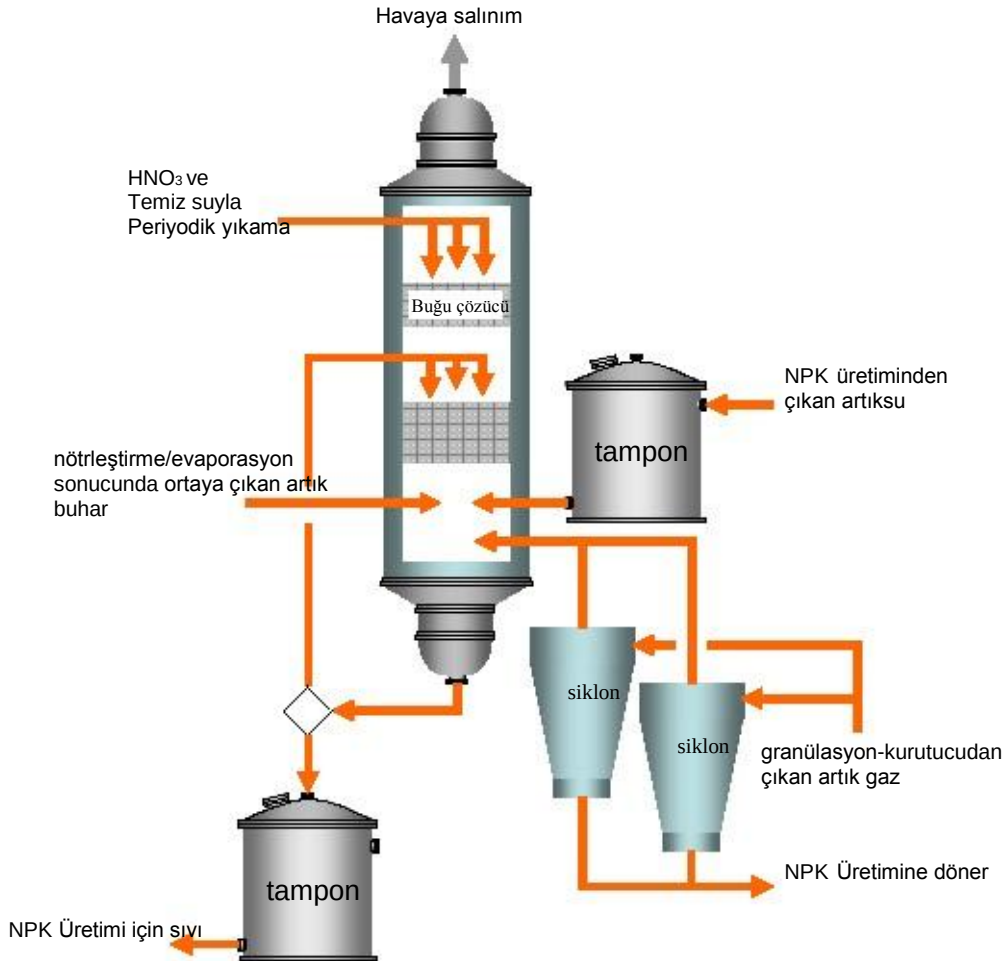
7.4.10 Nötrleştirme/evaporasyondan çıkan artık gazların kombine bir şekilde iyileştirilmesi

Tanım

Örnek tesis NPK gübre üretimi ünitesini yenilemiştir, nötrleştirme/evaporasyondan ve iki granülasyon kurutucudan çıkan artık gazların/buharların iyileştirilmesi için yeni kombine atık gaz temizleyici sistemi kurulmuştur. İlk kurulum kaldırılmış (venturi temizleyici ve nötrleştirme/evaporason artık buharlarının birlikte yoğunlaştırılması ve NH_3 yüklenmiş gazların temizlenmesi) ve yerine yeni ekipman kurulmuştur. Resim 7.6'da kombine iyileştirmeye yer verilmiştir.

Nötrleştirme/evaporasyondan çıkan buharların yoğunlaştırılmasının yerine bu buharlar granülasyon-kurutucudan çıkan sıcak artık gazlarla birleşir (yaklaşık 100°C , H_2O ile doyurulmamış) ve eklenen ısı temizleyici içerisinde H_2O 'nun ilaveten buharlaşmasına neden olur. İlave H_2O 'nun giderilmesi tüm temizleyici sıvılarının üretim prosesi için geri dönüştürülmesini sağlar.

Örnekte toplam gaz hacmi akışı saatte 250000 Nm^3 tür ve saatte yaklaşık 1800 m^3 Temizleyici sıvı devir daim etmektedir. NPK üretimi için geri dönüştürülmek amacıyla yaklaşık 1 m^3 temizleme sıvısı çekilir ve bu sıvı yaklaşık %25 w/w AN içerir. NPK üretiminden elde edilen sıvı artıklar temizleyiciyi beslemek için kullanılır. Temizleyici, temizleyici yağmurlama bölümünün üst kısmındaki buğu çözücü iel donatılmıştır. Bu bölümün periyodik olarak temizlenmesi gerekmektedir çünkü dolomit, CaSO_4 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Gibi artık gazların içinde bulunan çözünmeyen bileşenler tıkanmaya neden olabilir.



Resim 7.6: NPK üretiminden çıkan artık gazların kombine olarak iyileştirilmesi . Resim [9, Austrian UBA, 2002]'den alınmıştır.

Elde edilen çevrese faydalar

Kombine iyileştirme sistemiyle nitrleştirme/evaporasyon granülasyon-kurutucu işlemleri sonucunda ortaya çıkan artık gazların temizlenmesi sonucunda oluşan atık suyun büyük bir miktarı rotadan kaldırılır ve AN çözeltisi proses için geri dönüştürülür.

Tablo 7.12’de nitrleştirme/evaporasyon granülasyon-kurutucu işlemleri sonucunda ortaya çıkan artık buharların/gazların kombine bir şekilde iyileştirilmesi için elde edilen salınım seviyelerine yer verilmiştir.

	Ham gaz		Salınım seviyeleri		Verimlilik	Kaynakça
	mg/Nm ³	Nm ³ /saat	mg/Nm ³	kg/saat	%	
Toz	150	yaklaşık 250000	11.1 – 26.6	6.7	82	AMI, Linz (nitrofosfat döngüsü)
NH ₃	200		7.4 – 11.2	1.9	96	
NO _x	25.3		4 – 22.4	5.6	12	
HF			0.2 – 1.7	0.4		
Toz		yaklaşık 340000	20	6.8		BASF, Ludwigshafen (HNO ₃ ile karışık asit döngüsü)
NH ₃			0 – 10	0 – 3.4		
HF			1.4	0.5		

Tablo 7.12: Kombine temizleme için elde edilen ortalama salınım ve verimlilik seviyeleri [9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]: H₃PO₄ ile çok aşamalı temizleme yöntemiyle DAP üretiminde 10 mg/Nm³ lük HF seviyelerine ulaşılması tahmin edilmektedir

Çapraz medya etkileri

Enerji tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yalnızca AN-bazlı NPK üretimi için uygulanabilir.

Finansman

[9, Austrian UBA, 2002] ‘ye göre belirlenen masraflar:

- ☐ yatırım: 5600000 Euro
- ☐ bakım (yatırımın % 4’ü) Yıllık 225000 Euro

Uygulama için itici güç

Tesisin yenilenmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (nitrofosfat döngüsü), BASF, Ludwigshafen (karışık asit döngüsü)

7.4.11 Temizleme ve yıkama sıvılarının geri dönüştürülmesi

Tanım

Aşağıda yer alan önlemler, NPK üretiminden kaynaklanan atık su hacminin azaltılmasını sağlar:

- ☐ Fosfat kaya sindiriminden elde edilen artık gazların iyileştirilmesi sonucunda ortaya çıkan NO_x yüklü temizleme sıvılarının geri dönüştürülmesi
- ☐ Kum yıkama işleminde kullanılan suyun geri dönüştürülmesi
- ☐ Evaporasyon sonucu açığa çıkan buharların yoğunlaştırılmasının engellenmesi
- ☐ Nötrleştirme sonucunda ortaya çıkan artık gazların temizlenmesinde kullanılan sıvıların geri dönüştürülmesi
- ☐ Nötrleştirme/evaporasyon ve granülasyon ünitelerinden çıkan artık gazların kombinne bir şekilde temizlenmesi (bkz. bölüm 7.4.10)
- ☐ Temizleyici olarak artıkların kullanılması
- ☐

Elde edilen çevresel faydalar

Tablo 7.13’de ulaşılabilir indirgenmiş salınım seviyeleri gösterilmiştir.

	Geri dönüşüm		
	Geri dönüşümsüz	Geri dönüşümlü	
NO _x temizleme sıvılarının geri dönüştürülmesi	1.2	0.6	kg N/ton P ₂ O ₅
	0.7	0.02	kg F/ton P ₂ O ₅
Kum yıkama sıvısının geri dönüştürülmesi	0.4	0.02	kg P ₂ O ₅ /ton P ₂ O ₅

Tablo 7.13: Temizleme/yıkama sıvılarının geri dönüştürülmesi sonucunda ulaşılabilen salınım seviyeleri

Çapraz medta etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Ancak işleme gönderilecek geri dönüşüm suyunun derecesi özel NPK üretiminin su dengesine bağlıdır. Su dengesine ilişkin örnek için bkz.[9,Austrian UBA, 2002].

Kompo, Krefeld tesisinde yıkama ve temizleme sularının tümü geri dönüştürülmüştür ve böylece atık su ortadan kaldırılmıştır.[78, German UBA, 2001].

Donauchemie tesisinde NPK üretiminde atık su üretilmemiştir. Temizleyici sıvısının tümü işlemde geri dönüştürülmüştür. Genellikle durulama ve temizleme suları toplanır ve üretimin asidik(PK) ve alkalın(NPK)koşulları altında yapıldığı durumlarda bir sonraki üretimde temizleme sıvısı olarak kullanılabilir. Atık su ancak ve ancak adı geçen iki koşul altında aynı çeşitte gübre üretildiğinde tahliye edilebilir. [9, Austrian UBA, 2002].

[79, Carillo, 2002]'de evaporasyon ile NPK üretiminin su dengesinin sağlanması için tercih edilen atmosferik koşulları uygulamaya geçiren tekniklere yer verilir. Değişkenler yalnızca rüzgar ya da güneşten yararlanır ya da diğer proseslerden gelen artık havayı kullanır.

Finansman

Hehangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Suya salınımların azaltılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 76, EFMA, 2000, 77, EFMA, 2000, 78, German UBA, 2001], Compo, Krefeld, AMI, Linz

7.4.12 Atık su iyileştirme

Tanım

Üretimi engellenemeyen atık su, fosforik bileşenlerin çökeltilmesi, nitrifikasyon/denitrifikasyon ile biyolojik atık su iyileştirme gibi yeterli işlemlerden geçtikten sonra tahliye edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha az seviyede suya salınım

Çapraz medya etkileri

Enerji ve kimyasal madde tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Daha az seviyede suya salınım

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz, BASF, Ludwigshafen

7.5 NPK gübreleri için BAT

BAT, Bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygular

BAT, depolama için [5, European Commission, 2005]de yer alan BAT'ı uygular.

BAT, 2.5 – 10 mg/Nm³ lük toz seviyelerine ulaşmak için kumaş filtrelerin ve seramik filtrelerin kullanılmasıyla kaya sindiriminden kaynaklanan toz salınımlarını düşürmeyi amaçlar. (bkz. Bölüm 10.4.2).

BAT, taşıyıcı kuşak kullanarak, iç depo, tesisin yerlerini ve rıhtımı temizleme/süpürme gibi faaliyetlerle fosfat kaya tozunun dağılmasını engellemeyi amaçlar. (bkz. Bölüm 5.4.8).

BAT, aşağıdaki tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla bitirme bölümünün performansının artırılmasını amaçlar:

- ☐ Plakalı ürün soğutucunun kullanılması (bkz. Bölüm 7.4.5)
- ☐ Ilık havanın geri dönüştürülmesi (bkz. Bölüm 7.4.6)
- ☐ Uygun boyutta eleklerin, döner ve zincirli değirmenlerin seçilmesi, (bkz. Bölüm 7.4.7)
- ☐ Granülasyon geri dönüşüm döngüsünün kontrol edilmesinde kantar altı silosunun kullanılması, (bkz. Bölüm 7.4.7)
- ☐ Granülasyon geri dönüşümü kontrolü için çevrim içi ürün boyutu dağılımının uygulanması (bkz. Bölüm 7.4.7).

BAT aşağıda yer alan tekniklerin bir yada birkaçının kullanılması ile fosfat kaya sindirimi işleminden kaynaklanan artık gazlardaki NO_x yüklemelerini azaltmayı amaçlar:

- ☐ Sıcaklık kontrolü (bkz. Bölüm 7.4.1)
- ☐ Kaya/asit oranı (bkz. Bölüm 7.4.1)
- ☐ Fosfat kaya seçimi (bkz. Bölüm 5.4.9 ve 5.4.10)
- ☐ İlgili proses parametrelerinin kontrol edilmesi

BAT, Tablo 7.14'te yer alan salınım seviyelerine ulaşmak için CNTH filteleme, kum yıkama ve fosfat kaya sindirme işlemlerinden kaynaklanan ve havaya karışan salınımların çok aşamalı temizleme işlemlerinin uygulanması sonucunda azaltılmasını amaçlar. (bkz. Bölüm 7.4.9).

BAT, Tablo 7.14'te yer alan giderme verimliliğini elde edebilmek ve salınım seviyelerine ulaşmak için aşağıdaki tekniklerin uygulanmasıyla kaplama, kurutma, granülasyon ve nötrleştirme işlemleri sonucunda ortaya çıkan salınım seviyelerinin azaltılmasını amaçlar:

- ☐ Toz giderme, siklonlar ve/veya kumaş filtreler (bkz. Bölüm 7.4.6 and 7.4.10)
- ☐ Yaş temizleme, örn. kombine temizleme (bkz. Bölüm 7.4.10).

BAT, atık su evaporasyonu içi artık suyu kullanarak yıkama, durulama ve temizleme sularının işleme geri dönüştürülmesiyle atık su hacminin azaltılmasını amaçlar. (bkz. Bölüm 7.4.10 ve 7.4.11).

BAT, Bölüm 7.4.12'ye göre geriye kalan atık su hacminin işlenmesini amaçlar.

	Parametre	seviye	Giderme verimliliği %
		mg/Nm ³	
Fosfat kaya sindirimi, kum yıkama, CNTH filtreleme	NO _x as NO ₂	100 – 425	
	Fluorid(HF)	0.3 – 5	
Nötrleştirme, granülasyon, kurulama, kaplama, soğutma	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluorid(HF)	1 – 5 ^{xx}	
	Toz	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	
^x Sıralamanın alt kısmına temizleyici madde olarak kullanılan nitrik asitle ulaşılmıştır, sıralamanın üst kısmına ise temizleyici madde olarak diğer asitlerin kullanılmasıyla ulaşılmıştır. Üretilen gerçek NPK dozuna bağlı olarak(örn DAP) çok aşamalı temizleme işlemi uygulanırsa bile yüksek salınım seviyelerinin ortaya çıkması beklenmektedir. ^{xx} DAP üretiminde H ₃ PO ₄ ile çok aşamalı temizlemede 10 mg/Nm ³ e varan seviyelere ilişkin tahminde bulunmaktadır.			

Tablo 7.14: BAT'ın uygulanmasına ilişkin havaya karışan salınımlar

8 ÜRE VE UAN

8.1 Genel bilgi

Ürenin gübre olarak kullanımı daha önceki zamanlarda yaygın olmamakla birlikte pirinç tarlalarında kullanılmasıyla birlikte dünyada en yaygın tüketilen gübre durumuna gelmiştir. Üre talebinin en fazla olduğu yer Asya bölgesidir. Ayrıca üre melamin üretiminde ve çeşitli üre/formaldehit reçineler/yapıştırıcıların üretilmesinde de ham madde kullanılır. Bunun yanı sıra proteinin güçlenmesinde masrafsız bir nitrojen kaynağı olduğu durumlarda sığır besleme maddesi olarak da kullanılabilir. Ürenin diğer bir kullanım alanı da atık gazların DeNO_x iyileştirmesi işlemidir (SCR ve SNCR). Yıllık küresel üretim son 10 yıldır yaklaşık 30 Mtona ulaşmıştır. Mevcut küresel verim ise yılda 100 Mtondan fazladır. 2000 yılında Batı Avrupa’da aktif olan 16 üre tesisi bulunmaktaydı. Toplam kapasite ise 1999/2000 yılında 5.141 Mtondu. Yeni tesislerin kapasitesi ise günlük 3500 ve ünitelerin 2000 tondur.

Bazı tesislerde üre amonyum sülfat bileşenleri, granülasyon öncesi üre eriyiğine amonyum sülfatın eklenmesiyle üretilebilir.

Üre amonyum nitrat (UAN)

UAN çözeltileri % 28 32 N içerir ancak isteğe göre ayarlanmış diğer üretimler de gerçekleştirilebilir (örn. Ek katkıları). UAN çözeltilerinin üretilmesi için gerekli tesis kapasitesi günlük 200 ton ile 2000 ton arasındadır. Büyük çaplı üretim tesislerinin çoğu, ürenin ya da amonyum nitratın ya da her ikisinin üretildiği entegre tesislerde yer alır. Batı Avrupa’da 1998/99 yıllarında UAN tüketimi 3.72 Mton çözeltili olarak hesaplanmıştır bu miktarın %41’i ithal edilmiştir.

Ülke	Şirket	Yer	Başlama Yılı	Kapasite kt/y	Yorum
Avusturya	Agrolinz	Linz	1977	380	Kapalı devre kullanım
Çek Cumhuriyeti	Chemopetrol	Litvinov	1973	204	
Estonya	Nitrofert	Kothla Jarve	1968	90	
			1969	90	
Fransa	Grande Paroisse	Oissel	1969	120	
	Yara	Le Havre	1970	300	
	BASF	Ludwigshafen	1968	545	Kapalı devre kullanım
			1974		
Almanya	SKW	Piesteritz	1975	1221	2004 yılındaki Yenileme sonrası üç tesis
	Yara	Brunsbüttel	1976	530	
			1979		
Macaristan	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	198	
İtalya	Yara	Ferrara	1977	500	
Litvanya	Achema	Jonava	1970	445	Bilinmiyor
				525	Kapalı devre kullanım Melamin
Hollanda	DSM	Geleen	1998	525	
	Yara	Sluiskil	1971	425	
			1979	325	
	Zakłady Azotowe ZAK	Kedzierzyn	1957	167	
Polonya	Zakłady Azotowe ZAP	Pulawy	1998	561	
			1998	214	
	Zakłady Chemiczne	Police	1986	400	
Portekiz	Adubos	Lavradio	1963	80	
Slovakya	Duslo	Sala Nad Vahom	1973	204	
			1976	250	
İspanya	Fertiberia	Palos	1970	135	1998’de yenilenmiştir
		Puertollano			

Tablo 8.1: Haziran 2006 itibarıyla Avrupa Birliği’nde üre üretim tesisleri [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

8.2 Uygulanmış işlemler ve teknikler

8.2.1 Üre

Üre sentezi, amonyum karbamat oluşturan yüksek basınç derecelerinde amonyak ve karbondioksitin tepkimeye girmesiyle oluşturulur. Sonrasında amonyum karbamat ısı verilmesiyle kurutulur, üre ve suyu oluşturur.



Her iki reaksiyon da aynı reaktörde sıvı fazında dengeli bir şekilde gerçekleşir. Randıman çeşitli parametrelere dayanır. Tablo 8.2’de en yaygın üretim koşulları yer almaktadır. 1. Reaksiyon hızlı ve ekzotermiktir ve bu reaksiyon uygulanan reaksiyon koşulları altında tamamlanır. 2. Reaksiyon ise daha yavaş ve endotermiktir; ancak bu reaksiyon tamamlanmaz. Konversiyon(CO₂ bazında) %50 – 80oranındadır. Konversiyon, artan sıcaklık ve NH₃/CO₂ ile artar, H₂O/CO₂ oranı arttıkça düşer.

Parametre		Ünite
Basınç	140 – 250	bar
Sıcaklık	180 – 210	°C
NH ₃ /CO ₂ oranı	2.8:1 – 4:1	molar oranı
Kalma süresi	20 – 30	saniye

Tablo 8.2: Klasik üre üretim parametreleri
[121, German UBA, 2001]

Üre sentezinde birçok yan etki ortaya çıkar. En yaygın olanları ise:

- ☐ Üre hidrolizi: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- ☐ Biüre oluşumu: $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$
- ☐ Izosiyanik üre oluşumu: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{NCO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$.

Hidroliz reaksiyonu üre oluşumunda ters reaksiyondur ve yalnızca suyun bulunduğu durumlarda gerçekleşir. Asitler ya da alkalın çözeltileri hidroliz oranını hızlandırır. Uygulamada yüksek sıcaklıkta üre çözeltilerinin düşük NH₃ ile kalma süresi en aza indirilmelidir. Biüre gübre üresiyle(tercih edilen maksimum % 1.2 EC) sınırlı kalmalıdır, çünkü ortaya çıkacak ürünün özellikle yaprak gübresi püskürtme sırasında zarara yol açmasına neden olabilir. Teknik ürede (sentetik reçinelerin üretiminde kullanılan), müşterinin ihtiyacına göre biüre içeriği genellikle %0.3-0.4 ya da daha Az(<%0.15) olur. Düşük NH₃

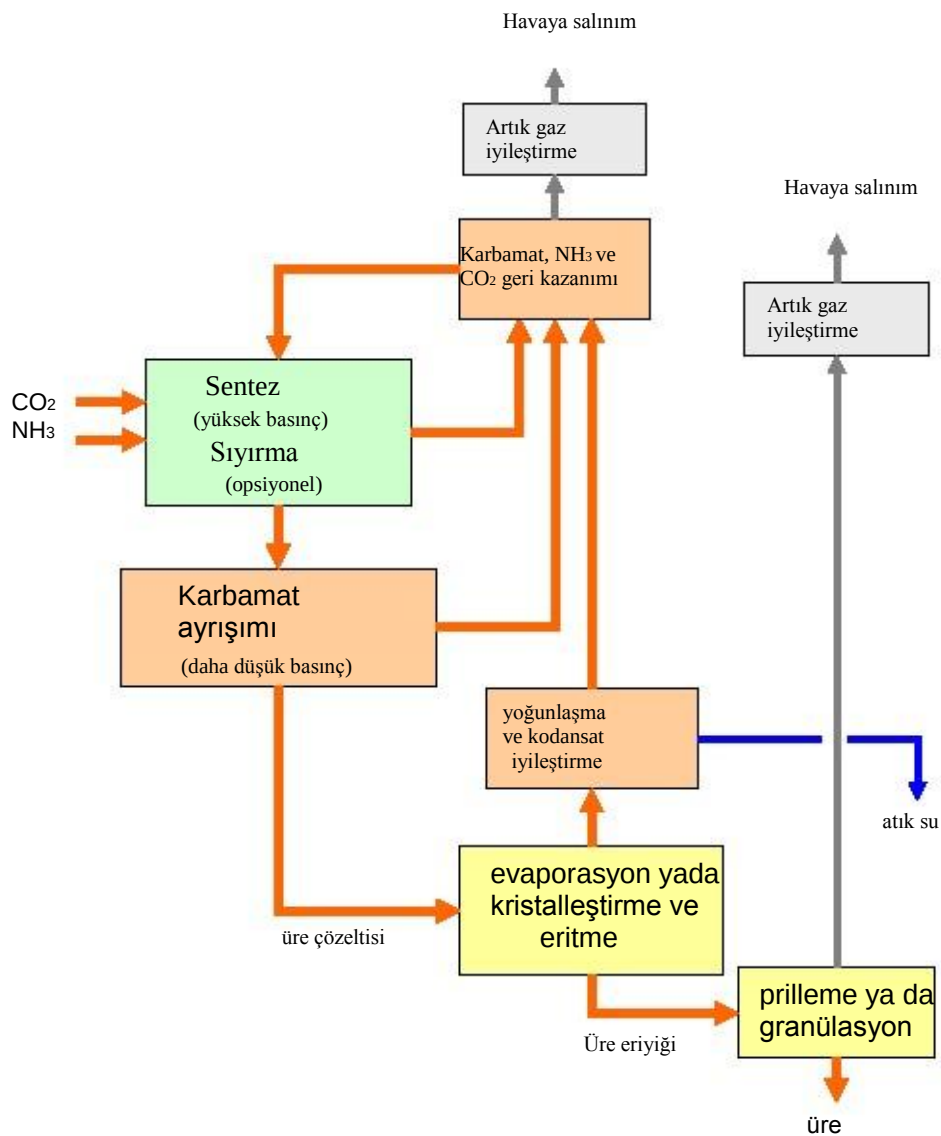
Konsantrasyonları ve yüksek sıcaklık, özellikle tesisin evaporasyon bölümünde izosiyanik asidin oluşumunu destekler. Izosiyanik asidi oluşturan reaksiyon dengesi sağa doğru kayar.

NH₃ ve CO₂ nin ekonomik olarak üreye dönüşmesinde proses tasarımları, aşırı NH₃ geri kazanmak ve geri dönüşüm işlemi(tüm geri dönüşüm işlemleri için) için artık amonyum karbamatı NH₃ ve CO₂ ye çözmek amacıyla üretilen üreyi diğer reaksiyon bileşenlerinden ayırmayı hedeflemektedir. Bu işlem sıyırma(henüz yüksek basınçta) ve sonrasında basıncı düşürme/üre çözeltilisini ısıtma ya da her ikisini uygulama ile gerçekleştirilir.

Tüm geri dönüşüm işlemleri, çeşitli aşamalar içermektedir. Bunlar:

- Sıyırmadan gerçekleştirilen konvansiyonel işlemler (eski tesisler, çeşitli tedarikçiler tarafından sağlanmış, bkz. Bölüm 8.4.1)
- CO₂ sıyırma işlemleri örn. Stamicarbon ya da Toyo'nun ACES işlemi (bkz. Bölüm 8.4.2)
- NH₃ sıyırma işlemleri, örn. Snamprogetti (bkz. Bölüm 8.4.3)
- izobarik Çifte Geri Dönüştürme işlemi (IDR), NH₃ ve CO₂ ile sıyırma, Montedison (bkz. Bölüm 8.4.4).

Son olarak, işlemde yer alan sentez/geri dönüşüm aşamalarından çıkan üre çözeltisi gübre olarak ya da teknik dozda kullanılmak amacıyla katı pelet haline getirilmiş ya da taneciklenmiş ürüne dönüştürülmek için kristalleştirme ya da buharlaştırma yoluyla yoğunlaşır. Bazı durumlarda üre yalnızca melamin imal etmek amacıyla üretilir.



Resim 8.1: Tüm geri dönüşüm işlemleri ile üre üretimine genel bakış
Resim [52, infoMil, 2001]'den alınmıştır.

8.2.1.1 Partikül formasyonu

Prilleme

Yoğunlaştırılmış üre eriyiği döner kovaya ya da kulenin en üstünde bulunan prilleme başlığına püskürtülür. Kuleden aşağı inen sıvı damlacıklar(“priller”), prillerin katılaşmasını sağlayan ters hava akımına karşı soğutulur. Ancak daha fazla soğutma işlemi gerekmektedir. Bazı tesis tasarımları yardımıyla soğutucular prilleme kulesi bünyesine dahil edilebilir. Bunun dışında priller kuleden ayrıldıktan sonra soğutma işlemi gerçekleşir.

Granülasyon

Granülasyon tamburu, granülatör ve akışkan yataklı granülatörler gibi çeşitli granülasyon ekipmanları mevcuttur. Bu işlemin en önemli özelliği granülatörde devir daim eden geri dönüştürülmüş tohum partikülleri üzerine yoğunlaştırılmış eriyiğin püskürtülmesidir. Granül boyutundaki artış ve ürünün kurutulması eş zamanlı olarak gerçekleşir. Granülatörden geçen hava tohum maddesi üzerinde depolanan eriği katılaştırır. Ticari işlemlerin tümü ürünün geri dönüştürülmesi ile belirlenir. Granüllerin oluşmasının ardından ürünün kurutulması ya da soğutulması gerekebilir.

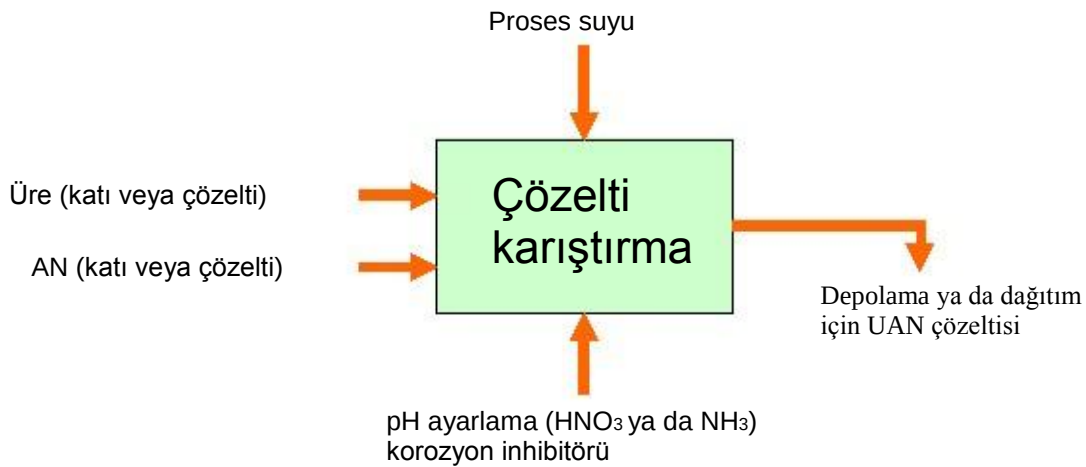
8.2.2 UAN

CO₂ sıyırma işleminde kısmi geri dönüştürme işleminin uygulanması sonucunda UAN üretimi için bkz. Bölüm 8.4.14.

UAN üretimi için sürekli ve aralıklı işlemler uygulanır. İki işlemde de konsantre edilmiş üre ve amonyum nitrat çözeltileri tartılır, karıştırılır ve sonrasında soğutulur. Bu işlemle ilgili bilgiler Resim 8.2’de mevcuttur.

Sürekli işlemlerde UAN çözeltilisinin içeriği gereğine uygun bir şekilde boyutlandırılmış statik mikserlerde karıştırılır ve bu mikserlere besleme maddesi olarak gönderilir. Ham madde akışı, tamamlanmış ürün akışı gibidir; pH ve yoğunluk sürekli ölçülür ve duruma göre ayarlanır. Tamamlanan ürün soğutulur ve dağıtım için depolama tankerlerine gönderilir.

Aralıklı işlemlerde ham maddeler aralıklı olarak olgunlaştırıcılara sabitlenmiş ve yük hücresi üzerine monta edilmiş karıştırıcı haznelere besleme maddesi olarak gönderilir. Katı ham madde(ler)nin çözünmesi gerektiği durumlarda ısı eşanjörüyle ve resirkülasyon ile zenginleştirilir. UAN ürününün pH dengesi, korozyon inhibitörünün eklenmesinden hemen önce ayarlanır.



Resim 8.2: UAN çözeltilisinin üretimine genel bakış
[128, EFMA, 2000]

8.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

Tüketilen	Ton başı üre	Ünite	Açıklamalar		Kaynakça
NH ₃	567	kg	Snamprogetti NH ₃ sıyırma		[9, Austrian UBA, 2002]
	570		Diğer sıyırma işlemleri		
	567		CO ₂ sıyırma		[52, infoMil, 2001]
	567		NH ₃ sıyırma		
	570		IDR işlemi		
	570		ACES işlemi		
	564		Yeni tesisler için teknik özellikler		[130, Uhde, 2004]
	580 – 600		Konvansiyonel işlemler için Resimler		[124, Stamicarbon, 2004]
CO ₂	735	kg	Snamprogetti NH ₃ sıyırma		[9, Austrian UBA, 2002]
	740 – 750		Diğer sıyırma işlemleri		
	730		Yeni tesisler için teknik özellikler		[130, Uhde, 2004]
	733		CO ₂ sıyırma		[52, infoMil, 2001]
	735		NH ₃ sıyırma		
	740		ACES işlemi		
	740		IDR işlemi		

Tablo 8.3: Üre üretimi için rapor edilmiş ham madde tüketim seviyeleri

Tüketilen	Ton başı üre	Ünite	Açıklamalar	Kaynakça
Soğutma suyu	80	m ³	Snamprogetti NH ₃ sıyırma	[9, Austrian UBA, 2002]
	60 – 70	m ³	CO ₂ sıyırma işlemi	
	75 – 80	m ³	NH ₃ sıyırma işlemi, CO ₂ buhar tırbünüyle sıkıştırma	[52, infoMil, 2001]
	60	m ³	CO ₂ sıyırma işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	
	70	m ³	CO ₂ sıyırma işlemi, CO ₂ buhar tırbünüyle sıkıştırma	
	60 – 80	m ³	ACES işlemi, CO ₂ buhar tırbünüyle sıkıştırma	
	51	m ³	ACES işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	
	60	m ³	IDR işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	
	75	m ³	IDR işlemi, CO ₂ buhar tırbünüyle sıkıştırma	
	70	m ³	Stamicarbon CO ₂ sıyırma işlemi	SKW Piesteritz[121, German UBA, 2001]
	75	m ³	Snamprogetti NH ₃ sıyırma işlemi	Yara, Brunsbüttel[121, German UBA, 2001]
	100	m ³	Konvansiyonel işlemler için Resimler	[124, Stamicarbon, 2004]

Tablo 8.4: Üre üretimi için rapor edilen soğutma suyu tüketim seviyeleri

Tüketilen	Ton başı üre	Ünite	Açıklamalar		Kaynakça
Buhar	0.76	ton	Snamprogetti NH ₃ sıyırma	108 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0.77 – 0.92	ton	CO ₂ sıyırma işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	120 bar	[52, infoMil, 2001]
	0.77	ton	CO ₂ sıyırma işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	120 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0.8	ton	CO ₂ sıyırma işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	24 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0.8	ton	CO ₂ sıyırma işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	24 bar	[52, infoMil, 2001]
	1.3	ton	Tüm konvansiyonel geri dönüştürme işlemi (Toyo)		BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	1.6 – 1.8	ton	Konvansiyonel dönüştürme işlemi için Resimler	13 bar	[124, Stamicarbon, 2004]
	0.92	ton	Stamicarbon CO ₂ sıyırma işlemi	20 – 25 bar	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	0.85	ton	Snamprogetti NH ₃ sıyırma işlemi		Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
	0.76 – 0.95	ton	NH ₃ sıyırma işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	108 bar	[52, infoMil, 2001]
	0.7 – 0.8	ton	ACES işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	98 bar	
	0.57	ton	ACES işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	24.5 bar	
	0.84	ton	IDR işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	24 bar	
	0.6	ton	IDR işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	105 bar	

Tablo 8.5: Üre üretimi için rapor edilen buhar tüketim seviyeleri

Ton başı üre	Ünite	Açıklamalar	Kaynakça
21.1	kWh	Snamprogetti NH ₃ sıyırma	[9, Austrian UBA, 2002]
21 – 23		Snamprogetti NH ₃ sıyırma, CO ₂ sıkıştırma hariç	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
115		Snamprogetti NH ₃ sıyırma, CO ₂ sıkıştırma	
21.1		CO ₂ stripping process, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	[9, Austrian UBA, 2002]
110		CO ₂ stripping process, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	[9, Austrian UBA, 2002]
70		Tüm konvansiyonel geri dönüştürme işlemi (Toyo), CO ₂ sıkıştırma için gerekli enerji Resimlerde bulunmamaktadır.	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
43		Stamicarbon CO ₂ sıyırma işlemi. CO ₂ sıkıştırma için gerekli enerji Resimlerde bulunmamaktadır. granülasyon için 23 kWh/ton(Resimler)	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
76 – 82	MJ	NH ₃ sıyırma işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	[52, infoMil, 2001]
54		CO ₂ sıyırma işlemi,, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	
396		CO ₂ sıyırma işlemi,, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	
54 – 108		ACES işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	
436		ACES işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	
425		IDR işlemi, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma	
79		IDR işlemi, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma	

Tablo 8.6: Üre üretimi için rapor edilen elektrik gücü tüketim seviyeleri

Ton başı üre GJ	Açıklamalar	Kaynakça
2.7	Tüm konvansiyonel geri dönüşüm işlemi (Toyo), CO ₂ sıkıştırma için gerekli elektrik hariç tutulmuştur	[121, German UBA, 2001]
1.9	Stamicarbon CO ₂ sıyırma işlemi, CO ₂ sıkıştırma için gerekli elektrik hariç tutulmuştur	
1.7	Snamprogetti NH ₃ sıyırma, CO ₂ sıkıştırma için gerekli elektrik hariç tutulmuştur	
3.3	Modern geri dönüşüm sıyırma işlemi, amonyakın katı üreye dönüştürülmesi	[107, Kongschaug, 1998]
4.1	Avrupa tesisleri için gereklilikler	
4.6	30 yıl öncesindeki en iyi tesisler	
3.1	Yeni tesisler için teknik düzenlemeler (buhar + elektrik), CO ₂ sıkıştırma dahil	[130, Uhde, 2004]
2.7	Stamicarbon CO ₂ sıyırma işlemi (buhar + elektrik)	SKW Piesteritz
2.9	NH ₃ sıyırma, prilleme, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma, prilleme	[126, Snamprogetti, 1999]
2.0	NH ₃ sıyırma, prilleme, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma, prilleme	[126, Snamprogetti, 1999]
3.1	NH ₃ sıyırma, prilleme, CO ₂ buhar tribünüyle sıkıştırma, granulation	[126, Snamprogetti, 1999]
1.9	NH ₃ sıyırma, prilleme, CO ₂ elektromotorla sıkıştırma, granulation	[126, Snamprogetti, 1999]
5.5	Mevcut tesisler, tüm konvansiyonel geri dönüştürme, kristalleştirme, doğal çekişli prilleme, buhar tribünüyle sıkıştırma	[122, Toyo, 2002]
3.8	Yenileme çalışmaları, CO ₂ sıyırma, vakumlu evaporasyon, fanla prilleme, proses kondensatı iyileştirme	
3.9	Yenileme çalışmaları, CO ₂ sıyırma, vakumlu evaporasyon, granülasyon, proses kondensatı iyileştirme	
3.0	CO ₂ sıyırma (ACES21), taşkın akışkan yatak granülasyonu, buhar tribünüyle çalışan CO ₂ /NH ₃ /karbamat pompası	[123, Toyo, 2003]
2.7	CO ₂ sıyırma (ACES21), taşkın akışkan yatak granülasyonu, yalnızca buhar tribünü ile çalışan CO ₂ pompası	

Tablo 8.7: Üre üretimi için rapor edilmiş enerji tüketim seviyeleri (buhar, elektrik ithali ve ihracı toplamı)

Ton başı ürede atık su						Açıklama		Kaynakça
m ³	COD	Üre-N	NO ₃ -N	NH ₃ -N	N _{total}			
	g							
						Atık su tahliyesi yok	Konvasiyonel tün geri dönüştürme işlemi. Proses suyu, aşağı akım yapıştırıcı için üretim alanında kalır, vakumlu işlemlerden gelen atık su soğutma kulesinde kullanılır.	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
0.46	50				100	biyolojik atık su iyileştirmeye	Stamicarbon CO ₂ sıyırma işlemi. Hacim, reaksiyondan gelen 0.3 Ton proses suyudur(% 6 NH ₃ , % 4 CO ₂ ve %1 Üre yüklenmiştir) ve ek durulama/temizleme suyu ve buharı	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
0.65	48					proses suyu iyileştirme tesislerine	Snamprogetti NH ₃ sıyırma. Proses suyu yaklaşık 0.08 kg NH ₃ /ton üre ve 0.06 kg üre/ton üre içermektedir.	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
		75	341	120		Proses suyu İyileştirme tesislerine	Proses suyunun bir kısmı soğutma suyu olarak kullanılır, kalan kısmı ve soğutma suyu atık su iyileştirme bölümüne gönderilir.Seviyeler soğutma ve temizleme suyunu içerir.	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
		3.7 – 5.2	51 – 102	6 – 8.4		İyileştirme sonrası		
			95.7		96.4 x	Biyolojik İyileştirmeye	Seviyeler soğutma ve temizleme suyunu içerir.	Yara Sluiskil 5 + 6 [52, infoMil, 2001]
			<500		338 x		Seviyeler soğutma ve temizleme suyunu içerir.	Kemira Rozenburg [52, infoMil, 2001]
	12			51	131 x	Doğrudan tahliye	Soğutma suyu dahil olmak üzere toplam hacim 40000 m ³ /gün. Temizleyici çözelti diğer gübre üretimleri için geri dönüştürülür Seviyeler 4.29 ile bölünerek kg/ton N den dönüştürülmüştür.	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
* Kjeldahl-N								

Tablo 8.8: Ton başı üre için rapor edilen özel atık su seviyeleri

İyileştirme sonrası proses suyu ppm w/w		Yardımcı işlemler	Açıklamalar	Kaynakça
Üre	NH ₃			
		Kazan besleme suyu	Reaksiyon ton başı üre için 0.3 ton proses suyu üretir.Ek kaynaklar ürenin en son miktarını yaklaşık 0.5 m ³ /tona kadar yükseltebilir.	[128, EFMA, 2000]
1	1		1. ayırıştırıcı/hidrolizleyici/2. ayırıştırıcı/geri akış kondensatörü ile ulaşılan artık seviyeleri	[125, Stamicarbon, 2003]
<5	<5	Hiç	1. ayırıştırıcı/hidrolizleyici/2.ayırıştırıcı/geri akış kondensatörü ile ulaşılan performans resimleri	[125, Stamicarbon, 2003]
<1	1.2	Soğutma suyu		
<1	<1	Kazan besleme suyu		
<1	<1	Kazan besleme suyu		
<1	<1	Kazan besleme suyu		
1	1	Örn.Kazan besleme suyu		[126, Snamprogetti, 1999]
1	1		kondensatör sıyrıcı/üre hidrolizleyici ile ulaşılabilir	[127, Toyo, 2006]
	66	Yok	damıtma ile amonyak geri kazanımı, iyileştirme öncesi seviye: 37000 ppm w/w	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
<10	<10	Soğutma için kısmen	ayırıştırma/hidrolizasyon.Su, biyolojik iyileştirme bölümüne gönderilir.	SKW Piesteritz
3-5	3-5	Örn. Kazan besleme Suyu olarak	sıyırma/hidroliz sistemi ile ulaşılabilir	[128, EFMA, 2000]
1	5		damıtma/hidroliz sistemi ile ulaşılabilir	
1	5		ayırıştırıcı/hidroliz/ayırıştırıcı sistemi ile ulaşılabilir	
1	1		yeni tesisler için teknik düzenleme	
				[130, Uhde, 2004]

Tablo 8.9:İyileştirilmiş proses kondensatörleri için rapor edilmiş konsantrasyon seviyeleri

Kirletici	Kaynak	g/tonne urea	mg/m ³	Remarks	Reference
Toz	Prilleme	270	15 – 23	Yaş temizleme, 300000 – 350000 Nm ³ /saat. 60 – 130 mg/Nm ³ ham gaz konsantrasyonu	AMI, Linz[9, Austrian UBA, 2002]
	Merkezi toz giderme ünitesi		18.8 – 20		
	Prilleme	500 – 2200	35 – 125	İyileştirme yok	[128, EFMA, 2000]
	Granülasyon	100 – 550	30 – 75	Temizleme	
	Prilleme ya da granülasyon		30	Dolgulu yatak temizleyici	[127, Toyo, 2006]
	Prilleme		25 – 30	Temizleyici	[129, Stamicarbon, 2006]
	Üre kurutma	<20	<20	Prilleme haricinde tüm artık gazlar temizleyicide işlenir (kısmen asidik)	SKW Piesteritz
	Prilleme	1500/1250	50/75		
	Granülasyon	200	up to 30		
	Üre kurutma (1+2)	30	20	Siklon	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Üre kurutma 3	30	20	Siklon ve temizleyiciler	
	Prilleme	1000 – 1300	55	Temizleyici	
	Prilleme	510	40	İyileştirme yok	Yara, Brunsbüttel[121, German UBA, 2001]
	Granülasyon		30	Yeni tesisler için teknik düzenleme	[130, Uhde, 2004]

* Tablo diğer sayfada devam etmektedir.

Kirletici	Kaynak	g/ton üre	mg/m ₃	Açıklamalar	Kaynakça
NH ₃	Prilleme	500 – 2700	35 – 245	İyileştirme yok	[128, EFMA, 2000]
	Granülasyon	200 – 700	60 – 250	Temizleme	
	Granülasyon		30	Yeni tesisler için asitle temizleme dahil olmak üzere teknik düzenlemeler	[130, Uhde, 2004]
	Proses menfezi	2.5	<700	Suyla temizleme, 420 m ³ /hour	DSM Geleen[52, infoMil, 2001]
	Prilleme	60	3–9	Yaş temizleme, 300000 – 350000 Nm ³ /saat. Ham haz konsantrasyonu 70 – 140 mg/Nm ₃	AMI, Linz[9, Austrian UBA, 2002]
	Merkezi toz giderme ünitesi		6.8 – 19.2		
	Sentez bölümü		1.5 – 1.73	Snamprogetti NH ₃ sıyırma işlemi, temizleme. CH ₄ : 22.9 mg/Nm ³ , CO: 2.5 mg/Nm ₃	
	Acil durum valf sistemi		1.7 – 3.7		
	Sentez bölümü	70	2000	Stamicarbon CO ₂ sıyırma, düşük basınçlı temizleme	SKW Piesteritz
	Üre kurutma	<20	<20	Prilleme dışında tüm artık gazlar temizleyicide işlenir.(kısmı asit)	
	Prilleme	1600	60		
	Granülasyon	300	10 – 20		
	Üre kurutma (1+2)	90	60	Siklon	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Üre kurutma 3	55	35	Siklon ve temizleyiciler	
	Prilleme	600 – 700	30	Temizleyici	
	Karbamat ayrışma	180	16700	Snamprogetti NH ₃ sıyırma işlemi, temizleyici	Yara, Brunsbüttel[121, German UBA, 2001]
Konsantrasyon	150	29300	Snamprogetti NH ₃ sıyırma işlemi, iyileştirme yok		
Prilleme	400	30	İyileştirme yok		

Tablo 8.10: Üre üretimi için rapor edilmiş havaya salınım seviyeleri

Tesis	Salınım	Miktar (ton/yıl)	Ölçüm/hesaplama
DSM, Geleen	NH ₃	<11	Hesaplama
YARA Sluiskil 5	NH ₃	12.4	Hesaplama
	CO ₂	15.2	Hesaplama
YARA Sluiskil 6	NH ₃	11.6	Hesaplama
	CO ₂	12.9	Hesaplama
Kemira Rozenburg	NH ₃	10	Hesaplama

Tablo 8.11: Alman tesislerinde atmosfere bırakılan dağılık salınımlar(diffuse emissions)
[52, infoMil, 2001]

Ham madde	Ton başı % 30 UAN çözeltisi
Üre	327.7 kg
AN	425.7 kg
NH ₃	0.3 kg
Korozyon inhibitörü	1.4 kg
Su	244.9 kg
Buhar ve elektrik	10 – 11 kWh
Kullanılan üre % 75 konsantrasyonda ve 9 – 10pH seviyesinde % 46 oranında nitrojen içerir. AN'nin nitrojen içeriği ise %33-34 ve minimum konsantrasyonu %85 ve pH derecesi de 4-5'tir. Gerekli görüldüğü durumlarda karbonlu çelik depolama tankerlerinin korunması için korozyon inhibitörü kullanılabilir. Son çözeltinin pH derecesinin ayarlanması için HNO₃ ve NH₃ gazına ihtiyaç duyulabilir. An ya da üre tesislerinden alınan nitrojen içerikli kondensatör bu işlemden çözelti olarak kullanılabilir. Buhar ve elektrik kullanımı ham maddenin cinsine(katı ya da çözelti)ve ortam sıcaklığı ile ilgilidir.	

Tablo 8.12: UAN üretimi için ham maddelerin tüketilmesi ve yardımcı uygulamaların kullanılması
[128, EFMA, 2000]

8.4 BAT'ın belirlenmesine ilişkin teknikler

- Ürün soğutma için bkz. Bölüm 7.4.5
- Granülasyon geri dönüşümü için, bkz. Bölüm 7.4.7.

8.4.1 Konvansiyonel total geri dönüşüm işlemi

Tanım

Tablo 8.13'te total geri dönüşüm işlemine ilişkin bilgilere yer verilmiştir. Bu işlemin en önemli özelliği aşamalı olarak basınç düşürme (ayırıştırıcı) ve reaktöre geri dönüşüm (karbamat ya da NH_3 olarak) ile NH_3 ve CO_2 in reaksiyon çözeltisinden ayrılmasıdır

Artık hacmini azaltmak için çeşitli kaynaklarda gelen sulu NH_3 reaktörde geri dönüştürülür. Yüksek su içeriği nedeniyle bu işlem ürenin reaksiyona konversiyonunu düşürür. Alınan randımanı aynı seviyede tutmak için karbamat ve ca NH_3 geri dönüştürme işlemi genişletilir ancak bu durum daha ek enerji gerektirir.

Proses sırası	Aşamalar ve koşullar	
Reaktör	NH_3/CO_2 oranı	4:1
	Konversiyon	65 – 67 % of CO_2 input
	Basınç	200 bar
Karbamat ayrışma (damıtma (ısı))	Ayrıştırıcı 1	at 16 – 20 bar
	Ayrıştırıcı 2	at 3 bar
	Ayrıştırıcı 3	at 1 bar
Karbamat geri dönüşümü	absorpsiyon/rektifikasyon	
NH_3 geri dönüşümü	yoğunlaştırma, NH_3 tamponu	
Pürj gazı iyileştirme (ayırışmadan)	H_2O ile temizleme, sıvı (NH_3 çözeltisi) işlem için geri dönüştürülür	
Katılaştırma ve son	Vakumlu kristalleştirme, kondensat iyileştirme (sıyırma)	
	Santrifüj	
	Kurutma, (yaş) siklonlar, artık gaz iyileştirme için temizleme	
	Eritme	
	Prilleme, artık gaz iyileştirme için temizleyici	

Tablo 8.13: Konvansiyonel total geri dönüşüm işlemi için örnek [121, German UBA, 2001], BASF, Ludwigshafen

Elde edilen çevresel faydalar

- Neredeyse eksiksiz ham madde geri kazanımı sağlar

Çapraz medya etkileri

Yeni işlemlerle(sıyırma) kıyaslandığında daha fazla enerji tüketimi.(bkz.Tablo8.5).

İşletimsel veri

Bkz. Tablo 8.13.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Konvansiyonel total geri dönüşüm tesisleri 1990ların ilk yıllarından önce kurulmuştur. Sıyırma teknolojisiyle donatılmış modern tesisler daha iyi performansa sahiptir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

En ekonomik kurulum(kurulumun yapıldığı tarihte)

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003, 128, EFMA, 2000], BASF, Ludwigshafen (ilk olarak1968’de oluşturulmuştur, 1979 yılında genişletilmiştir.), Achema, Lithuania

8.4.2 CO₂ sıyırma işlemi

Tanım

Tablo 8.14’de CO₂ sıyırma işleminin geri dönüştürülmesine ilişkin bilgilere yer verilmiştir. Bu teknolojinin en büyük özelliği yüksek basınçta CO₂ sıyırma işlemiyle artık karbamatın ve NH₃’ün büyük bir kısmının ortadan kaldırılmasıdır. Konvansiyonel işlemlerle karşılaştırıldığında düşük basınçta ayrışma ve işleme boyunca geri dönüştürmeye yönelik yeniden sıkıştırma için daha fazla enerji tasarrufu sağlar.

İşlem sırası	Aşamalar ve koşullar	
Reaktör	NH ₃ /CO ₂ oranı	HP sıyırma yoluyla 2.8, CO ₂ beslenir
	Sıcaklık	180 °C
	Basınç	140 bar
CO ₂ ile sıyırma ve Yüksek basınçta geri dönüştürme	HP sıyırıcı	
	HP kondensatörü	
pürj gazı (reaktörden)	HP sıyırmada işlenir, LP temizleyici (4 bar), NH ₃ çözeltileri geri dönüştürülür.	
Karbamat ayrıştırıcı (rektifikasyon)	Basınç	3 bar
Karbamat Geri dönüştürme	yoğunlaştırma, artık gazlar temizleme işlemiyle iyileştirilir.	
NH ₃ ger dönüştürme	yoğunlaştırma, NH ₃ tamponu, NH ₃ çözeltisi geri dönüştürülür.	
Katılaştırma ve bitiş	Vakumlu kristalleştirme, kondensatör iyileştirme (ayırıştırıcı/hidroлиз/ayırıştırıcı)	
	Santrifüj	
	kurutma, siklon, gaz iyileştirme için asitle temizleme	
	eritme	
	prilleme yada granülasyon	

Tablo 8.14:CO₂ sıyırma işleminin geri dönüştürülmesine ilişkin örnek
[121, German UBA, 2001]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Ham maddenin neredeyse tümünün geri kazanılmasını sağlar
- ☐ Konvnsiyonel işlemlerle karşılaştırıldığında daha fazla enerji tasarrufu sağlar

Çapraz medya etkileri

Diğer üre üretim işlemleriyle kıyaslandığında herhangi bir etki görülmesi beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Bkz. Tablo 8.14.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.CO₂ sıyırma teknolojisi günümüzde üre üretimi için tesislerde en yaygın kullanılan tekniktir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Konvansiyonel total geri dönüşüm işlemleriyle kıyasla artan performans

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 124, Stamicarbon, 2004, 125, Stamicarbon, 2003, 128, EFMA, 2000], SKW, Piesteritz

8.4.3 NH₃ sıyırma işlemi

Tanım

Tablo 8.15’de NH₃ sıyırma işlemine ilişkin geri dönüşüm sürecine yer verilmiştir. Bu teknolojinin en büyük özelliği yüksek basınçta NH₃ ile sıyırma işlemi aracılığıyla artık karbamat çözeltisinin reaksiyon çözeltisinden ayrılmasıdır. Konvansiyonel işlemlerle karşılaştırıldığında düşük basınçta ayrışma ve işleme boyunca geri döndürmeye yönelik yeniden sıkıştırma için daha fazla enerji tasarrufu sağlar.

İşlem sırası	Aşamalar ve koşullar	
Reaktör	NH ₃ /CO ₂ oranı	3.5
	Sıcaklık	170 °C
	Basınç	150 bar
NH ₃ ile sıyırma Ve yüksek basınçta Geri dönüştürme	HP sıyırıcı (sıyırıcı ya da tek başına sıyırma işlemi ile NH ₃ besleme)	
	HP kondensatörü	
Karbamat ayırıştırma	Ayırıştırma öncesi	
	ayırıştırıcı 1	17 bar
	ayırıştırıcı 2	4.5 bar
Karbamat geri dönüştürme	Yoğunlaştırma	
NH ₃ geri dönüştürme	Yoğunlaştırma	
Pürj gazı (ayırıştırmadan)	2 aşamalı temizleyici ile iyileştirilir, NH ₃ çözeltileri geri dönüştürülür	
katılaştırma	Vakumlu ayırıştırıcı	Kondensatör iyileştirme (ayırıştırma, 25 bar buharla hidrolizasyon, 70 bar buharla hidrolizasyon)
	Evaporasyon	
	Prilleme	

Tablo 8.15: NH₃ sıyırma işlemi için geri döndürmeye ilişkin örnek
[121, German UBA, 2001]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Hammaddenin neredeyse tümünün geri kazanılması
- ☐ Konvansiyonel işlemlerle karşılaştırıldığında enerji tasarrufu elde edilmesi

Çapraz medya etkileri

Diğer üre üretim işlemleriyle karşılaştırıldığında böyle bir etkinin ortaya çıkması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Bkz. Tablo 8.14.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. NH_3 sıyırma teknolojisi tesislerde üre üretimi için kullanılan en yaygın tekniktir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Konvansiyonel total geri dönüştürme işlemlerine kıyasla artan performans

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 126, Snamprogetti, 1999, 128, EFMA, 2000], Yara, Brunsbüttel; AMI, Linz

8.4.4 İzobarik çift geri dönüştürme işlemi (IDR)

Tanım

Bu işlemde üre sentezi ,180 – 200 bar ve 185 – 190 °C’de meydana gelmektedir. $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ Oranı yaklaşık 3.5 – 4’tür,yani her geçişte yaklaşık % 70 CO_2 dönüşümü sağlar.

Reaktör tabanındaki artıkların içerisindeki dönüştürülmeyen maddelerin birçoğu 25 bar buharla ısıtılan ve reaktör basıncında çalışan iki ardıl sıyırıcıda sıyrılarak ve ısıtılarak ayrılır. Karbamat, ilk sıyırıcıda ayrıştırılır, CO_2 nin sıyırma maddesi olarak kullanılmasıyla geri kalan kısmı NH_3 ile ikinci sıyırıcıda ortadan kaldırılır. İlk sıyırıcıdan gelen ek maddeler karbamat kondensatörü aracılığıyla reaktörde gerş dönüştürülen ek maddelerle birlikte reaktöre besleyici madde olarak doğrudan gönderilir.Yoğunlaştırma ısısı 7 bar olarak geri kazanılır ve daha sonraki işlem aşamalarında kullanılır.

Karbondioksitin tamamı, ikinci sıyırıcı aracılığıyla tesiste besleme maddesi olarak kullanılırken, amonyanın yalnızca %40’ı karbamat kondensatörünü besler. Kalan malzeme, sıcaklığın kontrol edilmesi amacıyla doğrudan reaktöre gider. İkinci sıyırıcıdan gelen amonyakla zenginleştirilmiş buharlar üre reaktörünü besler. İkinci sıyırıcıdan gelen karbondioksitle zenginleştirilmiş buharlar ise tesisin orta basınçlı bölümünde geri dönüştürülen karbamat çözeltisiyle sulanan karbamat kondensatörü aracılığıyla reaktörde geri dönüştürülür.

Yoğunlaştırma ısısı işlemde aşağı akış yönünde kullanılan 7 bar basınç olarak geri kazanılır. IDR çemberinden ayrılan üre çözeltisi dönüştürülmeyen amonyak, karbondioksit ve karbamat içerir. Bu artıklar ayrıştırılır ve sonradan gelen üç adet damıtıcıda buharlaştırılır, ora ve düşük basınçlı geri kazanım buharıyla ısıtılır. Sonrasında buharlar karbamat çözeltisine yoğunlaştırılır ve sentez çemberinde geri dönüştürülür. Daha sonraki yoğunlaştırma işlemleri için LP’den ayrılan üre çözeltisii prilleme ve granülsayon için üre eriyiği üreterek seri halinde iki adet vakumlu evaporatörü besler.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Ham maddenin neredeyse tamamının geri kazandırılmasını sağlar
- ☐ Konvansiyonel işlemlerle kıyaslandığında daha fazla enerji tasarrufu sağlar.

Çapraz medya etkileri

Diğer üre üretimi işlemleriyle kıyaslandığında herhangi bir etki beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Konvansiyonel total geri dönüştürme işlemleri ile kıyaslandığında artan performans

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001, 128, EFMA, 2000], Yara, Ferrara, Zakłady Azotowe Pulawy, Pulawy.

8.4.5 NH_3 'yi asal gazlardan güvenli bir şekilde ayırma

Tanım

Üren sentez bölümünden gelen asal pürj gazı buharının güvenli koşullar altında NH_3 den ayırmak için özel yıkama metodu geliştirilmiştir. Bu işlem, bileşimin patlama sınırlarının ötesinde güvenli bir şekilde korunmasını sağlayacak doğal gaz gibi yanıcı gazların belirli miktarlarda eklenmesinin ardından asal gazların suyla yıkanmasını içerir. Yıkanan asal gazlar doğal gazla birlikte ocağa gönderilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ NH_3 salınımlarının azaltılması
- ☐ NH_3 in geri kazanılması
- ☐ H_2 den geri kazanılan ısı.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Uygulanabilirlik:

- ☐ Tesiste uygun basınçlarda yanıcı gazların bulunabilirliğine,
 - ☐ NH_3 geri kazanım sisteminin bulunmasına,
 - ☐ Kazan için yakıt olarak geri kalan gaz buharlarının kullanılmasına yönelik imkanlara
- bağlıdır.

Finansman

Maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

NH_3 salınımlarının azaltılması ve asal gazlardan enerji kazanımı

Kaynakça ve örnek tesisler

YARA, Ferrara.

8.4.6 İnce tozların konsantre üre çözeltisine gönderilmesi

Tanım

Son teknik olarak granülasyon işlemi uygulandığında aşırı büyük ve aşırı küçük ürünler granulatörde geri dönüştürülür ve granül çekirdeklerini oluşturur. Toz genellikle granulatörden sonra ayrılır, tesise yönlendirilir. Burada sıvılaştırma havasını da yanına alarak temizleyiciye ulaşır ve en sonunda damıtılmış çözelti haline gelir. Bu çözelti evaporasyon nedeniyle yoğunlaştırılır. Tozu granulatöre göndermek yerine konsantre çözeltiye göndermek mümkündür. [52, infoMil, 2001].

Elde edilen çevresel faydalar

Enerji tasarrufu

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilir

Katılaştırma işleminin uygulandığı üre tesislerinin tümünde uygulanabilir.

YARA Sluiskil, bu tekniği 1999 yılında uygulamıştır ve yılda 32000 buhardan tasarruf sağlamıştır. [52, infoMil, 2001].

Finansman

Proje maliyeti 143000 Euro'dur, 1999'da uygulanmıştır.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001], YARA, Sluiskil

8.4.7 Konvansiyonel tesislerin sıyırma teknolojisiyle yenilenmesi

Tanım

Konvansiyonel tesislerin sıyırma teknolojisiyle yenilenmesi aşağıda yer alan tekniklerin birinin ya da daha fazlasının kullanılmasıyla gerçekleştirilir:

- ☐ Ön-uç üretim kapasitesinin artırılması
- ☐ Yardımcı malzeme tüketiminin azaltılması
- ☐ Kirliliği azaltma imkanları
- ☐ Bakım masraflarının azaltılması
- ☐ Akış faktörlerinin artırılması

Tablo 8.16’de konvansiyonel tesislerin sıyırma teknolojisiyle yenilenmesine yönelik örnekler yer almaktadır. Tablo 8.17’de yenileme projesi için araştırma verilerine yer verilmiştir.

	Örnek 1	Örnek 2	
Yenileştirme öncesi/sonrası kapasite	1620 / 2460	1065 / 1750	ton/gün
Enerji tasarrufu	30 %		ton başı üre
Yenileme öncesi/sonrası Buhar tüketimi		1.6 / 1	ton/ton üre
Yenileme öncesi/sonrası Soğutma suyu tüketimi		100 / 73	m ³ /ton üre
CO ₂ sıkıştırma	Yeni santrifüj kompresörü		
kurulmuş HP sıyırıcı	Geliştirilmiş ACES	Stamicarbon	
kurulmuş kondensatör	VSCC x	Havuz kondensatörü x	
HP NH ₃ pompaları	NH ₃ geri dönüştürme iptal edilmiştir, kapasite artırımına rağmen daha düşük pompalama gereklidir		
Sentez reaktörü	25Cr-22Ni-2Mo çelik ile saflaştırılmış		
	Perdeli hücre kurulumu	Tabla kurulumu	
	N/C oranının düzenli olarak kontrol edilmesi		
x Bkz bölüm 8.4.9			

Tablo 8.16: Konvansiyonel tesislerin sıyırma teknolojisiyle yenilenmesine yönelik örnekler [123, Toyo, 2003 124, Stamicarbon, 2004]

	Mevcut tesis	Durum 2 Yenileme	Durum 3 Yenileme
Bazı özellikler	konvansiyonel kristalleştirme, doğal çekişli prilleme	CO ₂ sıyırma, vakumlu evaporasyon, fan yardımıyla prilleme, proses kondensatörü iyileştirme	CO ₂ sıyırma, vakumlu evaporasyon, granülasyon, proses kondensatörü iyileştirme
Enerji tüketimi GJ/ton üre			
Buhar	4.6	3.1	3.1
Elektrik	0.9	0.7	0.8
Toplam	5.5	3.8	3.9

Tablo 8.17: Yenileme projesi için elektrik ve buhar tüketimine ilişkin çalışmalar [122, Toyo, 2002]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Buhar tüketiminin azaltılması için özel imkanlar (bkz.Tablo 8.5)
- ☐ Elektrik enerjisi tüketiminin azaltılması için geniş imkanlar
- ☐ Soğutma suyu tüketiminin azaltılması için geniş imkanlar

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Konvansiyonel total ger dönüştürme işlemi uygulayan mevcut tesisler için uygulanabilir. Çeşitli sistemlere ve sıyırma teknolojilerine hakim teknikler mevcuttur.

Finansman

Aşağıdaki maddelerin uygulanmasıyla yüksek yatırım masraflarından tasarruf edilebilir:

- ☐ Kapasite artışı(bu durum ürünün tamamlanması için ek kapasite ve ek CO₂ sıkıştırma kapasitesi gerektirmektedir.)
- ☐ Daha az yardımcı malzeme gereksinimi
- ☐ Daha az bakım masrafları
- ☐ Akış faktörlerinin artırılması

Uygulama için itici güç

Üretim kapasitesinin artırılması

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001, 123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

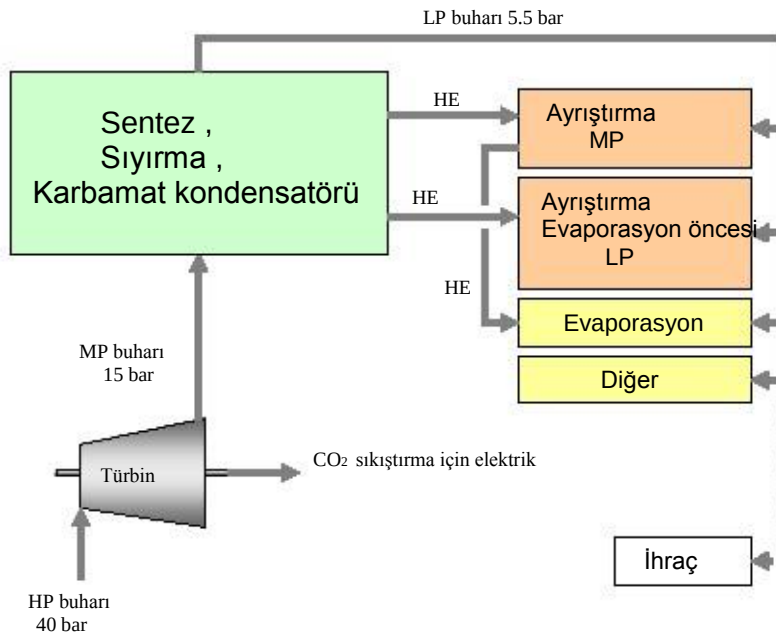
- Sichuan Chemical Works Ltd, 2004 yılında Toyo TR-Ci tesisini ACES sistemleri ile yenilemiştir.
- PIC Kuveyt, 2004 yılında CO₂ sıyırma teknolojisi ve havuz kondensatörü ile günlük 1065 tonluk kapasitesini 1750 tona çıkarmıştır.

8.4.8 Sıyırma tesislerinde ısı entegrasyonu

Tanım

Sentez ve aşağı akış bölümleri arasındaki ısı entegrasyonu enerji gereksinimlerini azaltır. Aşırı NH_3 i ve sıyırıcıdaki karbamatı ayrıştırmak ve ayırmak için MP buharı senteze gönderilir. Sıyırılmış CO_2 ve NH_3 gaz karışımı karbamat kondensatörüne gönderilir ve kondensat ısısı LP buharı olarak geri kazandırılır ya da MP ve LP ayrıştırma bölümlerinde ve evaporasyon aşama(ları)sında proses ısını değiştirmek için uygulanacak işlemle geri dönüştürülebilir. Entegrasyon derecesine bağlı olarak üre tesisi LP buharı ihraç eder.

Bkz. Bölüm 8.4.7 “konvansiyonel tesislerin sıyırma teknolojisiyle yenilenmesi”



Resim 8.3:Geri dönüştürme için sıyırma tesisine ilişkin ısı entegrasyonu örneği

HE: işlemden işleme ısı değişimi

[124, Stamicarbon, 2004]. Benzeri için: [122, Toyo, 2002, 126, Snamprogetti, 1999]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji gereksinimlerinin azaltılması

Modern geri dönüştürme işlemlerinde amonyağın katı üreye dönüştürülmesi için 3 GJ/ton üre gereklidir. Avrupa'daki tesisler için ortalama 4.1 GJ/ton üre olarak hesaplanmıştır. [107, Kongshaug, 1998].

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır, ancak büyük miktarda tasarruf sağlanması beklenmektedir.

Uygulama için itici güç

Enerji masraflarını azaltır.

Kaynakça ve örnek tesisler

[122, Toyo, 2002, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

8.4.9 Tek haznede kombine yoğunlaştırma ve reaksiyon

Tanım

Esas olarak tek haznede kombine yoğunlaştırma için iki metot uygulanmaktadır:

- ☐ sıyırıcı + kombine kondensatör/ön-reaktör + reaktör (iyileştirme için daha uygundur.)
- ☐ sıyırıcı +kombine kondensatör/reaktör (yeni tesisler için daha uygundur.)

Havuz tipi reaktör. Sıyırıcıdaki artık gazlar üre reaktörünün ana kısmı olan yatay taşmalı kondensatörde yoğunlaştırılır. Bu yolla yoğunlaştırma ve dehidrasyon işlemleri tek bir haznede tamamlanmış olur. CO₂ sıyırıcı değişmez. Ancak geri dönüştürülen karbamat çözeltisi ve amonyak besleme maddesi ile sıyırıcıdaki artık gazlar havuz tipi reaktöre yerleştirilir. Sıvı fazı, sıyırıcıdan gelen gazlarla detaylı bir şekilde olgunlaştırılır. Yoğunlaştırma ısısı dehidrasyon reaksiyonu ve boru demeti içindeki buharı üretilmesi için yardımcı malzeme olarak kullanılır. Üretilen buharın basıncı yoğunlaştırma oranını kontrol eder. Boru demeti ile donatılan havuz tipi reaktörün bir kısmı reaktörün yoğunlaştırma bölümüdür, diğer kısmı ise reaksiyon bölümü olarak adlandırılır. Reaktörün kabuk kısmındaki basınç 140 bardır, reaktör çıkışındaki sıcaklık ise 185 °X [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

Havuz tipi yoğunlaştırıcı. Yalnızca havuz tipi yoğunlaştırıcı kurmak da mümkündür. Esas olarak havuz tipi yoğunlaştırıcı, taşmalı U-boru demeti bulunan yatay bir haznedir. İç kısmı karbonlu çelikten ve kaplaması paslanmaz çelikten üretilmiştir. Sıyırma gazları boru kısmında üretilen düşük basınçlı buharla kabuk kısmındaki sıvı havuzunda yoğunlaştırılır. Yeterli miktarda ayarlanan kalma süresi, %60'a varan dengenin sağlanması için amonyum karbamatın üreye ve suya tepkimesine yardımcı olur. Kabuk kısmındaki yoğunlaştırma sıcaklığı yüksek sıcaklıkta kaynayan üre ve su bileşenlerinin oluşumu nedeniyle yüksektir. Bunun sonucunda eşanjör için yüksek sıcaklık aralığı ortaya çıkar. Gaz kabarcıkları daha fazla türbülans, kütle ve ısı transferi için geniş bir alan sağlar. İki işlem de yüksek ısı transferi sağlar. [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

Dikey taşmalı karbamat kondensatörü. (VSCC/ACES21). Sıyırıcıdan sıyrılan gazlar, kabuk kısmında amonyum karbamat ve üre oluşturmak için NH₃ ve CO₂ nin yoğunlaştığı dikey taşmalı karbamat kondensatörüne gönderilir. Yoğunlaştırma ısısı, boru kısmında düşük basınçlı buhar üretmek için geri kazanılır. Temizleme işlemleri için kullanılan dolgu yatak, yoğunlaştırılmamış NH₃ ve CO₂ nin geri dönüştürülmüş karbamat çözeltisine(orta basınçlı bölümden gelen) dahil edilmesi için karbamat kondensatörünün en üst kısmına gönderilir. Üre, karbamat kondensatöründe kısmen oluşur ve reaktörde tepkime sona erer.[122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003].

Kombine kondensatör/reaktörün teknik avantajları:

- ☐ the heat transfer in the reaktörde/kondensatör demetinde ısı transferi düşen film kondensatörlerindeki transferden daha iyidir.
- ☐ reaktördeki perdeli hücre geri-karışımı engeller.
- ☐ sentez çemberindeki ters tepki ortadan kaldırılır.
- ☐ N/C oranındaki sapmalara karşı sentez daha az duyarlıdır.

Kombine kondensatör/ön-reaktörün teknik avantajları:

- ☐ Üre reaktörü hacmi azaltılmıştır ya da buna uygun olarak reaktör kapasitesi artırılmıştır.
- ☐ Daha az ısı değişimi alanı
- ☐ Yatay düzenleme yapısal alternatifler sunmaktadır.
- ☐ Daha fazla işletimsel esneklik
- ☐

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Havuz tipi reaktör kullanıldığında sentez fazında amonyak 2.5 g/ton (<700 mg/m³) üretim sağlanabilir.
- ☐ Enerji tasarrufu imkanı

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Kombine kondensatör/reaktör özellikle yeni tesisler için uygulanabilir. Mevcut üre tesisinde bu sistemin kurulması ekonomik açıdan mantıklı olmayabilir .Kombine kondensatör/ön-reaktör sistemi uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır, mevcut üre tesisinde kombine kondensatör/reaktör kurulumu ekonomik açıdan mantıklı olmayabilir. Genel olarak artan verimlilik ve yardımcı malzemelerin tüketiminde azalma sayesinde tasarruf edilmesi planlanmaktadır.

Uygulama için itici güç

Reaktörde kapasite artışı.

Kaynakça ve örnek tesisler

[132, Stamicarbon, 2001], [52, infoMil, 2001], [122, Toyo, 2002], [123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004], [125, Stamicarbon, 2003], [127, Toyo, 2006], [129, Stamicarbon, 2006], [130, Uhde, 2004], [131, Toyo, 2002].

DSM Geleen (1998, 525 kton/yıl): Havuz tipi reaktör
Karnaphulli Fertilisers Company, Bangladeş:Havuz tipi reaktör
P.T. Pupuk Kujang, Endonezya: ACES21
Sichuan Chemical Works, Çin: ACES21

8.4.10 Granülasyondan gelen NH_3 salınımlarının en aza indirilmesi

Tanım

Konsantre çözeltiye de eriyik olarak katılaştırma bölümüne gönderilen sıvı üre besleme stoğu çözünmemiş NH_3 içerir. Bunun sebebi amonyum karbınaltarın artık eserleri, üre ayrıştırma ürünleri ve biüre için dimerizasyondur. Artık NH_3 katılaştırma işleminde sıyrılır/buharlaştırılır ve soğutma havası ile birlikte havaya salınır.

Granulatör hava menfezinde sıcak hava buharına enjekte edilen sıvıdan buharlaştırılan gazlı dormaldehit HMTA(heksametilen tetramin) oluşturmak için tercihli olarak sıyrılmış NH_3 ile tepkimeye girer. Bu kuru ve sıcak ortamda standart üre-formaldehit reaksiyonu yerine yukarıda belirtilen reaksiyon tercih edilir. Üre- formaldehit reaksiyonu, temizleme işleminin damıtılmış üre çözeltisi bölümünde geçerli olmalıdır. Değişken HMTA bileşimi seyreltik temizleme sıvısında çözünür(bu örnekte proses suyu kondansatörü) ve HMTA'nın NH_3 ve formaldehite çözüldüğü vakumlu yoğunlaştırma bölümünde geri dönüştürülür. Formaldehit, aşırı miktarda üreyle tepkimeye girdiği ve sonunda granülasyon katkısının bir parçası olduğu çözeltide tutulur. Proses suyu kondensatöründe absorpsiyon işleminin uygulanmasıyla NH_3 üre sentez bölümüne geri dönüştürülür. Formaldehit işlemi, standart katkı maddesi olarak kullanılacağı ürede son bulur.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ NH_3 salınımlarında %50 azalma.

Çapraz medya etkileri

Formaldehitin standart katkı maddesi olarak kullanılacağı göz önünde bulundurulursa herhangi bir etkinin ortaya çıkması beklenmez.

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Salınım seviyelerinin düşürülmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[133, Hydro Fertilizer Technology, 2000], YARA, Sluiskil and Incitec, Brisbane

8.4.11 Prilleme/granülasyon bölümünden çıkan artık gazların arıtılması

Tanım

Modern üre tesislerinde çevreye verilen zarar, prilleme ya da granülasyon gibi son işlemlerin uygulanmasından kaynaklanmaktadır. Her iki durumda da kirleticisi yükü, (tesisdeki toplam besleme maddesinin %0.4-0.6'sı) büyüklük sırasına göre tesisin yaş işlem bölümünden gelen yüklerden daha fazladır(toplam besleme maddesinin yaklaşık % 0.005 – 0.05'i). Son işlem bölümünde(Prilleme ve ya granülasyon)büyük miktarda hava, sıcak üre çözeltisi ve katı üre ile temasa geçer ve böylece artık gazlar toz ve NH₃ ile yüklenmiş olur. Artık gaz arıtmaya yönelik olarak granülasyonun ve prillemenin karşılaştırılması sonucunda aşağıdaki neticelere ulaşılabilir:

- ☐ Sanayi alanında son uygulamada üre prilleri tercih edilebilir
- ☐ Yüksek maliyetli arıtma işlemi prillemenin avantajlarını ortadan kaldırır: düşük masraf
- ☐ Granülasyon işleminde daha az havaya ihtiyaç duyulmaktadır
- ☐ Granülasyondaki tozlar daha iri tanelidir böylece toz giderme işlemi daha basittir.

NH₃ giderme verimliliği temel olarak uygulanan temizleme maddesine(asitli ya da sulu temizleme) ve absorpsiyon aşamalarının sayısına bağlıdır. NH₃ içeren temizleme sıvısı ve üre tozu sulu temizlemede üre işlemine geri dönüştürülür.

Kaynak	Arıtma	Ulaşılabilir seviyeler mg/Nm ³		Kaynakça
		Dust	NH ₃	
Prilleme	(arıtma yok)	60 – 130	70 – 140	b
	Asitli temizleme, 350000 Nm ³ /saate kadar	15 – 23	3–9	b
	Temizleme, 1 kWh/1000 Nm ³	25 – 30 x		a
		15	20 xx	f
	Suyla temizleme	55	30	e
	Dolgulu yatak temizleme	30		d
Granülasyon		30	30 xx	c
	Dolgulu yatak temizleme	30		d
	Sulu temizleme, kısmen asitli	30'a kadar	10 – 20	g
		15	20 xx	f

*daha düşük seviyelere ulaşılabilir ancak basınç düşüşünde ani artış ve enerji tüketimi ile bağlantılı olarak
 xxasitli temizleme dahil
 a [129, Stamicarbon, 2006]
 b [9, Austrian UBA, 2002], ortalama seviyeler, her ikisi için izin seviyeleri 30 mg/Nm³, asitli temizleme
 c [130, Uhde, 2004], proses düzenlemeleri
 d [127, Toyo, 2006]
 e [121, German UBA, 2001]
 f [126, Snamprogetti, 1999]
 g SKW Piesteritz

Tablo 8.18:Ürenin sonlandırılması işleminde ortaya çıkan artık gazların arıtılmasına genel bakış

Elde edilen çevresel faydalar

Havaya salınımların azaltılması. Ulaşılabilir seviyeler için Bkz.Tablo 8.18.

Çapraz medya etkileri

- ☐ Su tüketimi
- ☐ Daha fazla suyun üre sentezi bölümüne geri dönüştürülmesi her geçişte konversiyon oranını olumsuz olarak etkileyebilir, bunun sonucunda daha sonraki ayırıştırma ve yeniden sıkıştırma işlemlerinde enerji tüketimi artabilir. Bu durum özellikle konvansiyonel total geri dönüştürme tesislerinde ortaya çıkabilir. [121, German UBA, 2001]
- ☐ Ekstra elektrik enerjisi tüketimi

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

HNO₃ in temizleyici madde olarak kullanıldığı durumlarda üre nitrat oluşumunun güvenlik açısından dikkate alınması gerekir. [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Boşluklar ya da yapısal kurulum sınırlamaları üre prilleme kulesinin en üst bölümünde yeterli kapasitedeki temizleme işleminin gerçekleştirilmesini engileyebilir. Zemin seviyesindeki temizleyiciler genellikle daha masraflıdır.

Finansman

1994 yılında prillemeye yönelik temizleme sisteminin kurulması için gerekli miktarlar [9, Austrian UBA, 2002]:

- ☐ yatırım: 2900000 Euro (prilleme kulesinin üst kısmında)
- ☐ toplam işletme masrafı: 110000 Euro/yıllık

Uygulama için itici güç

Salınım seviyelerinin düşürülmesi

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 127, Toyo, 2006, 129, Stamicarbon, 2006]

BASF, Ludwigshafen; SKW Piesteritz, AMI, Linz

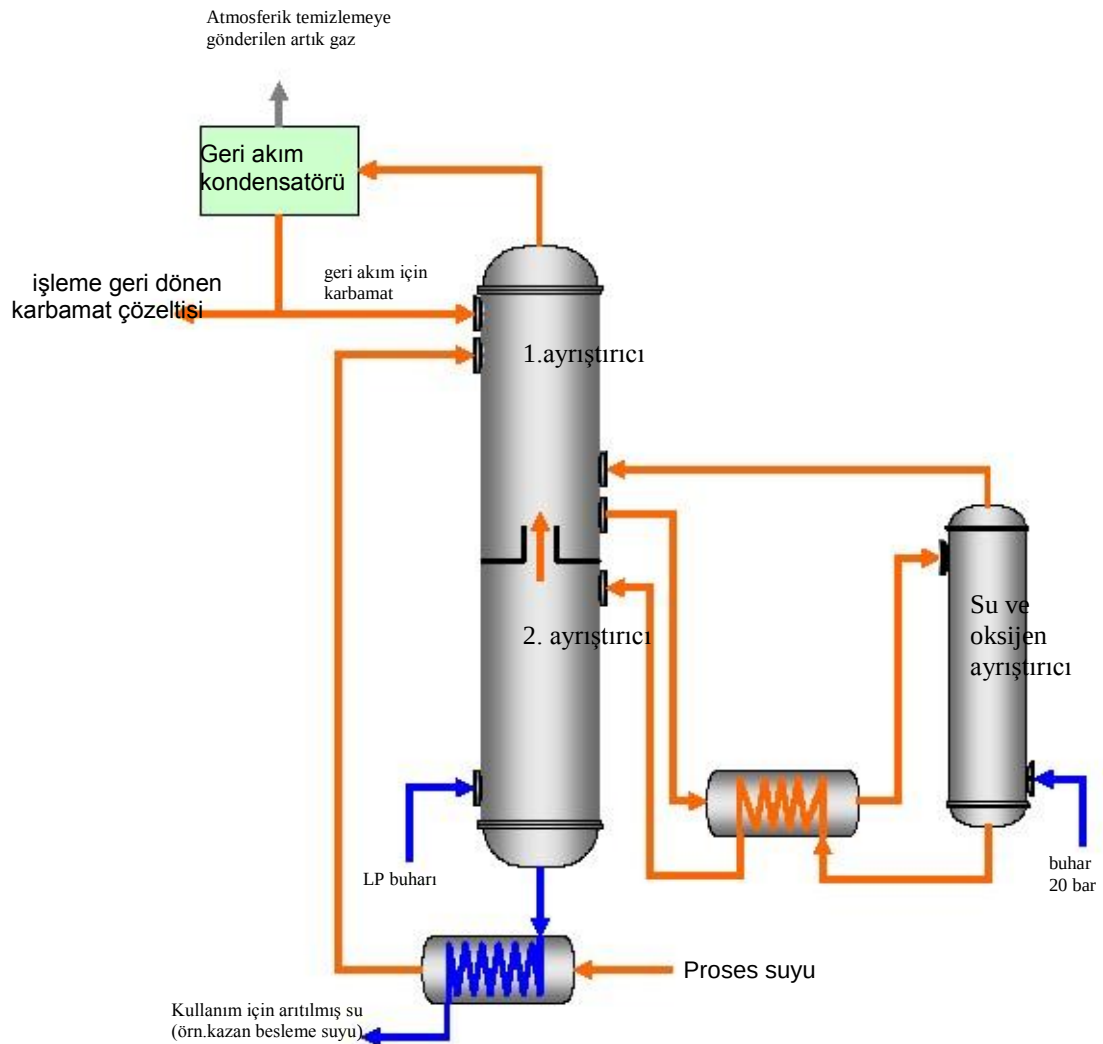
8.4.12 Proses suyu arıtma

Tanım

Günde 1000 tonluk üretim yapan üre tesisi her gün yaklaşık 500 m³ proses suyu üretir. Bu suyun başlıca kaynağı üretilen her bir ton üre için 0.3 tonluk suyun oluşturulduğu sentez reaksiyonudur. Diğer su kaynakları ise buharlı ejektör, yıkama suyu ve salmastra suyu ve atık su arıtma tesisinde kullanılan sudur.

Resim 8.4’de proses suyu arıtmaya ilişkin örneğe yer verilmiştir. Isıtılmış proses suyu, NH₃ ve CO₂ in gaz akışıyla 2. ayırıştırıcıdan ve su ve oksijen ayırıştırıcıdan (hydroliser) ayrıldığı 1. Ayırıştırıcının en üst kısmını besler. Ayırıştırıcının tabanından yarılan sıvı önceden ısıtılır, basınç altında su ve oksijen ayırıştırıcının en üst kısmını besler. Buhar ise su ve oksijen ayırıştırıcının tabanını besler. Bu koşullar altında, üre ayrıştırılır ve gazlar ters akıntı şeklinde sıyrılır. Buharlar 1. Ayırıştırıcıya gider. Su ve oksijen ayırıştırıcından ayrılan üresiz sıvı su ve oksijen ayırıştırıcı besleme buharını ısıtmak için kullanılır ve genişletme sonrasında LP buharının geriye kalan NH₃ ve CO₂ i sıyırdığı 2. Ayırıştırıcıyı besler, artık gazlar da 1. Ayırıştırıcıya geçer.

1. ayırıştırıcıdan çıkan artık gazlar soğutulmuş geri akış kondensatörü/ayırıcı içerisinde yoğunlaştırılır. Ayrılan sıvının bir kısmı 1. Yarıştırıcıya geri pompalanır ve geriye kalan kısmı üre işleme tesisine gönderilir. Ayırıcı artık gazında bulunan artık NH₃ Atmosferik asborberde geri kazandırılır ve işleme geri gönderilir.



Resim 8.4: Proses suyu arıtma işlemi örneği [52, infoMil, 2001, 125, Stamicarbon, 2003]

Proses suyu arıtma için uygulanabilen diğer yöntemler:

- ☐ Damıtma ve hidroliz [52, infoMil, 2001]
- ☐ Sıyırma ve hidroliz [52, infoMil, 2001]
- ☐ CO₂/NH₃ giderme (damıtma, sıyırma) ve daha sonraki biyolojik atık su arıtma [52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001].

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Arıtılmış proses suyunun tekrar kullanılması mümkünse, daha az su tüketimi,
- ☐ Suyu salınım seviyelerinin düşürülmesi (elde edilebilir seviyeleri için, bkz. Tablo 8.9)
- ☐ NH₃ ve CO₂ in işleme geri dönüştürülmesi

Çapraz medya etkileri

- ☐ Enerji tüketimi

İşletimsel veri

Bkz. Tanım

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Biyolojik arıtma ile kombinasyon ancak belediyeye ait atık su arıtma tesisinde ortak arıtma yapıldığı durumlarda gerekli C-kaynağının ve nitrleştirme değerlerinin bulunduğu yerlerde uygulanabilir. [52, infoMil, 2001].

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Çevresel faydalar

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 125, Stamicarbon, 2003, 126, Snamprogetti, 1999, 127, Toyo, 2006]

- ☐ [125, Stamicarbon, 2003] karşı akımlı hidrolizasyon işlemini uygulayan 36 tesise yer vermiştir.
- ☐ Hollanda'daki tüm üre tesisleri kendi proses sularını arıtı ve arıtılmış suyu tekrar kullanır. Sichuan Chemical Works Ltd hidrolizasyon/ayıştırma sistemini yenilemiştir.
- ☐ SKW Piesteritz, CO₂/NH₃ giderme ve biyolojik atı su arıtma işlemlerini uygular.
- ☐ BASF, sıyırma işlemini uygular ve soğutma kulesi içim arıtılmış suyu tekrar kullanır.
- ☐

8.4.13 Önemli performans parametrelerinin kontrol edilmesi

Tanım

Önemli performans parametrelerinin kontrol edilmesi geliştirme stratejileri ve kıyaslama için temel oluşturur. Üre üretiminde önemli performans parametreleri için bkz. Tablo 8.19.

			Seviye	
Besleme stoğu	NH ₃	Toplam		ton/gün
		Basınç		bar
		Faz		Sıvı veya gaz
	CO ₂	Toplam		ton/gün
		Basınç		bar
		Faz		Sıvı veya gaz
	Diğer	Total		ton/gün
		Madde		örn. Pasifleştirme havası
Koşullar			örn. basınç	
Yardımcı Malzemeler	Enerji		MWh/gün	
	Buhar 1	Sıcaklık		°C
		Basınç		bar
		Miktar		ton/gün
		Koşullar		%
	Buhar 2	Sıcaklık		°C
		Basınç		bar
		Miktar		ton/gün
Koşullar			%	
Üretilen Yardımcı hz	Enerji		MWh/gün	
	Buhar 4	Sıcaklık		°C
		Basınç		bar
		Miktar		ton/gün
	Sıcaklık	Temperature		°C
		Basınç		bar
		Miktar		ton/gün
	Kondensatör	Sıcaklık		°C
Miktar			ton/gün	
Toplam			ton/gün	
Ürünler	Üre	Toplam		ton/gün
		İçerik		% w/w
		Sıcaklık		°C
	Su	Toplam		Ton/gün
		NH ₃		% w/w
		Sıcaklık		°C
	Diğer	Toplam		ton/gün
		Madde		% w/w
			°C	
Not: Enerji tüketimi Resimlerinde prilleme ve/veya granulasyon ile ilgili bilgiler yer almamaktadır				

Tablo 8.19: Üre üretimine yönelik kıyaslama anketinin hazırlanması için bazı önemli parametreler (Proses tasarım merkezi)

Elde edilen çevresel faydalar

Önemli performans parametreleri, geliştirme stratejileri için dayanak oluşturmaktadır.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Yoktur.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Kıyaslama

Kaynakça ve örnek tesisler

AMI, Linz

8.4.14 UAN:CO₂ sıyırma kısmen geri dönüştürme

Tanım

CO₂ sıyırma kısmen geri dönüştürme işleminde, üre çözeltisinden alınan dönüştürülmeyen NH₃ ve CO₂ su arıtma ünitesindeki gazlarla birlikte UAN çözeltisine dönüştürülmek amacıyla transfer edilir.

Bu tesislerde UAN üretimi gübre kompleksinin entegre bir parçasıdır. Temizleme sistemi, elek makinelerinden gelen UAN, kalitenin ayarlandığı UAN sistemini besler.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Çeşitli üre sonlandırma aşamalarının ortadan kaldırılmasıyla büyük ölçüde yardımcı malzemeden tasarruf edilmesi.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Çeşitli üre sonlandırma aşamalarının ortadan kaldırılması sonucunda maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 128, EFMA, 2000]

8.5 Üre ve UAN için BAT

BAT, Bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygular.

Depolama için BAT [5, European Commission, 2005]'de yer alan BAT'ı uygular.

BAT, sona erdirmе bölümünün çevresel performansını artırmak için aşağıdaki tekniklerin birini ya da daha fazlasını uygular:

- ☐ Plakalı ürün soğutucuların kullanılması (bkz. Bölüm 7.4.5)
- ☐ Üre tozlarının konsantre üre çözeltilerine gönderilmesi
- ☐ Döner ya da zincirli öğütücü gibi doğru boyutta eleklerin ve öğütücülerin seçilmesi
- ☐ Granülasyon geri dönüştürme kontrolü için kantar altı silosunun kullanılması
- ☐ Ürün boyutu dağılım önlemlerinin alınması ve kontrol

BAT, aşağıda yer alan tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla üre üretimi için gerekli toplam enerji tüketimini optimize etmeyi amaçlar.

- ☐ Mevcut sıyırma tesisleri için sıyırma teknolojisinin uygulanmasına devam edilmesi
- ☐ Yeni tesisler için toplam geri dönüştürme sıyırma işlemleri (bkz. Bölüm 8.4.2, 8.4.3 ve 8.4.4)
- ☐ Mevcut konvansiyonel total geri dönüştürme tesisleri için üre tesisi kapasitesinde önemli ölçüde artış yaşanması durumunda sıyırma teknolojisine geçiş (bkz. Bölüm 8.4.7)
- ☐ Sıyırma tesislerinin ısı entegrasyonunun artırılması (bkz. Bölüm 8.4.8)
- ☐ Kombine yoğunlaştırma ve reaksiyon teknolojisinin kullanılması (bkz. Bölüm 8.4.9).

BAT, düşük patlama sınırlarını da göz önünde bulundurarak temizleme ile tüm artık gazları yaş bölümlerden uzaklaştırmayı ve geri kalan amonyak çözeltilerini işleme geri dönüştürmeyi amaçlar. (örn. Bkz. Bölüm 8.4.5).

BAT, temizleme ya da prilleme kulesinin işletme şartlarının optimize edilmesiyle prilleme ve granülasyondan kaynaklanan amonyak ve toz salınımlarının azlatılmasını, 3 – 35 mg/Nm³ seviyesinde amonyak salınım seviyelerine ulaşılmasını ve temizleyici sıvıların tesiste tekrar kullanılmasını amaçlamaktadır. (bkz. Bölüm 7.4.11). Temizleme sıvısı tekrar kullanılabilirse asitli temizleme ile kullanılması, asitli temizleme ile kullanılamazsa sulu temizleme ile işlemi gerçekleştirmesi tercih edilmektedir. Salınım seviyelerinin yukarıda belirtilen seviyelere göre optimize edilmesinde sulu temizleme ile olsa bile 15 – 55 mg/Nm³ lük salınım seviyelerine ulaşılması tahmin edilmektedir.

Arıtılmış ya da arıtılmamış proses suyunun yeniden kullanılmadığı durumlarda BAT, tablo 8.20'de yer alan seviyelere ulaşılması amacıyla ayrıştırma ve hidroliz ile proses suyunun arıtılmasını amaçlar. (bkz. Bölüm 8.4.12). mevcut tesislerde belirtilen seviyelere ulaşamadığı takdirde BAT aşağıda yer alan biyolojik atık su arıtma işlemini uygular.

		NH ₃	Üre	
Proses suyu arıtma Sonrası	Yeni tesisler	1	1	ppm w/w
	Mevcut tesisler	<10	<5	

Tablo 8.20: Üre üretiminden kaynaklanan proses suyunun arıtılmasına ilişkin BAT seviyeleri

Bölüm 8.4.13' göre üre üretiminde en önemli performans parametrelerinin kontrol edilmesi için BAT

9 AN AND CAN

9.1 Genel bilgi

Amonyum nitrat (AN) nitrojenli gübre olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Piyasada mevcut olan ürünler: amonyum nitrat sıcak çözeltisi, %33.5-34.5 oranında nitrojen içeren amonyum nitrat ve %28'den az nitrojen içeren kalsiyum amonyum nitrat. Dünya çapında AN(ANS) çözeltisi üretimi yıllık 40-45M tondur.

Kalsiyum amonyum nitrat (CAN), Dolomit, kireç taşı ya da kalsiyum karbonat ile karıştırılan çözeltiden elde edilir ve Batı Avrupa'nın en çok kullanılan gübresi olarak bilinmektedir. AN ve can üretim tesisler günlük birkaç yüz ton ile 3600ton arasında üretim yapar.

Bunun gbib karışımla elde edilen maddeler magnezyum amonyum nitrat MAN(yüksek miktarda dolomit eklenerek), amonyum sülfat nitrat ASN($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ yada H_2SO_4 eklenerek) ve NS gübreleridir(jips bazlıdır).

Gübre ürünleri, 2003/2003/EC salıyı AB yönetmeliklerine uygun olmalıdır. Belirlenmiş eşiği üstünde amonyum nitrat içeren AN ve CAN gübreleri BM Ulaştırma Yönetmeliği uyarınca oksitleme maddesi olarak sınıflandırılır.

Ülke	Şirket	Yer	Başlama Yılı	Kapasite kt/yr	Yorum
Avusturya	Agrolinz	Linz	1989	630	
Belçika	BASF	Antwerp	1990	650	
Çek Cumhuriyeti	Lovochemie	Lovosice	1991	415	
Fransa	Grande Paroisse	Mazingarbe	1971	250	
Almanya	Yara	Rostock	1985	633	Hat 1
		Rostock	1985	633	Hat 2
Litvanya	Achema	Jonava	2003	415	Durum bilinmemektedir
Hollanda	DSM	Geleen	1979	1150	
			1993		
Polonya	Anwil	Wloclawek	2000	500	
	Zaklady Azotowe	Kedzierzyn	1987	616	
	Zaklady Azotowe	Tarnow	1965	360	
Portekiz	Aubos	Alverca	1961	290	
Slovakya	Chemko Strazske	Straske	1997	75	
	Duslo	Sala Nad Vahom	1976	500	
İspanya	Fertiberia	Avilés	1970	250	
İsviçre	Lonza	Visp	1982	120	Tesis sayısı ve Durum bilinmemektedir.

Tablo 9.1: Temmuz 2006 itibariyle Avrupa Birliği'ndeki CAN üretim tesisleri [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

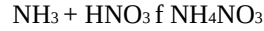
Ülke	Şirket	Yer	Başlama yılı	Kapasite kt/y	Yorum
Belçika	BASF	Antwerp	1980	300	
	Kemira GrowHow	Tertre	1990	900	
Fransa	Grande Paroisse	Grandpuits	1970	300	
		Rouen	1989	550	
		Mazingarbe		150	Teknik
	PEC RHIN	Ottmarsheim	1970	330	
	Yara	Ambès	1990	500	
		Montoir	1972	260	
		Pardies	1990	120	Teknik
Almanya	Yara	Rostock	1985	65	Teknik
Yunanistan	PFI	Kavala	1982	300	
Macaristan	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	479	
			1991	200	
İtalya	Yara	Ravenna	1970	500	
Litvanya	Achema	Jonava	1972	550	Durum bilinmemektedir
Hollanda	DSM	IJmuiden	1948	550	
			1997		
	Yara	Sluiskil	1983	550	
			1989	1100	
Polonya	Anwil	Wloclawek	2000	353	
	Zakłady Azotowe	Pulawy	1968	1100	
İspanya	Fertiberia	Luchana	1974	300	Haziran 2006'da kapatılmıştır
		Puertollano	1959	215	1980 yılında yenilenmiştir
		Sagunto	1988	500	
İsveç	Dyno	Ljungaverk		44	Teknik
	Yara	Koeping	1991	170	Teknik
Birleşik Krallık	Kemira GrowHow	Ince	1971	400	Prilleme
	Terra	Billingham	1979	500	
		Sevenside	1965	500	

Tablo 9.2: Haziran 2006 itibarıyla Avrupa Birliği'ndeki AN/CAN üretim tesisleri
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

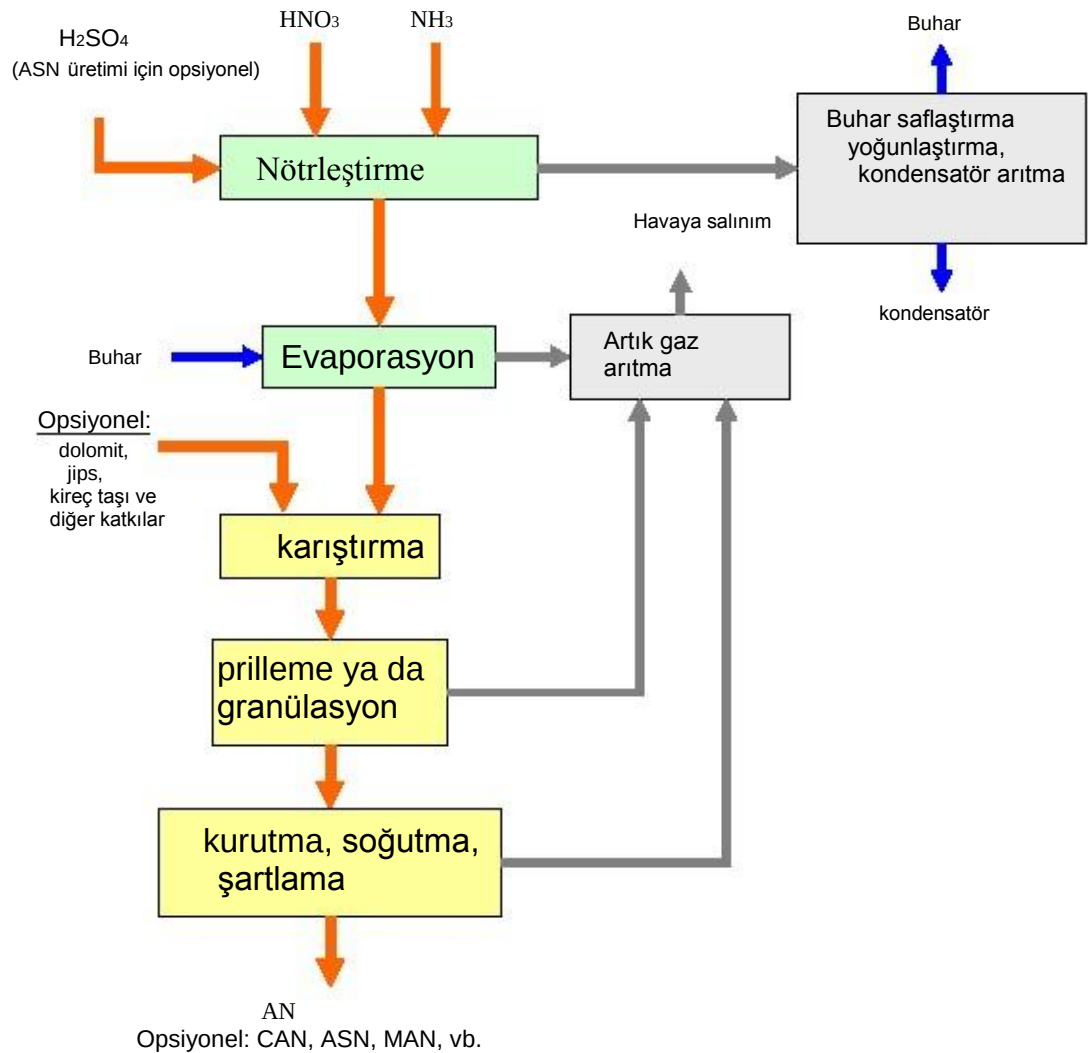
9.2 Uygulanmış işlemler ve teknikler

9.2.1 Genel bakış

AN (NH_4NO_3), % 50 – 70 wt- sulu HNO_3 gazlı NH_3 ile nötrleştirilerek elde edilir:



Reaksiyon büyük derecede ekzotermiktir ve büyük bir hızla meydana gelir. Üretilen ısı buhar üretiminde kullanılır. AN çözeltisi evaporasyon ile yoğunlaştırılabilir. En yaygın olarak uygulanan üretim işlemleri: nötrleştirme, evaporasyon ve katılaştırma(prilleme ya da granülasyon)



Resim 9.1: AN ve ilgili ürünlerin üretimine genel bakış

Bu resimler [52, infoMil, 2001]'ye [148, EFMA, 2000]'deki tanımlara dayanmaktadır .

9.2.2 Nötrleştirme

The exothermic neutralisation of HNO_3 nin NH_3 gazı ile ekzotermik nötrleştirilmesi ANS(amonyum nitrat) ve buhar üretir. HNO_3 is normalde nitrik asit konsantrasyonu %50-70 aralığında olduğunda korozyona karşı dayanıklı ekipmanın içinde önceden ısıtılır. Buhar ya da AN işleminden gelen sıcak kondensatör kullanılarak yapılan ön ısıtma bu aşırı ısınin en etkin biçimde kullanılması anlamına gelir.

Ön ısıtma miktarı, hesaplanan fiziksel veriler sonucunda AN konsantrasyonlarını ve HNO_3 konsantrasyonlarını kullanan entalpi enerji dengesinden hesaplanabilir. Nötrleştirme bir ya da iki aşamada gerçekleştirilir. İki aşamalı nötrleştirici birinci aşamada düşük pH ile(asidik koşullar), ikinci aşamada ise nötr pH ile çalışır. Ekipman çeşitli işletme basınçlarında ve çeşitli sıcaklıklarda çalışır. Birçok nötrleştiricide basınç, sıcaklık ve konsantrasyonlar bu değişkenlerin yalnızca ikisinin bağımsız olmasıyla birlikte AN çözeltilerinin kaynama noktası özellikleriyle bağlantılıdır. Örn. nötrleştirici 4 barda çalışırken, ANS'yi % 76 w/w'de kontrol ederken ve sıcaklık 180 °C iken.

Güvenlik nedeniyle nötrleştiricideki sıcaklık sınırlandırılmalıdır. Bunu gerçekleştirmek için yoğunlaştırılan buharın bir kısmı nötrleştiriciye geri dönüştürülebilir. Alternatif olarak, Nötrleştiriciye gönderilen asidin dayanıklılığı azaltılabilir. Aynı sıcaklıklara nötrleştiriciyi %55 oranında HNO_3 ile besleyerek ulaşılabilir. Konvansiyonel işlemlerde su içeriğini azaltmak için yüksek konsantrasyonda HNO_3 kullanılması avantaj sağlamayabilir.

NH_3 gazı az miktarda tepkimeye girmemiş H_2 ve artık N_2 içerebilir. Bu maddeler özel işlemlerin özelliklerine dayanarak uygun bir noktada nötrleştirici sistemden havalandırılır. Nötrleştiricinin çalışma sıcaklığında kirlilik kontrolü oldukça önemlidir çünkü güvenlik zafiyetinden kaynaklanan olaylar çevresel olayların büyük bir bölümünün ortaya çıkmasına neden olur. Bu sebeple bazı üreticiler AN eleklerini nötrleştiriciye geri dönüştürmezler. Eleklerin, organik kekleşme önleyici katkıları tarafından kirlendiği durumlarda geri dönüştürme işlemi gerçekleştirilmez. ANS'nin alkaline çözeltisinden daha değişken olduğu unutulmamalıdır.

Diğer araçların arasından nötrleştirme basıncının seçilmesi, temel güvenlik ve enerji verimliliği arasındaki karşılaştırmayı kapsar.

Nötrleştiriciler serbest kaynama teknesi, devirdaim sistemleri ya da boru reaktörlerinden biri olabilir. Nötrleştiricinin seçilmesini etkileyen faktörler:

- ☐ İki aşamalı nötrleştirici birinci aşamadaki buharın büyük bir kısmının üretilmesine, ikinci aşamada ise NH_3 salınımlarının ortaya çıkmasına neden olur.
- ☐ Bu durum toplam NH_3 salınımlarını azaltır.
- ☐ Tek aşamalı nötrleştirici daha basit ve ekonomik açıdan daha uygundur.
- ☐ Yükseltilmiş basınçta nötrleştirme daha yüksek sıcaklıkta buhar üretir. Bu buhar, evaporasyon ve kurutma gibi aşağı akış işlemleri için daha uygundur.
- ☐ Nötrleştiricinin kontrolü önemli bir parametredir. pH ve sıcaklık, nötrleştiriciden kaynaklanan sınır kayıplarını önlemek için sıkı bir şekilde denetlenmelidir. Bu amaçla tüm tesisler rutin olarak test edilmesi gereken güvenilir ekipmanları kullanarak pH ve sıcaklık kontrollerini yapmalıdır.

Bir diğer nötrleştirme örneği de boru reaktörüdür. Nötrleştirme reaksiyonu boru içinde gerçekleşir. Bu işlem kalma süresini en aza indirerek HNO_3 ve NH_3 in etkili bir şekilde karışmasını sağlar.

NH_3 ve HNO_3 reaksiyonda üretilen proses buharının bir kısmını kullanarak önceden ısıtılır. Ham madde dozu, akış oranına göre optimize edilir. Karıştırma ve reaksiyon sebebiyle basınç reaktör başlığında 4-7 bardan sonraki ayırıcı tankta 1 bara kadar düşer. Bu tank içinde boru reaktörünün çıkış bölümü yer almaktadır. Ayırıcı içinde ANS tabana doğru akar ve üretilen basınç buharı yukarı doğru akar. pH'ın az miktarda gazlı NH_3 akmasıyla ayarlandığı tamponun üstüne yerçekiminin etkisiyle ANS akar.

Boru reaktörü işlemi(60 °C'ye kadar önceden ısıtılır) % 63 HNO₃ ile gerçekleştirilir ve daha fazla konsantrasyon/evaporasyona gerek kalmadan % 97 w/w oranında ANS üretilir.

ANS, nötrleştiriciden çıkan üründür. Konsantrasyonlar besleme maddelerive/veya işletme koşullarına bağlı olarak değişkendir. Ürün çözeltisi daha deyatlı işleme tabi tutulmadan depoya gönderilebilir. AN, CAN, ve NPK katı gübrelerinin üretiminde kullanıldığında evaporasyonla yoğunlaştırılır.

İşleme başlama malzemeleri olan AN ve kalsiyum kabonat nitrofosfat işlemlerinden elde edilebilir. Bkz. Bölüm 7.4.8.

9.2.3 Evaporasyon

ANS normalde özel ürün tamamlama işlemi için gerekli olan su içeriğine evaporatör içinde yoğunlaştırılır. Su konsantrasyonu prillenen ürün için %1'in altındadır. Granülasyon işlemleri için ise yaklaşık %8'e kadardır.

Nötrleştiriciden gelen ya da tesisteki buhar artırma işleminden kaynaklanan buhar evaporasyon için ısı kaynağı olarak kullanılır. Kontrollü sıcaklıkta doyurulmuş buhar AN'ın ayrışmasını engellemek için kullanılmalıdır. Evaporasyon atmosferik basınç altında ya da vakumla gerçekleştirilmelidir. Vakumla yapılan işlem nötrleştirici buharın yeniden kullanılmasını sağlar ancak daha fazla sermaye gerektirir.

Sanayi alanında kullanılan çeşitli evaporasyon sistemleri bulunmaktadır; bu sistemler döner, kabuk boru tipi ısı eşanjörü ve düşen film evaporatörleridir. Düşen film evaporatörleri az oranda çalışma hacmi ve kısa kalma süresi sağlaymanın avantajına sahiptir. Evaporasyon işleminde oluşturulan buhar amonyak ve amonyum nittar damlacıklarıyla kirlenebilir. Kirliliğin giderilmesi için teknikler:

- ☐ Nötrleştiricide kullanıldığı haliyle damlacık ayırıcılar,
- ☐ Katı ürünün üretilmesi için dumanın ve ince tozların giderilmesi amacıyla kullanılan temizleyiciler,
- ☐ Nötrleştirici kondensatörü arındırmak için sistemde kullanılan ve yoğunlaştırılan buharın kullanılması

Üretilen AN çözeltisi AN'nin kristelleşmesini önleyecek sıcaklıkta ve yoğunlukta tutulmalıdır. Aşağı akış ekipmanlarından gelen artıkların en aza indirilmesi için evaporatörden gelen çözeltilerin geri dönüştürülmesi gerekmektedir.

9.2.4 Proses buharı arındırma

Nötrleştiriciden ayrılan proses buharı doğrudan kullanılabilir, arındırılabilir ya da yoğunlaştırılıp sonrasında arındırılabilir. Buhar evaporatörde kullanılabilir, amonyağı önceden ısıtmak ya da buharlaştırmak için ya da nitrik asidi önceden ısıtmak için de kullanılabilir. Buharın arındırılması için kullanılan teknikler aşağıdaki gibidir:

Damlacık ayırma işlemleri:

- ☐ Örme tel buğu giderici filtre
- ☐ Dalga plakası seperatörü
- ☐ PTFE lifleri kullanılarak lifli filtre ayırıcıları

Temizleme araçları

- ☐ Dolgulu kolonlar
- ☐ venturi temizleyiciler
- ☐ sulanmış elek plakaları

Nötrleştiricilerden gelen AN salınımlarının giderilmesi oldukça zordur çünkü partiküller çok küçüktür. Damlacık seperatörleri ile temizleyiciler kombine olarak kullanılabilir . Bu bahsedilen işlemlerin hepsinde, herhangi bir bağımsız amonyağın nötrleştirilmesi ve ortadan kaldırma işleminin optimizasyonu için temizleyicilere asit ve normal nitrik asit eklenmesi gerekmektedir. İşlemden işleme ısı değişimi buharın yoğunlaştırılmasının uygun olduğu durumlarda tercih edilebilir. Alternatif olarak su ya da asitle soğutulmuş eşanjör(ler) gereklidir.

9.2.5 Prilleme ve granülasyon

Prilleme tekniği(gübre malzemesinin sıvı damlacıklarının katılaştırılmasıyla tabaka oluşumu) AN üretiminde ve CAN üretimi için bazı tesislerde kullanılır. AN granülasyonu, özgül tesislerde ya da CAN üretebilecek tesislerin birinde gerçekleştirilebilir. CAN ve NPK gübreleri aynı tesiste üretilebilir.

9.2.5.1 Prilleme

Prilleme kulesinden çıkan AN neredeyse anhidrit olmalıdır. Bunun gerçekleştirilmesi için kulenin en yüksek noktasında çamur bir bileşenli püskürtücü, delikli levha ya da delikli santrifüj aracılığıyla püskürtülür. Soğuk hava karşı akımlı olarak kuleden alınır(kristalleştirme ısını çekmek için). Damlacıklar prilleme kulesinde aşağı inerken yuvarlak granüllere dönüşerek katılır ve soğutulup elekten geçirildiği prilleme kulesi ayağında ortadan kaldırılır. Can üretilirken zemin doldurma malzemesi(kireç taşı ve/veya dolomit) çamur prillenmeden önce eklenir. Bazen prilleme kulesinden gelen priller besleme tamburunda(fattening drum) işleme ile artırılabilir.

NH₃ ve AN (ve CAN üretiminde dolgu malzemesi)prilleme kulesinin en üst kısmında tahliye edilen havanın içinde sürüklenebilir. Daha düşük erime sıcaklığı salınımı azaltabilir. Amonyak genellikle yağ temizleyicide absorpsiyon ile ortadan kaldırılır. Amonyum nitratın küçük partikülleri(minipriller) havayla oluşturulur ve basit malzemelerin kullanılmasıyla ortadan kaldırılabilir. AN dumanı, mikronaltı ve giderilmesi zor prillerin zemininden uzaklaştırılabilir.

9.2.5.2 Granülasyon

Prilleme tekniğinin aksine granülasyon için döner tavalardan ve tamburlardan, akışkan yatakların ve daha detaylı malzemelerin de dahil olduğu çeşitli ve karmaşık malzemeler gereklidir. Granülasyonun en büyük avantajı, çevresel olarak, artık basit özellikte olsa da arıtılacak hava mikrajı daha azdır ve böylece azaltma ekipmanları daha az masraflıdır. Granüle ürünlerden, prillerden daha büyük olan geniş aralıkta partikül boyutu üretilebilir. Bazı granülasyon işlemlerinde %8'e kadar su içerikli AN kullanılabilir ancak su işlem içerisinde ortadan kaldırılmalıdır. Gerekli sıcaklık düşük olduğundan dolayı toplam enerjinin daha iyi olması mümkündür.

AN/CAN tesislerinde kullanılan bazı granülatörler döner tavayı, tamburu, kantar altı silosunu, çamur karma makinesini ve akışkanlı yatakları kapsamaktadır. CAN'ın üretildiği durumlarda granülattörden önce AN'nin yoğunlaştırılmış sıcak çözelti olarak granülatöre eklenmesiyle dolgu da işleme eklenir. Granüllerin daha detaylı olarak kurutulmasına gerek yoktur. Granüller elekten geçirilir ve gereğinden büyük granüller parçalanır ve ince tozlarla birlikte granülatöre geri dönüştürülür. CAN ve CAN/NPK, granülasyondan önce dolguların AN çözeltileriyle karıştığı ya da granülatörün içinde karıştığı tamburları ve çamur karma makinelerini kapsar. Bu işlemde gelen granüllerin akışkanlı yatakta ya da döner kurutucuda kurutulması gerekmektedir. CAN kurutulurken gerekli itici gücü sağlamak adına granüller birikmiş yeterli ısıya sahip olduğundan granüllere ek ısı vermeye gerek yoktur. Bu işlem ototermal işlem olarak da bilinir. Granüller kurutma sonrasında elekten geçirilir.

9.2.6 Soğutma

Granülatörler, döner ya da akışkanlı yatak soğutucularının temizlenen havayla soğutulmasını gerektiren ürünler üretir. Kuru sistemde temizlenen hava, toz giderme işleminden sonra kurutucuda ikinci hava olarak yeniden kullanılabilir.

Hacimli akış ısı eşanjörü kullanılabilir. Plakalı ısı eşanjörünün geliştirilmesinde ürün, ısının soğutma kulesinden gelen suya gönderilmesiyle soğutulur. Bu işlem minimal atmosferik atıkların ortaya çıkmasına neden olur.

Bazı durumlarda, hacimli akış ısı eşanjörünün ikinci aşama olarak çalıştığı yerlerde, iki aşamalı soğutma uygulanabilir.[28, Comments on D2, 2004].

9.2.7 Koşullama

AN ve CAN, depolama sırasında kekleşebilir, bu yüzden AN ve CAN'ın koşullanması gerekmektedir. Kekklaşme önleyici maddeler ürünün bir parçası olmalıdır ya da kaplayıcı olarak uygulanmalıdır. Bu katkılar depolama sırasında toz oluşumunu ve nem absorpsiyonunu azaltabilir.

9.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

Ürün	Buhar	Elektrik	Soğutma suyu	Toplam	
	kg/ton üretim	kWh/ton üretim	m ³ /gün	GJ/ton üretim	
CAN	13	13.2	24500 ^x		AMI, Linz
	150 – 200	10 – 50			[148, EFMA, 2000] / [52, infoMil, 2001]
Katı AN		25 – 60			New AN facility [148, EFMA, 2000]
	0 – 50				[148, EFMA, 2000]
				0.7	Avrupa ortalaması[52, infoMil, 2001]
				0.09 – 0.22	Modern AN tesisleri [52, infoMil, 2001]
ANS	- 170 ^{xx}	5			[148, EFMA, 2000]
^x 10 °C JT, 2000 yılında 663000 ton CAN üretimi					
^{xx} Buhar ihracı					

Tablo 9.3: CAN/AN üretiminde enerji ve soğutma suyu tüketimi

Kirleticisi	mg/Nm ³	g/ton üretim	Açıklama	Kaynakça
Toz	14.5 – 14.8	17.4	Merkezi atık gaz temizleyici (atık gaz hacmi 92250 Nm ³ /saat)	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	5 – 6.5	13.5	Soğutucu tamburdan, siklon (atık gaz hacmi 107750 Nm ³ /saat)	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	5		Soğutucu tamburdan, siklonlar (atık gaz hacmi 91500 Nm ³ /saat)	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	5	20.5	Teknik dozda AN üreten prilleme kulesinden yaklaşık 100000 Nm ³ /saat, dolgulu kolonda temizleme, mum filtreyle arıtılan 10000 Nm ³ Salınım hacmi akışı	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	15		Yeni tesislerin prilleme kulesinden, çözünmeyen katı madde yoktur.	[148, EFMA, 2000]
	30		Yeni tesisler, prilleme dışındaki kaynaklar, çözünmeyen katı madde yoktur.	[148, EFMA, 2000]
	50		Yeni tesisler, çözünmeyen katı madde mevcut, CAN dahil	[148, EFMA, 2000]
	72	12	Yoğunlaştırma, yüksek verimliliğe sahip temizleyiciler	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	1	1	Granülasyon , döner tambur kurutucu 1, kumaş filtre	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	1	2	Granülasyon , döner tambur kurutucu 2, kumaş filtre	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	1	2	Granülasyon , döner tambur kurutucu 3, kumaş filtre	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	37	86	Akışkan yataklı soğutucu 1	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	44	99	Akışkan yataklı soğutucu 2	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	26	70	Akışkan yataklı soğutucu 3	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	25	17	Toz giderme sistemi granülasyonu	DSM Umuideen, [52, infoMil, 2001]
		400	Prilleme kulesinden ve soğutuculardan, CFCA azaltma	Terra, Billingham [28, Comments on D2, 2004]
		30	Prilleme kulesinden (“gelişmiş azaltma”)	Terra, Severnside [28, Comments on D2, 2004]

Kirletici	mg/Nm ³	g/ton ürün	Açıklama	Reference
NH ₃	2	4	Akışkan yataklı soğutucu 1	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	2	4	Akışkan yataklı soğutucu 2	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	2	4	Akışkan yataklı soğutucu 3	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	36	47	Döner tambur kurutucu 1, kumaş filtre	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	38	47	Döner tambur kurutucu 2, kumaş filtre	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	41	49	Döner tambur kurutucu 3, kumaş filtre	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	0	0	Yoğunlaştırma, yüksek verimliliğe sahip temizleyiciler	DSM Geleen infoMil, 2001] [52,
	1.30 – 5.07	1.6	Merkezi atık gaz temizleyici (atık gaz hacmi 92250 Nm ³ /saat)	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	2.75 – 3.65	6.7	Soğutma tamburundan, siklonlar (atık gaz hacmi 107750 Nm ³ /saat)	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	3.2 – 3.05		Soğutma tamburundan, siklonlar (atık gaz hacmi 91500 Nm ³ /saat)	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	4.25 – 6.55	13.7	Teknik dozda AN üreten prilleme kulelerinden, yaklaşık 100000 Nm ³ /saat, dolgu kolonda temizleme, mum filtrelerle arındırılan 10000 Nm ³ salınım hacmi akışı	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian
	10		Yeni tesislerin prilleme kulesinden, çözünmeyen katı madde yoktur	[148, EFMA, 2000]
	50		Yeni tesisler, prilleme dışındaki diğer kaynaklar, çözünmeyen katı madde yoktur	[148, EFMA, 2000]
	50		Yeni tesisler, çözünmeyen katı madde mevcut, CAN dahil	[148, EFMA, 2000]
F as HF	0.40 – 0.44	0.5	Merkezi atık gaz temizleyici (atık gaz hacmi 92250 Nm ³ /saat). CAN tesisi ODDA tesisinden elde edilen ham maddeleri kullanır.	AMI, Linz UBA, 2002] [9, Austrian

Tablo 9.4: CAN gübrelerinin üretiminden kaynaklanan ve havaya karışan salınımlar.

Parametre	atık su salınım seviyesi	
Atık su hacmi	6 m ³ /saat	0.24 m ³ /t N _x
Toplam N (NH ₃ -N + NO ₃ -N)	16 kg/d	0.026 kg/t N _x
^a günde 612 ton N üretim kapasitesine dayanan hesaplama (günlük 1800tonluk AN ve AN içindeki %34 oranında N içeriğinin üretim kapasitesine denk gelmektedir.)		

Tablo 9.5: AMI, Linz'de AN basınçlı nitrleştirme işleminden kaynaklanan atık su salınım seviyeleri
[9, Austrian UBA, 2002]

Tesis	Miktar (m ³ /saat)	Özel salınımlar (1)		
		N-salınımı	g/m ³	g/ton CAN
DSM Geleen (3)	37 (5)	Kj-N	8.4 – 11.7 (167)	2.5 – 3.4 (49)
		NO ₃ -as N	33.8 – 67.5 (225)	9.9 – 19.8 (66)
	10 (4)	Kj-N	1 – 1.4 (20)	0.08 – 0.11 (1.6)
		NO ₃ -as N	16.5 – 33 (110)	1.3 – 2.6 (8.8)
Kemira Rozenburg	20 (2)	Kj-N		
		NO ₃ -as N		
Parantez içindeki maddeler arıtma öncesi salınımlara aittir				
(1) Sürekli işlemlere dayanan hesaplamalar (± 8640 saat/yıl)				
(2) Soğutma suyu dahil				
(3) WWTP'ye boşaltım				
(4) Soğutma suyu sisteminden boşaltılan atık su				
(5) Proses kondensatörü+ temizleyici su				

Tablo 9.6: AN-bazlı gübrelerin üretiminde DSM Geleen and Kemira Rozenburg sularının salınımı
[52, infoMil, 2001]

9.4 BAT'ın belirlenmesine yönelik teknikler

- ☐ Ürün soğutma için, bkz. Bölüm 7.4.5
- ☐ Ilık havanın geri dönüştürülmesi için bkz. Bölüm 7.4.6
- ☐ Granülasyon geri dönüşümü için, bkz. Bölüm 7.4.7.

9.4.1 Nötrleştirme bölümünün optimizasyonu

Tanım

Nötrleştirme bölümünün sistemin çevresel performansı üzerinde büyük bir etkisi bulunmaktadır. Çeşitli nötrleştirme işlemleri kullanılmaktadır ve çeşitli parametreler nötrleştirme bölümünün çevresel performansını etkileyebilir. Tablo 9.7'de genel bilgiler mevcuttur.

Parametre	Tanım
Ön ısıtma	AN olulumu ekzotermik bir reaksiyondur. Üretilen ısı HNO_3 yi ısıtmak ya da ANS'yi buharlaştırmak için kullanılır.
pH kontrolü	İki aşamalı nötrleştirici birinci aşamada düşük pH seviyesinde çalışır ve ikinci aşamada nötr pH ile çalışır. pH değerindeki bu değişikliğe bağlı olarak buharın büyük bir kısmı birinci aşamada üretilirken NH_3 salınımları ikinci aşamada ortaya çıkar. İki aşamalı nötrleştirici tek aşamalı nötrleştirici ile kıyaslandığında NH_3 salınımlarının tümünü azaltır ancak bu biraz daha maliyetlidir.
Su içeriği	AN ayrıştırma işlemi yüksek su içeriğinde daha yavaş gerçekleşir.
Sıcaklık	Yüksek sıcaklıklar AN'nin ayrışmasına neden olur. Nötrleştiricideki sıcaklık ne kadar yüksek olursa pH ve kirlilik seviyesini kontrol etmek o kadar önemli olur.
Basınç	Artan basınçta nötrleştirme işlemi buhar sıcaklığını ve çözeltideki AN konsantrasyonunu artırır. Nötrleştiriciye basınç vermek için enerji gerekse de artan basınçlı modern işlemlerinin birçoğu enerji üretim kaynağıdır (ürün sonlandırma kısmı hariç) atmosferik basınçla çalışan eski tesislerin büyük bir kısmı, buhar ihraç etmek zorundadır. Atmosferik nötrleştiriciler nispeten daha düşük maliyetli ve işletilmesi daha kolaydır bu yüzden yan ürünlerden ya da diğer maliyeti düşük ürünlerden yeterli buhar elde edildiği durumlarda atmosferik nötrleştiriciler tercih edilir. Basınç üretmek fiziksel patlamalara neden olduğu için her durumda basıncı kaldırmak önemlidir.
Kirlilik	AN ayrıştırmada birçok madde katalitik etkiye sahiptir. Kirleticilerin hepsi potansiyel olarak tehlikelidir ancak özel organik maddeler (%100 AN ile kıyaslandığında <100 ppm total karbon) klorür (<300 ppm), ağır metaller (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr <50 ppm) ve nitrit (<200 ppm) kullanılmamalıdır. Organik maddeler, klorür, ağır metaller ve nitrit tehlikeli karışımlara neden olabilir. Bazı üreticiler bu sebepten ötürü elekleri nötrleştirici için geri dönüştürmemektedir. Eleklerin muhtemel olarak organik kekleşme önleyici katkıları tarafından kirlenmesi durumunda geri dönüştürme işlemi tavsiye edilmemektedir.

Tablo 9.7: Nötrleştirme bölümünün çevresel performansını etkileyen parametreler [52, infoMil, 2001]. Burada belirtilen tüm koşullar tesise özgüdür. Gerçek değerler tesisten tesise değişebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ NH_3 ve AN'in buhar içinde konsantrasyonunun azaltılması
- ☐ Artan basınç altında nötrleştirme yüksek sıcaklıkta buhar ve yüksek yoğunlukta AN üretecektir.

Çapraz medya etkileri

Artan basınç kullanan işlemlerde NH_3 sıkıştırma için enerji gerekebilir.

İşletimsek veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Yukarıda belirtilen durum, yalnızca çevresel etkileri ve tehlikeli koşulların oluşmasını engellemek içindir ancak yüksek kalitede ürün ve daha etkili işlemler gerçekleştirmek için de bu durum göz önünde bulundurulur. Bu parametreler arasındaki denge oldukça hassastır. Bu parametrelerin, mevcut tesisin teknik özelliklerine uygun olarak optimize edileceği de unutulmamalıdır. Çevresel performansı artırmak için basınç altında çalışan ya da ikiden fazla aşamada faaliyet gösteren nitrleştiriciler teknik olarak yenileme için uygundur ancak ekonomik olarak uygun değildir.

Finansman

Nitrleştirme bölümünün optimizasyonu yalnızca çevresel açıdan değil, işlemin geliştirilmesi açısından da önemlidir. İki aşamalı nitrleştiriciler gibi yüksek yatırım gerektiren kısımlar, yapılan masfafları zamanla telafi ederler. Tek aşamalı nitrleştiriciler ise daha ucuz ve daha basittir.

Uygulama için itici güç

Dünya çapındaki tüm tesislerin, tesisin teknik sınırlamaları dahilinde optimum düzede çalışması beklenmektedir. Temelde düşük pH ve/veya yüksek basınçta çalışan nitrleştiricilerin kullanılmasıyla daha iyi performans elde edilir.

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001], AMI, Linz

DSM Agro IJmuiden (Hollanda) çift aşamalı nitrleştirici kullanır. İlk aşama asit ortamında 2 bar basınçla gerçekleşir. Çözeltilerin nitrleştirildiği ikinci aşamaya gönderilmeden önce AN çözeltisinin basıncı alınır. [10, InfoMil, 2001]

Şu anda kapalı olan Kemira Agro Rozenburg (Hollanda) tesisi iki aşamalı nitrleştirici kullanmıştır. Nitrleştirilmenin ilk aşaması amonyak kayıplarını önlemek amacıyla 2 pH oranında gerçekleşmiştir. İkinci aşamada çözelti pH 6 ya göre nitrleştirilir.

Lovochemie (Çek cumhuriyeti) 3.5 bar basınçta ayarlanmış tek aşamalı nitrleştirici kullanır ve ortaya çıkan AN 168 – 171 °C sıcaklıkta %72-75 oranında konsantrasyona sahiptir

9.4.2 Proses suyunun soğutulması için artık ısının geri dönüştürülmesi

Tanım

Düşük sıcaklıkta (125 – 130 °C) kirlenmiş büyük hacimli buharlar AN'nin üretimi sırasında ortaya çıkar. Bu buharın bir kısmı havaya salınır.

Ancak LiBr/H₂O absorpsiyon soğutucu kullanarak düşük sıcaklıkta artık ısı suyu soğutmak amacıyla değerlendirilir. Örnek tesite ürün soğutma amacıyla soğutulmuş su havayı soğutma için kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Enerji tüketiminin azalması

Çapraz medya etkileri

Pompalar için enerji tüketimi

İşletimsel veri

- | | |
|--|---------------|
| ☐ Isı kaynağı: | proses buharı |
| ☐ proses buharı basıncı: | 180 kPa |
| ☐ proses buharı akışı: | 2.77 kg/kWh |
| ☐ yoğunlaştırıcı, geçiş sayısı: | 1 |
| ☐ soğutucu güç: | 2019.05 kW |
| ☐ enerji tüketimi: | |
| o sistem pompaları: | |
| o soğutulmuş su pompası: | 11.19 kW |
| o kondensatör pompası: | 88 kW |
| o soğutma suyu pompası: | 14 kW |
| | 57 kW. |

Uygulanabilirlik

Absorpsiyon soğutma işlemler, sanayide yaygın bir biçimde kullanılır. Gübre sanayinde ise düşük basınçta NH₃ kullanıcısı bulunmadığı için ilginç bir durum içerisinde. Konvansiyonel amonyak sıkıştırma soğutma işleminden daha karlıdır.

Finansman

Yatırım: yaklaşık 900000Euro.

Uygulama için itici güç

Tesis modernizasyonu ve maliyet

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001, 152, Galindo and Cortón, 1998]

Cartagena' daki Fertiberia S.A. (İspanya) günde 900tan varan kapasiteyle AN/CAN ve NPK gübrelerinin üretiminde iki granülasyon ünitesiyle faaliyet göstermiştir. Bu tesis 2003 yılında kapatılmıştır ancak üniteler 1969'dan beri faaliyetine devam etmektedir. Üretim, nitrleştirme tesisi tarafından sağlanan AN sıvısını temel almaktadır. Tesis, ikinci nitrik asit tesisinin inşa edildiği 1975 yılında yenilenmiştir. Fabrikanın asıl olarak AN sıvısının yoğunlaştırılması, enerji tüketimi, kirlilik, kalite ve üretim kapasitesi ile ilgili sorunları vardı, bu sorunların üstesinden gelebilmek için AN tesisi içerisinde absorpsiyon soğutma sistemi kurulmasına karar verildi.

9.4.3 Enerji durumu ve buhar ihracı

Tanım

AN oluşumu büyük ölçüde ekzotermiktir. Üretilen ısı, genellikle nitrik asidi önceden ısıtmak ya da elde edilen AN çözeltisini yoğunlaştırmak için kullanılan buharın üretilmesi amacıyla kullanılır. Kullanılan HNO_3 konsantrasyonu oldukça önemlidir çünkü ortadan kaldırılması gereken suyun miktarını etkiler. Ürün sonlandırma enerji gerektirir ancak ılık ANS tarafından sonlandırma bölümüne getirilen enerji miktarı sebebiyle kurutma için ek enerji gerekmez ya da çok düşük oranda enerji gerekebilir. (bkz. Bölüm 9.4.5).

AN üretimi için Avrupa'daki ortalama enerji tüketimi 0.7 GJ/tondur, modern tesislerde ise yalnızca 0.09 – 0.22 GJ/ton AN'dir. Ham maddelerin (dolomit gibi) öğütülmesi işleminde enerjiye gereksinim duyulduğundan ötürü CAN üretim tesislerinde enerji tüketimi biraz daha fazladır. Bu işlem, 150 – 200 kg buhar/ton CAN ve 10 – 50 kWh/ton CAN gerektirmektedir. (yaklaşık 36 – 180 MJ/ton CAN) [52, infoMil, 2001].

ANS'yi buharlaştırmak için buhar gereklidir fakat gerekli olacak miktar HNO_3 konsantrasyonuna ve ürün konsantrasyon gereksinimlerine bağlıdır. Bazı tesislerde evaporasyon işleminde nötrleştiricilerden alınan buhar kullanılabilir ancak bu yöntem mevcut tesisin yenilenmesi açısından çok mantıklı bir yöntem değildir. Bazı tesislerde ise sıvı amonyağı buharlaştırmak için enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu enerji normalde (nötrleştirilen elde edilen buharın kullanılması) işlemden elde edilir. Buhar ihtiyacı sıfırdan 50kg/ton üretime arasında değişmektedir. Eğer tesisi ANS ürettiyorsa 170kg/ton AN oranında buhar ihraç edilmelidir. Bazı tesisler sıcak su da ihraç edebilir. Basınçlı nötrleştirme uygulanarak, evaporasyon ile ek enerjiye kalmadan %95 oranında AN ile ANS üretmek mümkündür. CAN üreten tesisler 10 – 50 kWh/ton üretim için elektrik gücünün yanı sıra 150 – 200 kg buhara ihtiyaç duyar. [148, EFMA, 2000]. Tablo 9.8'de yeni tesisler için tahmin edilen tüketim seviyeleri kıyaslamalarına yer verilmiştir.

	Vakumlu nötrleştirme	Basınçlı nötrleştirme	
		2 bar seviyesinde, Doğrudan ısı geri kazanımı	4 bar seviyesinde, temiz Buhar üretimi
Buhar ithali, kg/ton AN	130 (10 bar)	10	52 (10 bar)
Buhar ihracı, kg/ton AN	Yok	None	240 (5 bar)
Soğutma suyu, m ³ /ton AN	31.0	22.5	3.8
Elektrik, kWh/ton AN	2.0	3.8	4.8
Amonyak, kg/ton AN	213	213	213
Nitrik asit, kg/ton AN	789	789	789
Resimler: % 60 w/w HNO_3 ve % 96 w/w AN üretimi, soğutma suyu jT 10 °C			

Tablo 9.8: Yeni tesisler için tahmin edilen tüketim kıyaslaması [101, Uhde, 2003]

Elde edilen çevresel faydalar

Tesiste yalnızca ANS üretiliyorsa, 170 kg/ton (AN)a kadar buhar ihraç edilebilir. Bazı tesisler sıcak su ihraç edebilir. Basınçlı nötrleştirme işleminin gerçekleştirilmesiyle ek enerjiye gerek kalmadan yaklaşık %95 AN ile ANS üretimi gerçekleştirilebilir.

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 52, infoMil, 2001, 101, Uhde, 2003, 148, EFMA, 2000]

9.4.4 Buhar arındırma ve kondensatörlerin arıtılması/geri dönüştürülmesi

Tanım

İşlem ne olursa olsun, HNO_3 ile bir miktar su besleme maddesi olarak kullanılır ve bu maddenin çok küçük bir kısmı ANS olarak sonuçlanır. İşlemden ya da evaporasyon bölümünden proses buharı olarak ayrılması gereken ya da önemli bir miktar bulunmaktadır. İşlem koşullarına ve proses buharının arıtılmasına bağlı olarak geriye kalan kondensatör çeşitli miktarda AN, HNO_3 ve NH_3 ile kirlenebilir.

Tablo 9.9’da kombine bir şekilde buhar arındırma ve kondensatör arıtma işlemine yönelik örnekler bulunmaktadır. [148, EFMA, 2000]’ye göre, aşağıda yer alan çeşitli tekniklerin uygulanmasıyla kirlenen kondensatörler arındırılabilir ya da yeniden kullanılabilir:

- ☐ Gerekli görüldüğü takdirde iyonize amonyağı bileşimden bağımsız bırakmak için alkali eklenilerek buhar ya da hava ile sıyırma
- ☐ Ter ozmoz gibi membran ayırma teknikleri

Diğer bir seçenek ise iyon değişimidir fakat organik malzemelerin kullanımına ilişkin emniyet riski bulunmaktadır, bu durum göz önünde bulundurulmalıdır. Organik reçinelerin amonyum nitrat işlemi için geri dönüştürülmeleri değişimli reçinelerin nitratlanması önlenmelidir.

Nötrleştiriciden ayrılan buhardan kaynaklanan kondensatörlerin tahliye edilmesi için uygulanabilecek bazı seçenekler aşağıda yer almaktadır[148, EFMA, 2000]:

- ☐ Biyolojik arıtma (tesiste ya da belediye atık suyu ile ortak arıtma)
- ☐ Absorpsiyon suyu olarak kullanım için nitrik asit tesisine gönderme(mevcut kalite üretim için yeterliyse)
- ☐ Gübre çözeltilisi üretim tesisleri gibi diğer kullanıcılara transfer etme
- ☐ Arındırma sonrası ocak besleme suyu olarak
- ☐ AN/CAN prilleme ya da granülasyona ait temizleme bölümü .

Girdi	Nötrleştirici için proses buharı
Venturi temizleyici	ANS to NH_3 nötrleştirme için ANS ile asitli yıkama
Siklonik kolon	
Mum filtreler	Geriye kalan AN damlacıklarının giderilmesi
Evaporatör	Kabukta ve boruda proses buharının bir kısmı “temiz” buhar ve konsantre kondensatör üretmek için kullanılır(kabuktaki tüplerin ısıtılması ve evaporasyon ile)
Kondensatör	“temiz” buharın yoğunlaştırılması
Çıktı	ANS tesisinde, HNO_3 tesisi absorpsiyon kulesine ya da başka bir kısma temizleyici sıvı olarak geri dönüştürülmek için konsantre kondensatör, <50 mg/l AN içeriği ile “temiz” kondensatör

Tablo 9.9: Proses buharı arındırma ve kondansatör arıtma için örnek [140, Peudpièce, 2006]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Suya salınımının azaltılması
- ☐ N bileşenlerin üretim için geri dönüştürülmesi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 148, EFMA, 2000], [140, Peudpièce, 2006]

Grande Paroisse,
Mazingarbe:

bkz Tablo 9.9

DSM Geleen:

“kirli” buhar venturi temizleyici ve mum filtre aracılığıyla temizlenir ve amonyağı 90 °C’ye kadar ısıtmak ve buharlaştırmak için kullanılır. Kullanılan buhar yoğunlaştırılır (saatte 25 m³/) : % 20 – 25’i temizleyici su olarak geri dönüştürülür geri kalanı ise tesisteki atık su arıtma bölümüne gönderilir.

DSM IJmuiden:

“kirli” 2 barlık buhar, amonyağı buharlaştırma ve ısıtmak için ve nitrik asidi ısıtmak ve 1.5 bar seviyesinde temiz buhar üretmek için kullanılır. Kirli buharın geri kalan kısmı yoğunlaştırılır ve kısmen kullanılır, geri kalanı ise zemin suyuna salınır. Konsantrasyon bölümünde gelen su buharı yoğunlaştırılır ve devir daim eden kükürtlü AN çözeltisi ile yıkanarak temizlenir ve zemin suyuna salınır.

Kemira
Rozenburg:

“kirli” buhar yoğunlaştırılır ve evaporasyon bölümünden kondensatör ile toplanır. Bu suyun yarısı absorpsiyon suyu olarak nitrik asit tesisinde yeniden kullanılırken, %3’ü ise UAN tesisinde damıtma suyu olarak yeniden kullanılır. Geriye kalan kısmı ise zemin suyuna salınır.

Yara Sluiskil:

“kirli” buhar yoğunlaştırılır ve teknedeki kapalı atık su sistemi aracılığıyla toplanır. Tekneden gelen sular temizleyici su olarak yeniden kullanılır çünkü üre ve ya nitrik asit tesisindeki proses suyu yeniden kullanılmadan önce minerali alınır.

AB AICHEMA

Şirket, proses kondensatörlerinin arıtılması için iyon değiştirme işlemini uygular. Yeniden üretilen ve 180 g/litre AN ve 70 g/l ye kadar HNO₃ içeren maddeler HNO₃ tesisinde kullanılır.

9.4.5 Ototermal granülasyon

Tanım

Akışkanlı yata soğutuculardan gelen artık gazlar kurutma tamburunda ürünün kurutulması için kullanılabilir. Bu yöntem enerji tasarrufu sağlar ve tesiste neredeyse tüm CAN dozlarının ototermal olarak işletilmesini sağlar.

Bkz. Bölüm 7.4.6.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Önemli ölçüde enerji tasarrufu
- ☐ artık gaz akışının yaklaşık %50 oranında azaltılması

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

CAN üretimi için genel olarak uygulanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır, ancak maliyet kazancı hesaplanabilir.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[147, Uhde, 2006, 148, EFMA, 2000]

9.4.6 Artık gaz arıtma

Tanım

Tablo 9.10'da örnek tesislerde artık gaz arıtmaya ilişkin örneklere yer verilmiştir.

Kaynak	Arıtma	Kaynakça
Prilleme kulesi	Yaş temizleyici, geri dönüştürülen akımlar için Dolgulu kolon, açığa çıkan hacim akışı için sulanmış Mum filtreler	a
Nötrleştirme/evaporasyondan çıkan Yoğunlaştırılmayan artık gazlar	Buhar arındırma, merkezi temizleyici	a
Evaporasyon	Yüksek verimlilik sağlayan temizleyici	b
Granülasyon, kurutma	Siklonlar , merkezi temizleyici	a
Granülasyon	Kumaş filtreler	c
Kurutma	Kumaş filtreler	b
Soğutma tamburu	Siklonlar	a
Dolgu malzemesi öğütme	Kumaş filtreler, siklonlar	b, c, d, f
Prilleme kulesi + buharlaştırılmış atık	Sulanmış mum filtreler	e
Akışkan yataklı soğutucu	Siklonlar	e
	Temizleyiciler	f
a) AMI, Linz b) DSM, Geleen c) DSM, IJmuiden d) Kemira, Rozenburg e) Terra, Severnside f) Yara, Sluiskil		

Tablo 9.10: Örnek tesislerde artık gaz arıtmaya genel bir bakış [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Havaya salınımların azaltılması

Kumaş filtrelerle, <10 mg/Nm³ toz seviyelerine ulaşılabilir.

Çapraz medya etkileri

Temizleyici sıvılar geri dönüştürülürse herhangi bir etkinin ortaya çıkması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Sulanmış mum filtreler çözünmeyen madde içeren sona erdirmeye işlemleri için uygun değildir. Özellikle CAN üretiminden gelen temizleyici çözeltilerin geri dönüştürülmesi üretim kalitesini etkileyebilir.

Boşluklar ve temel yapı sınırlamaları AN prilleme kulesinin en üst kısmında yeterli kapasiteye sahip temizleme sisteminin kurulmasını engeller. Zemin seviyesindeki temizleyici ise oldukça masraflıdır.

Finansman

Geri kazanım/azaltma sistemleri için ek masraflar

Uygulama için itici güç

Havaya salınımların azaltılması

Kaynakça ve örnek tesisler

AMI, Linz

DSM, Geleen

DSM, IJmuiden

9.5 AN/CAN için BAT

BAT, Bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygular

Depolama için BAT, [5, European Commission, 2005]'de yer alan BAT'ın uygulanmasını amaçlar.

BAT, aşağıda yer alan tekniklerinin birini ya da biden fazlasının uygulanmasıyla nötrleştirme/evaporasyon aşamalarının optimize edilmesini amaçlar:

- ☐ HNO₃ nin önceden ısıtılması ve/veya buharlaştırma için rekasyon ısısının kullanılması (bkz. Bölüm 9.4.1)
- ☐ Artırılmış basıçta nötrleştirilme işleminin gerçekleştirilmesi ve buhar ihracı (bkz. Bölüm 9.4.1)
- ☐ üretilen buharın ANS'den gelen suyun buharlaştırılması için kullanılması (bkz. Bölüm 9.4.3)
- ☐ proses suyunu soğutmak için artık ısının geri kazanılması (bkz. Bölüm 9.4.2)
- ☐ üretilen buharın, proses kondensatörlerinin arıtılması için kullanılması
- ☐ ek su evaporasyonu için reaksiyon ısısının kullanılması

BAT, pH, akış ve sıcaklık seviyeleri etkin ve güvenilir bir şekilde kontrol eder.

BAT, aşağıda yer alan tekniklerden bir ve ya daha fazlasının kullanılmasıyla sona erdirme bölümünün çevresel performansını artırmayı amaçlar:

- ☐ Plakalı ürün soğutucunun kullanılması (bkz. Bölüm 7.4.5)
- ☐ Ilık havanın geri dönüştürülmesi (bkz. 7.4.6 and 9.4.5)
- ☐ Uygun boyutta eleklerin, öğütücülerin, döner değirmenlerin ya da zincirli değirmenlerin seçilmesi (bkz. Bölüm 7.4.7)
- ☐ Granülasyon geri dönüştürme işlemleri için kantar altı silosu (bkz. Bölüm 7.4.7)
- ☐ Ürün boyutu dağılımı tedbirleri ve kontrol (bkz. Bölüm 7.4.7).

BAT, kumaş filtrelere kullanılmasıyla dolomit öğütücülerden çıkan salınımları <10 mg/Nm³ e kadar düşürmeyi amaçlar.

Yetersiz veri sebebiyle nötrleştirme, evaporasyon, granülasyon, prilleme, kurutma, soğutma ve şartlama işlemlerinden çıkan ve havaya karışan salınımlar hakkında herhangi bir sonuç elde edilememiştir.

BAT, proses suyunu tesis içi ve tesisi dışı bölümlerde geri dönüştürmeyi, etkin bir verimlilik sağlamak amacıyla diğer teknikleri kullanarak biyolojik arıtma tesisinde geriye kalan atık suyu arıtmayı hedefler.

10 SÜPERFOSFATLAR

10.1 Genel Bilgi

Süperfosfatlar, örn. Tek süperfosfatlar(SSP) ve tripl süperfosfat(TSP) dünya çapında fosfat gübre üretiminin dörtte birine denk gelir. Süperfosfatlar fosfor oranlarıyla P_2O_5 olarak ifade edilir ve doğrudan gübre olarak kullanılırlar(pazarlanabilir ürünler) ancak bunun yanı sıra çoklu besleyici gübreler için besleme stoğu olarak da değerlendirilirler. Tablo 10.1’de süperfosfatlar hakkında genel bilgilere yer verilmiştir. SSP ve TSPP; PK ve NPK gübresi aşağı akış yönünde üretimi için kullanılırlar.

	İçerik %		Dünya üzerinde tüketim 1999/2000	Ham maddeler
	P_2O_5	$CaSO_4$	Mton P_2O_5	Fosfat kaya
Normal SSP	16 x – 24	50 – 38	6.1	H_2SO_4
Konsantre SSP	25 – 37	37 – 15		H_2SO_4 ve H_3PO_4
TSP	38 x – 48	15 – 5	2.2	H_3PO_4
^x 2003/2003 sayılı Avrupa Komisyonu Direktifi’ne göre , SSP içerisinde (suda %93 oranında çözünebilen) nötr amonyum sitrat içerisinde çözünebilen en az %16 oranında P_2O_5 bulunmalıdır. TSP, suda %85 oranında çözünen nötr amonyak sitrat içerisinde (çözünebilen)en az %38 oranında P_2O bulunmalıdır.				

Tablo 10.1: Süperfosfatlara genel bakış [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

		2006 yılında Kton P_2O_5 kapasitesi
Avusturya	Donauchemie (Roullier Group)	16
Belçika	Ste Chimique Prayon Ruppel ^x	60
	Rosier SA	27
Fransa	Roullier Group ^x	101
Almanya	Amfert	54
Macaristan	Tiszamenti Vegyimuek	211
İtalya	Roullier Group	41
	Puccioni	15
Hollanda	Amfert ^x	110
	Zuid Chemie ^x	40
Polonya	Zakłady Chemiczne Siarkopol	110
	Zakłady Chemiczne Lubon	100
	Fabryka Nawozow Fosforowych Ubozcz	50
	Szczecińskie Zakłady Nawozow Fosforowych	80
Portekiz	Adubos	56
Romanya	SA Continatul de Ingrasaminte	15
İspanya	Asturiana de Fertilizantes	90
	Roullier Group	23
	Mirat	9
^x ayrıca TSP üreticileri		

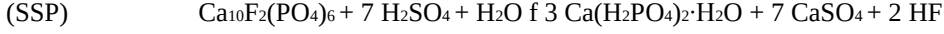
Tablo 10.2: Temmuz 2006 itibariyle Avrupa süperfosfat tesislerine genel bakış [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

10.2 Uygulanan işlemler ve teknikler

10.2.1 Genel bakış

Genel bilgi için, bkz. Resim 10.1.

SSP ve TSP burada görüldüğü gibi üretilir: fosfat kaya çok ince olarak öğütülür ve asitle karıştırılır: (SSP: % 65 – 75 H₂SO₄; TSP: %50 – 55 P₂O₅ içerikli H₃PO₄ aşağıdaki reaksiyonlar sonucunda meydana gelir:



SSP işleminde, H₃PO₄ yalnızca aracı olarak meydana gelir. Reaksiyonlar çok hızlıdır (%96'dan fazla randıman alınır.) ancak geriye kalan bağımsız asit aşırı fosfat kaya ile tepkimeye girdiğinden tepkime birkaç gün sürebilir. SSP işleminde fosforik asit üreten benzer bir tepkimenin aksine kalsiyum sülfat(CaSO₄).

Zemin fosfat kaya ve asit, reaksiyon haznesinde karıştırılır. Reaktörde tepkime başlar ve bu tepkime ekzotermiktir. Tepkime sırasında sıcaklık 90 – 100 °C'ye kadar ulaşır. Yavaş hareket eden taşıyıcı bant("den" olarak bilinir) üzerine ya da tutma haznesine besleyici madde olarak çamur ilave edilir ve 10-40 dakika arasında bekletilir. Süperfosfat parçalanır ve ardından 1-6 hafta arasında "kürleme işlemi" için depoya(yığın) ya da granülasyon hattına(doğrudan granülasyon) besleyici madde olarak gönderilir ya da depolama tesisinde herhangi bir işlemden geçmeden satılır.

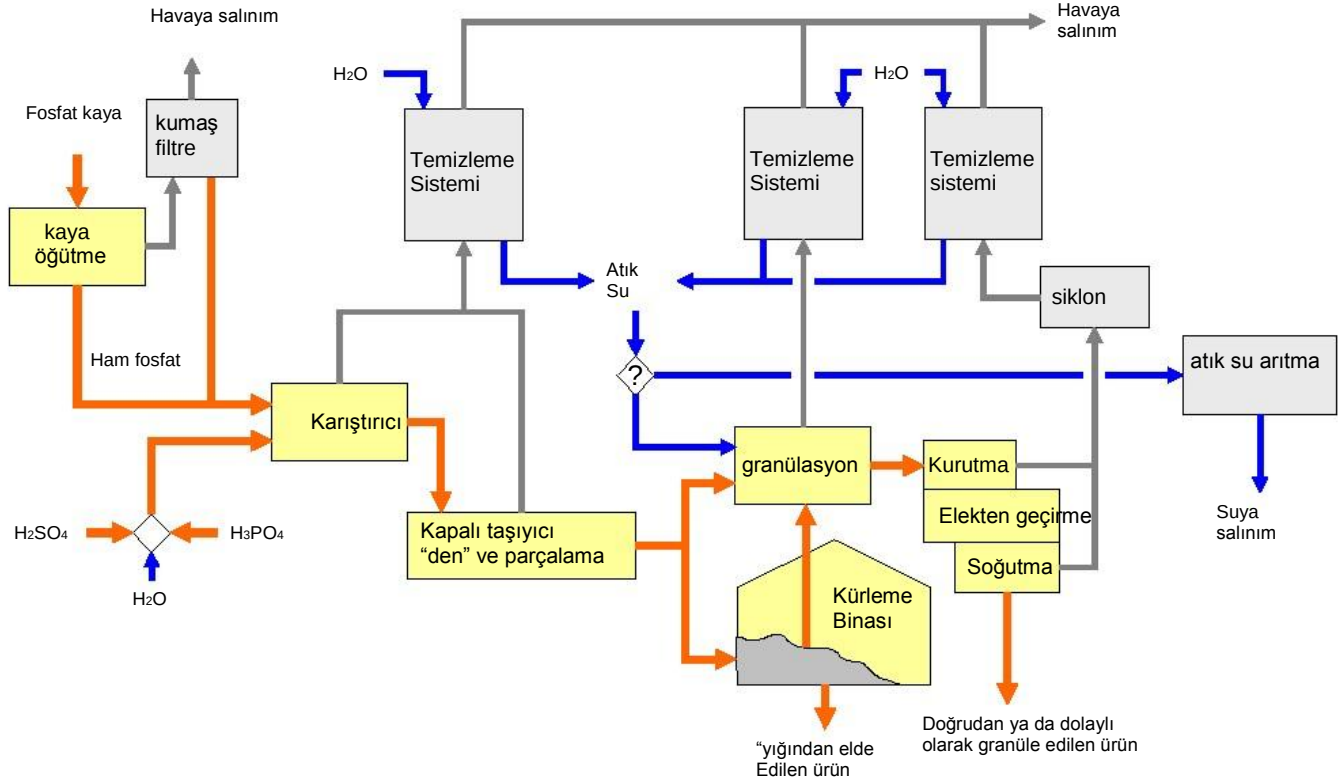
SSP ya da TSP'nin yanı sıra, kısmi olarak asitleştirilen fosfat kaya(PAPR) da üretilebilir. PAPR, süperfosfat ve fosfat kaya karışımıdır. Fosfat kayaya düşük oranlarda H₂SO₄ ve H₃PO₄ eklenmesiyle çalışan sistemin bulunduğu SSP ya da TSP tesislerinde de üretim gerçekleştirilebilir.

Depolanan yığından arıtılmış süperfosfat öğütülür ve granüle edilir. Granülasyona katkı sağlamak amacıyla su ve ya asit eklenebilir. Doğrudan granülasyonun, kürleme için depolama(yığın)sonrasındaki granülasyonla kıyaslandığında daha avantajlı olduğu görülmüştür. Üretim masrafları genellikle düşüktür, granüller daha yoğun ve daha dayanıklıdır [52, infoMil, 2001]. Doğrudan granülasyonun dezavantajları ise reaktif fosfat kaya kullanımına ihtiyaç duyulması ve tamamlanmayan reaksiyonlar sebebiyle çözünebilir P₂O₅ miktarındaki kayıplardır.

Fosfat kaya az miktarda organik bileşenler içerebilir. Asitle tepkime sırasında bu organik bileşenler açığa çıkar. Merkaptanlar gibi bileşenler rahatsız edici kokulara neden olabilir. Fosfat kaya seçimi için bkz. Bölüm 5.4.9.

10.2.2 Ham maddeler

Aluminyum(Al₂O₃ olarak) ve demir(Fe₂O₃ olarak) miktarı ve fosfat kayada bulunan magnezyum bileşenleri, SSP ve TSP üretiminde önemli bir faktördür. Bu elementlerin bulunması fosfatın suda çözünürlüğünü azaltır. Süperfosfat üretiminde kullanılan H₂SO₄ kaynağı işlenmemiş asit ve harcanmış kaliteli asittir. İşlenmemiş asit, sülfürün yakılmasından elde edilen (sulphur-H₂SO₄) SO₂ den ya da piritten(pirit asit) üretilir ya da sülfid cevherlerini(ölümcül asit) işlemden geçiren demirsiz metal karıştırıcılarından elde edilen asit(yan ürün)ten üretilir. Harcanan asitler, çok miktarda H₂SO₄ kullanan çeşitli sanayi ünitelerinde(demirsiz metal karıştırıcı) geri dönüştürülür. Fosfat kaya ve sülfirik asit hakkında daha detaylı bilgi için bkz. Bölüm5.2.2.1.1 ve 5.2.2.1.2.



Resim 10.1: Artık gaz azaltma sistemine yönelik bir örnek ve süperfosfat üretimi ile ilgili genel bilgi
 Resim [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 53, German UBA, 2002]'den alınmıştır.

10.3 Mevcut salınım ve tüketim seviyeleri

Tablo 10.3'de süperfosfat üretimi için salınım seviyelerine yer verilmiştir. Doğrudan ve dolaylı TSP granülasyonu için bkz. Tablo 10.4. Tablo 10.5'te havaya salınımlar hakkında bilgiler yer alırken Tablo 10.6'da ise su salınım seviyeleri hakkında bilgiler mevcuttur.

		Ton başı üretim		
Enerji	öğütme		Fosfat kayanın çeşidine bağlı olarak: ton başı fosfat kaya yaklaşık 15 – 18 kWh	Austrian UBA, 2002]
	temizleme		Üç aşamalı temizleme: Venturi temizleyicilerdeki yüksek basınç düşüşüne bağlı olarak 20 kWh/ton	
Su		1.2 m ³	Temizleme için 0.8 m ³ H ₂ O/ton ürün	
Enerji	(toz ürün) SSP 18 % P ₂ O ₅)	19 kWh		[53, German UBA, 2002]
Su		0.1 m ³	Temizleyici sıvılarının büyük bir kısmı işleme geri dönüştürülür.	
Buhar/fuel			Buhar ve yakıt tüketimi yok.	
Enerji		34 kWh		
Su	Granülasyon (SSP 18 % P ₂ O ₅)	2.0 m ³		
Buhar		55 kg		
Yakıt		0.75 GJ	Hava ısıtma için	
Enerji	Doğrudan granüle edilen SSP	1.4 GJ	Toz üretimi için 0.4 GJ, granülasyon için 1.0 GJ	[52, infoMil, 2001]
Enerji	Toz SSP	19 kWh		
Enerji	Doğrudan granüle edilen TSP	2.0 GJ	Toz üretim için 0.3 GJ, granülasyon için 1.0, evaporasyon için 0.7	

Tablo 10.3: Süperfosfat üretimi için tüketim seviyeleri

Girdi	Dolaylı granülasyon	Doğrudan granülasyon
H ₃ PO ₄	52 % P ₂ O ₅	> 50 % P ₂ O ₅
	Ton başı granüle edilen TSP	
Geri dönüşüm oranı		1.0 – 1.25
Kürlenmiş TSP	1.02 tonnes	-
Buhar	75 kg	50 – 60 kg
Soğutma suyu	250 kg	250 kg
Su tüketimi		60 – 65 kg
Yakıt	0.67 GJ	
Elektrik gücü	29 kWh	36 kWh
İşgücü	0.3 çalışma saati	0.25 çalışma saati

Tablo 10.4: Doğrudan ve dolaylı olarak TSP granülasyonu için gerekli bazı girdilerin kıyaslanması
 Tablo [52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]'den alınmıştır.

		mg/Nm³	kg/saat		
Toz	AMFERT, kaya öğütme, farklı öğütücüler	<7 – 8	<0.05	Siklonlar, kumaş filtreler	[52, infoMil, 2001]
		<9.3	<0.05	Siklonlar, kumaş filtreler	
	AMFERT, üretim bölümü değirmeni, toz giderme	<10	<0.05	Kumaş filtreler	
	AMFERT, granülasyon tamburu, kurutucu tambur	16.8		Siklonlar, temizleyici	
	Zuid-Chemie, kaya öğütme, farklı öğütücüler, Hacim akışı 1x 3600 ve 2 x 4900 Nm³/saat	2.5 – 3.8	0.04	Siklonlar/seramik filtreler	
		2.5 – 3.8	0.04	Siklonlar/seramik filtreler	
		2.5 – 3.8	0.05	Siklonlar/seramik filtreler	
Toz	Donauchemie, kaya öğütme	4.2		kumaşfiltreler	
Toz	Donauchemie (“den”, parçalayıcı, ve Kapalı taşıyıcı kuşak)	46		Üç adet temizleyici(sırayla), 25000 Nm³/saat, HF için giderme verimliliği >% 99	[9, Austrian UBA, 2002]
HF(flourid)		4.9			
HF(fluorid)	AMFERT, çeşitli kaynaklar	0.2 x – 5		Temizleyici, siklonlar, temizleyici	[52, infoMil, 2001]
	Zuid-Chemie	<5		Temizleyici	
HF(fluorid)	Amsterdam Fertilizers, asitleşme sonrası çıkan Artık gazlar, granülasyon ve kurutma	0.5 – 4		Temizleyiciler, siklon	[53, German UBA, 2002]
Kloridler ^{xx}		19.1			
Toz		30 – 50			
^x En son edinilen bilgilee göre bu seviye NPK ürünlerinin üretimi ile ilgilidir.					
^{xx} Aşağı akış NPK üretimi için					

Tablo 10.5: Süperfosfat üretimini sonucunda havaya salınım

Temizleyiciden	Hacim	5 – 10 m ³ /saat	Donauchemie, [9, Austrian UBA, 2002]
	Sıcaklık	29 °C	
	pH	6 – 7.5	
	filtrelenebilir maddeler	0.36 kg/ton P ₂ O ₅	
	Toplam P	0.59 kg/ton P ₂ O ₅	
	NH ₄ -N	1.7 kg/ton P ₂ O ₅	
	F(fluorid)	1.17 kg/ton P ₂ O ₅	
	Cd	<0.01 g/ton P ₂ O ₅	
	Hg	<0.01 g/ton P ₂ O ₅	
	Zn	n.a.	
	COD	0.6 kg/ton P ₂ O ₅	

Tablo 10.6: NP/NPK aşağı akış üretimi ile süperfosfatların üretiminden kaynaklanan salınımlara(suya) ilişkin örnek

Donauchemie tesisinde,NPK üretiminde atık su ortaya çıkmaz. Temizleme sıvılarının tümü işleme geri dönüştürülür. Genellikle durulama ve yıkama suları toplanır ve eğer üretim dönüşümlü olarak asidik(PK) ve alkalın(NPK) şartları altında gerçekleşiyorsa bir sonraki üretim aşamasında temizleyici sıvı olarak kullanılabilir. Ard arda iki üretim sürecinde aynı türde gübre üretiliyorsa ancak o zaman atık su salınır. [9, Austrian UBA, 2002].

10.4 BAT'ın belirlenmesine yönelik teknikler

- ☐ Ürün soğutma için, bkz. Bölüm 7.4.5
- ☐ Ilık havanın geri dönüştürülmesi için, bkz. Bölüm 7.4.6
- ☐ Granülasyon geri dönüşümü için, bkz. Bölüm 7.4.7.

10.4.1 Kütleme sonrası oluşacak dağınık salınımların engellenmesi

Tanım

Doğrudan granülasyonda ürün kütleme için depolanmaz böylece daha az salınım meydana gelmiş olur. Ancak doğrudan granülasyon için rekatif fosfat kaya gereklidir ve tamamlanmayan reaksiyon sebebiyle tesiste mevcut P_2O_5 de kayıplar meydana gelebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Doğrudan granülasyon kütleme sonrasında açığa çıkan dağınık salınımların azaltılması için uygulanan bir önlemdir.

Çapraz medya etkileri

Doğrudan granülasyon tesiste mevcut P_2O_5 de kayıplar yaşanmasına neden olur.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Doğrudan granülasyon için tesiste bulunan P_2O_5 nin miktarının azaltılması amacıyla reaktif fosfat kaya gereklidir. Doğrudan granülasyonda kütleme bölümüm kapalı sistem olarak tasarlanabilir ve kütlemeden çıkan hava temizleyici sisteme ya da granülasyon bölümüne bağlanabilir.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006], Donauchemie

10.4.2 Geri kazanım ve kaya öğütmeden kaynaklanan tozun azaltılması

Tanım

Tanım için, bkz. Bölüm 5.4.8.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Ham madenin geri kazandırılması
- ☐ Toz salınımları 10 mg/m³ 'den azdır [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Bkz. Tablo 10.5.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Şayet ürün suda çözünebilen cinsten ise islatma ile tozu önlemek işe yaramayabilir.

Finansman

Seramik filtrelerin kullanılmasına yönelik masraflar [52, infoMil, 2001]:

- ☐ 1000 m³/saat başına yatırım: 30000 – 55000 Euro(filtre malzemesi yatırımı belirlendiği için hacim akışıyla doğrusal)
- ☐ 1000 m³/saat başı işletimsel masraflar: > 650 Euro (yıl)

Bkz. [11, European Commission, 2003].

Uygulama için itici güç

Maliyet kazancı

Kaynakça ve örnek tesisler

[11, European Commission, 2003, 17, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

10.4.3 Fluorid geri kazanımı ve azaltma

Tanım

Tanım için, bkz. Bölüm 5.4.7.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Hollanda'da salınım $0.2 \times 5 \text{ mg/Nm}_3$ seviyelerine ulaşılmıştır. [52, infoMil, 2001]
- ☐ Almanya'da $0.5 - 4 \text{ mg/Nm}_3$ salınım seviyelerine ulaşılmıştır. [53, German UBA, 2002].

($\times$ son edinilen bilgilere göre bu seviye NPK üretimi ile ilgilidir.

Çapraz medya etkileri

Temizleme içim su, enerji ve kimyasal tüketimi

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Fluoridlerin azaltılması genellikle le uygundur. Ancak kıymetlendirme için yeterince saf olan H_2SiF_6 nin geri kazanımı mantıklı değildir.

Finansman

Maliyet hesaplamaları için, bkz. Tablo 6.10.

Uygulama için itici güç

Azaltılmış fluorid salınım seviyeleri

Kaynakça ve örnek tesisler

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

10.4.4 Temizleme sıvılarının işleme geri dönüştürülmesi

Tanım

Süperfosfat üretiminden kaynaklanan artık gazların temizlenmesi sonucunda atık su üretilir. SSP y ada TSP üretiminin yanı sıra asitleştirilmiş fosfat kaya(PAPR) da üretilir. Su dengesi, temizleme sıvılarının işleme geri dönüştürülmesiyle atık su hacminin büyük ölçüde azalmasına yardımcı olur.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Azaltılan atık su hacmi

Çapraz medya etkileri

Olması beklenmemektedir.

İşletimsel veri

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulanabilirlik

SSP/TSP üretiminin yanı sıra PAPR üretimi için de uygundur.

Finansman

Herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Uygulama için itici güç

Azlatılmış atık su hacmi

Kaynakça ve örnek tesisler

[53, German UBA, 2002]

10.5 Süperfosfatlar için BAT

BAT, Bölüm 1.5'te yer alan ortak BAT'ı uygular.

Depolama için BAT [5, European Commission, 2005]'de yer alan BAT'ı uygular..

Atık su arıtma için BAT [11, European Commission, 2003]'de yer alan BAT'ı uygular.

BAT 2.5 – 10 mg/Nm³ lık toz seviyelerine ulaşmak için kumaş ya da seramik filtreler kullanılarak kaya öğütme işleminden çıkan tozları azaltmayı amaçlar. (Bkz Bölüm10.4.2).

BATkapalı taşıyıcı bant, kapalı depolama, tesis zeminin ve iskelenin düzenli olarak temizlenmesi/süpürülmesiyle fosfat kayanın dağılmasını önlemeyi amaçlar. (Bkz. Bölüm 5.4.8).

BAT, aşağıda yer alan tekniklerin birinin ya da birden fazlasının uygulanmasıyla sona erdirmе bölümünün çevresel performansını artırmayı amaçlar:

- ☐ Plakalı ürün soğutucu kullanmak (bkz. Bölüm 7.4.5)
- ☐ Ilık havayı geri dönüştürmek (bkz. Bölüm 7.4.6)
- ☐ Geçerli boyutlarda, öğütücü, değirmen,zincirli öğütücü ve elek seçmek
- ☐ Granülasyon geri dönüşümü kontrolü için katar altı silosu kullanmak
- ☐ Granülasyon geri dönüşümü için çevrim içi ürün boyut dağılımı yapmak

BAT, uygun temizleyici sıvıların kullanılmasıyla florid salınımlarını azaltmayı ve HF olarak adlandırılan 0.5 – 5 mg/Nm³ lık florid seviyelerine ulaşmayı hedefler. (bkz. Bölüm 10.4.3).

BAT, SSP, TSP ya da asitleşmiş fosfat kaya(PAPR) üretilirken temizleyici sıvıların geri dönüştürülmesiyle atık su hacmini azaltmayı amaçlar.

SSP/TPS üretimi ya da çok amaçlı üretim için BAT, Tablo 10.7'de yer alan giderme verimliliğine ve salınım seviyelerine ulaşmayı ve nötrleştirme, granülasyon, kurutma, kaplama ve soğutma işlemlerinden havaya karışan salınımları aşağıda yer alan teknikler aracılığıyla azaltmayı amaçlar

- ☐ Sijklonlar ve/veya kumaş filtreler (bkz. Bölüm 7.4.6 ve 7.4.10)
- ☐ Yaş yıkama, örn. Kombine temizleme(bkz.Bölüm 7.4.10).

	Parametre	seviye	Giderme Verimliliği %
		mg/Nm ³	
Nötrleştirme, granülasyon, kurutma, kaplama, soğutma	NH ₃	5 – 30 ^x	
	HF(fluorid)	1 – 5 ^{xx}	
	Toz	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	
^x Temizleyici madde olarak nitrik asidin kullanılmasıyla düşük seviyelere ulaşılırken, yüksek seviyelere diğer asitlerin temizleyici madde olarak kullanılmasıyla ulaşılmıştır. Gerçek NPK dozunun üretilmesine bağlı olarak(örn. DAP), çok aşamalı temizleme işlemi uygulansa da yüksek salınım seviyeleri ortaya çıkabilir.			
^{xx} H ₃ PO ₄ ile çoklu temizleme işlemiyle DAP üretiminde10 mg/Nm ³ lık seviyelere kadar ulaşılması beklenmektedir.			

Tablo 10.7: BATın uygulanmasına ilişkin havaya karışan salınım seviyeleri

11 SONUÇ

11.1 Bilgi alışverişinin kalitesi

İşi Zamanlama

Amonyak, Asit ve Gübre Gibi Büyük Hacimli İorganik Kimyasalların Üretimi için En Uygun Teknikler ile ilişkin bilgi alışverişi 2001-2006 yılları arasında yapılmıştır. Tablo 11.1’de işin temel taşlarına yer verilmiştir.

Başlangıç toplantısı		29 – 31 Ekim 2001
İlk taslak		Mart 2003
İkinci taslak		Ağustos 2004
Teknik Çalışma Grubunun Son Toplantısı		6 – 10 Eylül 2004
Son toplantının devamı niteliğindeki toplantı		07 Ekim 2004
İşin bitirilmesi için yapılan toplantı	amonyak, HF	18 – 19 Ocak 2006
	H ₃ PO ₄ , SSP/TSP, NPK, H ₂ SO ₄	02 – 05 Mayıs 2006
	AN/CAN, üre, HNO ₃	12 – 14 Haziran 2006

Tablo 11.1:BREF LVIC-AAF ile ilgili olarak işin zamanlanması

Bilgi kaynağı ve bu dokümanın geliştirilmesi

Bu belgenin geliştirilmesi için hedeflenen bilginin sağlanması amacıyla bazı raporlar oldukça detaylı hazırlanmıştır. EFMA’nın “Avrupa Gübre Sanayinde Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü İçin En Uygun Teknikler” kitapçığı ve Avusturya, Almanya, Hollanda, ESA ve Euroflor tarafından sunulan raporlar bu dokümanın temel taşlarıdır.

Bu belge, ilk taslakta 600, ikinci taslakta da 1100 yorum ve düşünce sonucunda geliştirilmiştir.

Mutabakata seviyesi

Fikir alışverişi, TWG ye ilişkin yorumlar ve son TWG toplantısı sonucunda istenilen seviyede ve içerikte bir belge oluşturmak için yeterli olmamıştır. Bu sebeple son taslağı hazırlamak amacıyla ek toplantılara gereksinim duyulmuştur. Son olarak yüksek seviyede mutabakat sağlanmıştır. (bkz. Bölüm 3.5 ve 6.5).

11.2 Gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler

Veri toplama

Bu belgenin geliştirilmesi için birçok bilgi toplanmıştır. Ancak elde edilen performans seviyeleri kapsamında daha spesifik teknikler göz önünde bulundurularak bireysel tecrübelerden çok örnek tesislerde gözlemlenen deneyimlere dayanarak BAT'ın belirlenmesi daha mantıklıdır (yüklemeler, konsantrasyon, hacim akışı ve izleme raporları daha verimli olabilirdi.) Aşağıda yer alan maddeler için sunulan bilgiler yığılma verileri oluşturulmuştur:

- ☐ Amonyak üretimi
- ☐ Fosforik asit üretimi
- ☐ HF üretimi
- ☐ Üre üretimi

Bunun yanı sıra, değerlendirilmeye alınacak ürünün çeşitliliği ile karşılaştırıldığında örnek tesislerin sayısının az olduğu durumlarda BAT'ın belirlenmesi engellenir. Bu işlem genellikle NPK, an/CAN'ın üretiminde uygulanır. Tablo 11.2'de gelecekte veri toplama için bazı tavsiyelere yer verilmiştir.

Üretilen	Konu	Açıklama
Amonyak	Enerji tüketimi	Net enerji tüketen örnek tesisler. Uygulanan tekniklere ilişkin resimler. Yenileme örnekleri ve yaşanan gelişmeler.
	Kısmi oksidasyon	Çalışma ve kısmi oksidasyon konusunda sonuca varmak için yeterli derecede bilgi yoktur.
HF	Toz salınımları	Veri kaynağını geliştirmek.
	Enerji tüketimi	Enerji tüketimi ile ilgili detaylı değerlendirmeler.
Üre	Toz ve NH ₃ salınımları	Tüketim ve salınım seviyelerine bağlı olarak örnek tesisler. Uygulanan tekniklere ilişkin resimler. Yenileme örnekleri ve yaşanan gelişmeler.
	Enerji tüketimi (bkz, örn. Tablo 8.19)	
AN/CAN	Havaya salınım	Yetersiz veri kaynağına bağlı olarak nötrleştirme, evaporasyon, granülasyon, prilleme, kurutma, soğutma ve şartalam işlemleri sonucunda havaya karışan salınımlar için herhangi bir sonuca varılamamıştır.
HNO ₃	N ₂ O salınımı	De-N ₂ O tekniğini uygulayan ya da uygulayacak olan örnek tesislerden salınımına ilişkin veri ve bilgi toplama
Genel	Suya salınım	Tahliye edilen atık suya ilişkin (hacim ve konsantrasyon)ve uygulanan atık su arıtma işleminin giderme verimliliği ile ilgili daha fazla veri toplama
	Kütle dengesi	Kütle dengesi hakkında daha fazla örnek sağlanması konunun daha iyi anlaşılması için yardımcı olacaktır.(Bkz. Bölüm1.5.1, BAT sonuçları)

Tablo 11.2: İleriye dönük veri toplama ile ilgili bazı tavsiyeler

HNO₃ üretimi: De-N₂O katalizörü ve teknikler

Nitrik asit üretimi ile ortaya çıkan N₂O salınımlarını azaltmak için mevcut tesislerde uygulanan iki yaklaşım bulunmaktadır:

1. reaktör odasında N₂O'nin katalitik ayrıştırılması(bkz. Bölüm 3.4.6) ve
2. Artık gazlara uygulanan N₂O ve NO_x kombine olarak katalitik azaltılması (Bkz. Bölüm 3.4.7).

Artık gaza uygulanan değiştirilmiş kombine katalitik arıtma Tablo 3.6.1.'de yeni bir teknik olarak yer almıştır. Ancak yeni tesislerin hiçbiri henüz bu katalitik De-N₂O teknolojisiyle donatılmamıştır. İleride yapılacak çalışmalarda mevcut projelerde bu tekniklerin uygulanmasıyla kazanılan deneyimlerden, Bölüm 3.5'te yer alan sonuçlara göre geliştirilen projelerden ya da JI projelerinden yararlanılabilir.

Geliştirilmiş SCR katalizörleri

Bölüm 3.4.7'de yer alan teknikler neredeyse O NH₃ sapma ile NO_x nin çok düşük NO_x seviyelerine seçmeli katalizörle indirgenmesini sağlar. İleride gerçekleştirilecek çalışmalar, bu faaliyetin diğer SCR sistemlerine hangi ölçülere kadar transfer edilebileceğinin değerlendirilmesini sağlar. Bu da büyük bir başarı sağlanmasına yardımcı olur.

SNCR ya da SCR'nin uygulanamadığı durumlarda NO_x azaltma/geri kazanımı

Örnek olarak Bölüm 1.4.7'de, temizlemeye dayalı olarak NO_x in artık gazlardan geri kazandırılması yer alır. İleriye dönük çalışmalar, fosfat kayanın HNO₃ ile sindirilmesi gibi NO_x nin güçlü NO_x kaynaklarından ayrılmasının (artık gazlar) teknik ve ekonomik olarak uygulanabilirliğini değerlendirir. (bkz., örn.Bölüm 7.4.9 ve Bölüm 7.5'te ilgili BAT).

EC tarafından uygulanan RTD programları

EC, RTD programlarıyla temiz teknolojiler içeren projeleri, yeni atık arıtma yöntemlerini, geri dönüşüm teknolojilerini ve yönetim stratejilerini destekler ve uygular. Bu projeler ileriye dönük BREF değerlendirmeleri için önemli bir katkı sağlayabilir. Okuyuculardan ,bu belgenin kapsamı ile ilgili olan herhangi bir araştırma sonucu hakkında EIPPCB'yi bilgilendirmesi beklenmektedir. (bu beleğin önsözüne bakınız)

12 KAYNAKÇA

- 1 EFMA (2000). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 2 IFA (2005). "Production and international trade statistics",
<http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/>.
- 3 European Commission (1997). "Pilot Document for Ammonia Production".
- 4 European Commission (2000). "Preliminary Document Inorganic Sector".
- 5 European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 6 German UBA (2000). "Large Volume Gaseous and Liquid Inorganic Chemicals".
- 7 UK EA (1999). "IPC Guidance note on Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 8 European Commission (2002). "BREF on Mineral Oil and Gas Refineries".
- 9 Austrian UBA (2002). "State-of-the-Art Production of Fertilisers", M-105.
- 10 European Commission (2005). "BREF on Large Combustion Plants".
- 11 European Commission (2003). "BREF on Common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 12 Uhde (2004). "Ammonia".
- 13 Barton and Hunns (2000). "Benefits of an Energy Audit of a Large Integrated Fertilizer Complex".
- 14 Austrian Energy Agency (1998). "A technological breakthrough in radiant efficiency - major fuel saving on a steam reforming furnace", IN 0031/94/NL.
- 15 Ullmanns (2001). "Ullmanns Encyclopedia of industrial Chemistry".
- 17 2nd TWG meeting (2004). "Discussions and conclusions of the 2nd TWG plenary meeting", personal communication.
- 18 J. Pach (2004). "Ammonia plant efficiency - existing plants", personal communication.
- 19 IPCOS (2004). "First Yara implementation of advanced process control on-line on Ammonia plant in Sluiskil (NOV 2004)", www.ipcos.be.
- 20 Eurofluor (2005). "Eurofluor HF - A snapshot of the fluorine industry",
www.eurofluor.org.
- 21 German UBA (2000). "Production plants of liquid and gaseous large volume inorganic chemicals in Germany (UBA 1/2000)".
- 22 CEFIC (2000). "Best available techniques for producing hydrogen fluoride".
- 24 Dreveton (2000). "Fluosilicic acid - an alternative source of HF", Industrial Minerals, pp. 5.
- 25 Davy (2005). "Hydrofluoric acid from fluosilicic acid".

- 26 Dipankar Das (1998). "Primary reformer revamping in ammonia plants - a design approach", Chemical Industry Digest, pp. 85 - 94.
- 27 UNEP (1998). "The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues", 26 part 1.
- 28 Comments on D2 (2004). "TWG's comments on the second draft BREF", personal communication.
- 29 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 31 EFMA (2000). "Production of Phosphoric Acid".
- 32 European Commission (2001). "Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilisers", ETD/00/503201.
- 33 VITO (2005). "Information and data about Belgium LVIC-AAF production", personal communication.
- 48 EFMA (1995). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 49 ERM (2001). "Analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilisers", ETD/00/503201.
- 50 German UBA (2002). "Decadmatation of phosphoric acid at Chemische Fabrik Budenheim (CFB)", personal communication.
- 52 infoMil (2001). "Dutch notes on BAT for the production of fertilisers".
- 53 German UBA (2002). "German notes on BAT for the production of superphosphates".
- 54 Snyder, W., Sinden, (2003). "Energy saving options in granulation plants" AICHE Clearwater Convention, 13.
- 55 Piché and Eng (2005). "Cooling Fertilizer Granules with the Bulkflow Heat Exchanger".
- 57 Austrian UBA (2001). "Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie", M-137.
- 58 TAK-S (2003). "Proposal by the Technischer Arbeitskreis Schwefel (TAK-S) im VCI (Technical Working group for Sulphur, VCI)".
- 59 Outokumpu (2005). "Sulphuric acid plants".
- 60 Windhager (1993). "A modern metalurgical sulphuric acid plant for an urban environment" Internatinal Proceedings of Sulphur.
- 61 European Commission (2003). "BREF non ferrous metals industries".
- 62 EFMA (2000). "Production of Sulphuric Acid".
- 63 Laursen (2005). "Sulphuric Acid from Off-gas in Viscose Staple Fibre Production" Lenzing AG Viscose Conference.

- 64 Kristiansen and Jensen (2004). "The Topsoe Wet gas Sulphuric Acid (WSA) Process for Treatment of lean Sulphurous Gases" Sulphur 2004.
- 66 Haldor Topsoe (2000). "SNOX(TM) process".
- 67 Daum (2000). "Sulphuric Acid - Integrated heat Exchangers in Sulphuric Acid Plants for enhanced and sustainable SO₂ emission reduction".
- 68 Outukumpu (2006). "Communication concerning the report "Sulphuric Acid Plants"", personal communication.
- 71 Maxwell and Wallace (1993). "Terra International's Cost Effective Approach To Improved Plant Capacity and Efficiency" Ammonia Symposium, 8.
- 73 Riezebos (2000). "Pre-Reforming, a revamp option" Südchemie seminar.
- 74 Verstele and Crowley (1997). "Revamp of Hydro Agri Sluiskil Ammonia Uni C".
- 75 MECS (2006). "Personal communication concerning sulphuric acid production", personal communication.
- 76 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the nitrophosphate route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 77 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the mixed acid route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 78 German UBA (2001). "German notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: NPK - Fertilizer".
- 79 Carillo (2002). "New Technologies to produce High Quality Fertilizers efficiently without environmental impact" IFA Technical conference, 18.
- 80 Jenssen (2004). "N₂O Emissions Trading - Implications for the European Fertiliser Industry" Meeting of the International Fertiliser Society, 16.
- 82 Uhde/AMI (2004). "Uhde combined Nitrous Oxide / NO_x Abatement Technology realised on a commercial scale by AMI", Fertilizer Focus, pp. 42 - 44.
- 83 Maurer and Groves (2005). "Combined Nitrous Oxide and NO_x Abatement in Nitric Acid Plants" 2005 IFA Technical Committee Meeting.
- 84 Schwefer (2005). "Uhde EnviNO_x process for the combined reduction of N₂O und NO_x emissions from nitric acid plants", ThyssenKrupp Techforum, pp. 6.
- 85 Uhde (2004). "Developments in Nitric Acid Production Technology", Fertilizer Focus, pp. 3.
- 86 IPCC (2000). "Good Practice Guidance and uncertainty management in National Greenhouse Gas Inventories - N₂O emission from adipic and nitric acid production".
- 87 infoMil (2001). "Reduction of nitrous oxide (N₂O) in the nitric acid industry".
- 88 infoMil (1999). "Dutch notes on BAT for the production of nitric acid".

- 89 Kuiper (2001). "High temperature catalytic reduction of nitrous oxide emission from nitric acid production plants".
- 92 Maurer and Merkel (2003). "Uhde's Azeotropic nitric acid process - design features, start-up and operating experience" ACHEMA 2003, 18.
- 93 Uhde (2005). "Nitric acid".
- 94 Austrian UBA (2001). "State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to IPPC directive", M-150.
- 95 Wiesenberger (2004). "Combined NO₂ and NO_x abatement reactor - Uhde Process".
- 96 Maurer and Groves (2004). "N₂O abatement in an EU nitric acid plant: a case study" International fertiliser society meeting, 26.
- 98 ADEME (2003). "Nitrogen oxides (NO and NO₂) and N₂O emissions from nitric acid workshop".
- 99 IRMA (2003). "IRMA and Grande Paroisse develop a new catalytic process for combined treatment of nitrous oxide (N₂O) and nitrogen oxides (NO and NO₂) for nitric acid workshops".
- 100 AMI (2006). "Personal communication on production of nitric acid, NPK, Urea, CAN and AN", personal communication.
- 101 Uhde (2003). "Nitrate fertilisers".
- 102 EFMA (2000). "Production of Nitric Acid", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control.
- 103 Brink, V., Gent and Smit (2000). "Direct catalytic Decomposition and Hydrocarbon-assisted Catalytic Reduction of N₂O in the Nitric Acid Industry", 358510/0710.
- 104 Schöffel, H., Nirisen, Waller (2001). "Control of N₂O emissions from nitric acid plants" NOXCONF 2001.
- 105 Müller (2003). "Mit Edelmetallen gegen "Ozonkiller"", Technik und Mensch, pp. 1.
- 106 Yara (2006). "A real reduction", nitrogen + syngas, pp. 45-51.
- 107 Kongshaug (1998). "Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions in Fertiliser production" IFA Technical Symposium.
- 108 Groves, M., Schwefer, Sieffert (2006). "Abatement of N₂O and NO_x emissions from nitric acid plants with the Uhde EnviNO_x Process - Design, Operating Experience and Current Developments" Nitrogen2006, 121 - 133.
- 109 Lenoir (2006). "Yara De-N₂O secondary abatement from nitric acid production - a proven technology" Nitrogen2006, 113 - 119.
- 110 F&C (2005). "Catalytic reduction of N₂O inside the ammonia burner of the nitric acid plant at Fertilizers & Chemicals Ltd, Israel".
- 111 NCIC (2004). "Nanjing Chemical Industries Co Ltd (NCIC) nitrous oxide abatement project".

- 112 Gry (2001). "Program to reduce NOx emissions of HNO3 plants with selective catalytic reduction" NOxConf2001.
- 113 Sasol (2006). "Sasol nitrous oxide abatement project".
- 116 Jantsch (2006). "Industrial application of Secondary N2O Abatement Technology in the Ostwald Process" Nitrogen2006, 2.
- 117 UNFCCC (2006). "National Inventories".
- 118 French Standardization (2003). "BP X30-331: Protocol for quantification for nitrous oxide emissions in the manufacture of nitric acid".
- 119 Hu-Chems (2006). "Catalytic N2O destruction project in the tail gas of three nitric acid plants at Hu-Chems Fine Chemical Corp."
- 121 German UBA (2001). "German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: Urea".
- 122 Toyo (2002). "Latest Urea Technology for Improving Performance and Product Quality".
- 123 Toyo (2003). "The improved ACES Urea Technology - Case studies in China and India" Nitrogen 2003.
- 124 Stamicarbon (2004). "Latest developments in revamping of conventional urea plants".
- 125 Stamicarbon (2003). "The environmental impact of a Stamicarbon 2002 mtpd urea plant".
- 126 Snamprogetti (1999). "The Urea Process".
- 127 Toyo (2006). "Process descriptions for ACES and ACES21 technology".
- 128 EFMA (2000). "Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 129 Stamicarbon (2006). "Emissions from Urea Plant Finishing Sections" 2006 IFA Technical Symposium.
- 130 Uhde (2004). "Urea".
- 131 Toyo (2002). "Mega-capacity urea plants".
- 132 Stamicarbon (2001). "Stamicarbon's mega urea plant: 4500 mtpd in a single train" IFA Technical Committee Meeting, 4.
- 133 Hydro Fertilizer Technology (2000). "Ammonia emissions abatement in a fluid bed urea granulation plant" IFA, 1-12.
- 140 Peudpièce (2006). "Integrated production of nitric acid and ammonium nitrate: Grande Paroisse experience" 2006 IFA Technical symposium, 13.
- 145 Nitrogen2003 (2003). "Nitrogen 2003 conference report" Nitrogen 2003, 19 - 26.
- 146 Uhde (2006). "EnviNOx - Solutions for clean air".

- 147 Uhde (2006). "The Uhde pugmill granulation: The process for safe and reliable production of CAN and other AN based fertilizers" 2006 IFA Technical Symposium.
- 148 EFMA (2000). "Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 149 BASF (2006). "BASF De-N₂O Technology for Nitric acid plants", personal communication.
- 152 Galindo and Cortón (1998). "Environmental and energy optimisation with cold production in an existing ammonia nitrate plant" IFA Technical Conference.
- 153 European Commission (2006). "BREF on Organic Fine Chemicals".
- 154 TWG on LVIC-AAF (2006). "Information provided after the 2nd TWG meeting", personal communication.
- 155 European Commission (2006). "BREF on Büyük Çapta İnorganik Kimyasallar - Solids and others".
- 163 Haldor Topsoe (2001). "Start-up of the World Largest Ammonia plant" Nitrogen 2001.
- 173 GreenBusinessCentre (2002). "Routing of ammonia vapours from urea plant to complex plant".

13 SÖZLÜK

Bazı bileşenlerin moleküler ağırlıkları bu belgede kullanılmıştır.

Bileşen	Ağırlık	Çarpma	Dönüşüm
P ₂ O ₅	142	1.38	H ₃ PO ₄
H ₃ PO ₄	98	0.725	P ₂ O ₅
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310		
CaSO ₄	136		
CaSO ₄ . 2 H ₂ O	172		
NH ₃	17	0.823	N ₂
CO ₂	44		
F ₂	38		
HF	20		
HCl	36.5		
HNO ₃	63	0.222	N ₂
H ₂ SiF ₆	144	0.792	F ₂
H ₂ SO ₄	98		

Enerji ünitelerinin konversiyonu

Girdi		Çıktı	
1	GJ	0.2388	Gcal
		0.2778	MWh
		0.9478	MBtu ⁽¹⁾
1	Gcal	4.1868	GJ
		1.1630	MWh
		3.9683	MBtu
1	MWh	3.6	GJ
		0.86	Gcal
		3.4121	MBtu
⁽¹⁾ Mega British termal ünite			

Enerji seviyeleri konvesiyonları için, bkz <http://www.eva.ac.at/enz/converter.htm>.

Diğer ünitelerin konversiyonu

Diğer ünitelerin online konversiyonları için, basınç, hacim, sıcaklık ve kütle için, bkz. <http://www.chemcool.com/cgi-bin/unit.pl>.

Buhar özelliklerinin belirlenmesi

Buhar özelliklerinin çevrim içi olarak belirlenmesi için, bkz:

<http://www.higgins.ucdavis.edu/webMathematica/MSP/Examples/SteamTablo>

yada

http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame_funkt.html.

Kısaltmalar ve açıklamalar

A

ACES	Maliyet ve Enerji Tasarrufu için İleri İşlemler
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AG	Aktiengesellschaft
aMDEA	Aktive Edilmiş Metil Diyetanolamin
AN	Amonyum Nitrat (NH_4NO_3)
ANS	Amonyum Nitrat Çözeltisi
APC	İleri İşlem Kontrolü
ASN	Amonyum Sülfat Nitrat

B

BAT	En Uygun Teknikler
BFW	Ocak Besleme Suyu
BOD	Biyokimyasal Oksijen Talebi
BPL	Kirecin Kemik Fosfatı
BREF	BAT Kaynak Belgesi

C

CAN	Kalsiyum Amonyum Nitrat
CEFIC	Avrupa Kimyasal Sanayi Konseyi
CDM	Temiz Gelişim Mekanizması – gelişmekte olan ülkede salınım azaltma projesinde sanayileşmiş ülke yatırımlarının olduğu yerde salınım azaltma projeleri
CHF	İsviçre Frangı
CIS	Bağımsız Devletler Topluluğu – Ermenistan, Azerbaycan, Belarus, Gürcistan, Kazakistan, Kırgızistan, Moldova, Rusya, Tacikistan, Ukrayna, ve Özbekistan
CN	Kalsiyum Nitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
CNTH	Kalsiyum Nitrat Tetra Hidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
COD	Kimyasal Oksijen Talebi
Dönüşüm Oranları	H_2SO_4 üretimi için SO_2 dönüşüm oranı aşağıdaki gibi açıklanmıştır:
	$\text{Dönüşüm oranı} = \frac{(\text{SO}_2 \text{ in} - \text{SO}_2 \text{ out}) \times 100 (\%)}{\text{SO}_2 \text{ in}}$
	Bkz. Bölüm 4.2.1
Kombinasyon	En az iki

D

DAP	Diamonyum Fosfat (NH ₄) ₂ HPO ₄
DeNO _x	Nitrojen oksitleri(NO _x) gidermek için azaltma sistemi
DeN ₂ O	Azotlu oksit giderme (N ₂ O) için azaltma sistemi
DH	Dihidrat işlemi
DHH or DH/HH	Çift aşamalı filtreleme ile di-hemihidrat yeniden kristalleştirme işlemi

E

EFMA	Avrupa Gübre Üreticileri Birliği
EGTEI	Tekno-Ekonomik Konular Uzman Grubu–Bu grup Avrupa Ekonomik Komisyonu/Birleşmiş Milletler çatısı altında çalışmaktadır.
EIPPCB	Avrupa IPPC Bürosu
EMAS	Eko-Yönetim ve Bütçe Planı
EMS	Çevresel Yönetim Sistemi
EA	Çevre Ajansı
EPER	Avrupa Kirletici Emisyon Kaydı
ERM	Çevresel Kaynaklar Yönetimi
ESP	Elektrostatik Çökeltici
EU	Avrupa Birliği
EU-15	Avusturya, Belçika, Danimarka, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, İrlanda, İtalya, Lüksemburg, Hollanda, Portekiz, İspanya, İsveç, Birleşik Krallık
EU-25	Avusturya, Belçika, Kıbrıs, Çek Cumhuriyeti, Danimarka, Estonya, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İrlanda, İtalya, Letonya, Litvanya, Lüksemburg, Malta, Hollanda, Polonya, Portekiz, Slovakya, Slovenya, İspanya, İsveç, Birleşik Krallık
EUR	Euro

H

H/H	Çift yüksek/yüksek basınçlı nitrik asit tesisler, bkz. Tablo 3.1
HDH-1	Hemi-dihidrat yeniden kristalleştirme işlemi tek aşamalı filtreleme
HDH-2	Hemi-dihidrat yeniden kristalleştirme işlemi çift aşamalı filtreleme
HDS	Hidrojenle kükürt giderme ünitesi
HEA	Yüksek verimlilik sağlayan absorpsiyon
HH	Hemihidrat
HHV	Yüksek ısıtma değeri – belirlenen miktar sonucunda ortaya çıkan ısı miktarı(önce 25 °C) (yakıldığında ve ürünler 25 °C’lik sıcaklığa eriştiğinde)
HMTA	Heksametilen Tetramin
HP	Yüksek Basınçlı Buhar
HRC	Hemihidrat Yeniden Kristalleştirme İşlemi

I

IDR	İzobarlı Çift Geri Dönüştürme İşlemi
IRMA	Institut Régional des Materiaux Avancés
IEF	Bilgi Alışverişi Forumu
IFA	Uluslararası Gübre Sanayi Birliği
InfoMil	Çevresel Ruhsat Verme Yürürlüğe Koyma İşlerinden Sorumlu Alman Bilgi Merkezi

IPCC	İklim Değişikliği Konulu Hükümetler Arası Panel
IPPC	Entegre Kirlilik Önleme Kontrolü
ISO 14001	Uluslararası Standartlar Örgütü – çevresel yönetim

J

JI	Ortak Uygulama – Sanayileşmiş bir ülkenin diğer sanayileşmiş bir ülkede yatırım yaptığı salınım azaltma projeleri. Her iki ülke de Kyoto Protokolü’nü imzalamış olmalıdır.
----	--

L

L/M	Çift düşük/Orta basınç nitrik asit tesisleri, bkz. Tablo 3.1
LEL	Düşük Patlama Sınırı
LHV	Düşük ısıtma değeri – belirlenmiş bir miktarın yakılması ve yakılan ürünlerin sıcaklığının 150 °C’ye geri döndürülmesinin sonucunda ortaya çıkan ısı miktarı (ilk olarak 25 °C’de)
Düşük NO _x ocağı	Hava ve yakıtın karışımını geciktirmek, oksijeni ve doruk alev ısını düşürmek amacıyla yakma sonucunda oluşan NO _x salınımlarını azaltılacak teknoloji. Bu teknolojiyle, yüksek yakma verimliliği sağlanırken, termal NO _x nin oluşumu ve fuel ile bağlı nitrojenin NO _x ye dönüşümü geciktirilir.
LP	Düşük Basınçlı Buhar
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı

M

M/H	Çift Orta/Yüksek Basınçlı Nitrik Asit Tesisleri, Bkz. Tablo 3.1
M/M	Çift Orta/Yüksek Basınçlı Nitrik Asit Tesisleri, Bkz. Tablo 3.1
MAN	Magnezyum Amonyum Nitrat
MAP	Monoamonyum Fosfat NH ₄ .H ₂ PO ₄
MEA	Mono Etanolamin
MP	Orta Seviye Basınç
Çok amaçlı tesis	Aynı malzeme hattın ve azaltma sistemini kullanarak NPK, AN/CAN üretimi için tesis

N

Yeni Tesis	Mevcut tesise ya da mevcut tesisteki önemli değişikliklere karşın
NLG	Hollanda Guldeni
NG	Doğal gaz
NPK	Bileşen/çoklu besleyici gübre
NSCR	Seçmesiz Katalitik İndirgeme

O

ODDA	Bkz. Bölüm 7.2.2
------	------------------

P

PAPR	Kısmi Olarak Asitlenmiş Fosfat Kaya
PRDS	Basıncı Düşürme ve Kızgınlık Giderme

PSA	Basınçlı Döner Adsorpsiyon –toplam basıncı düşürerek ya da prüj gazı kullanarak adsorbe edilen bileşenin kısmi basıncını azaltmakla adsorbanın üretildiği gaz ayırma işlemi
PTFE	Politetrafluoroetilen
R	
R&D	Araştırma ve geliştirme
RIZA	İç Suların ve Atık Suların Yönetimi için Alman Enstitüsü
RTD	Araştırma ve teknoloji geliştirme
S	
S. A.	Sociedad Anónima
SCR	Seçmeli Katalitik İndirgeme
SNCR	Seçmeli Katalitiksiz İndirgeme
SSD	Kendi kendine devam eden çözünme
SSP	Tek süperfosfatlar
Önemli değişiklik	IPPC Direktifi'ne göre işletmede ortaya çıkan önemli bir değişiklik; yetkili makamların görüşlerine göre çevrede ya da insanlar üzerinde olumsuz etkiler yaratacak değişiklikleri ifade eder.
T	
TAK-S	Technischer Arbeitskreis Schwefel
TSP	Tripl süperfosfat
TWG	Teknik Çalışma Grubu
U	
UAN	Üre Amonyum Nitrat
UBA	Umweltbundesamt Federal Çevre Ajansı
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
UNFCCC	Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Anlaşması
Urea	CO(NH ₂) ₂
USD	ABD Doları
V	
VITO	Flemenk Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü
VSCC	Dikey Taşmalı Karbamat Kondensörü
VOC	Uçucu Organik Bileşenler
W	
WESP	Yaş Elektrostatik Çökelme
WSA	Yaş Gaz Sülfürik Asit (Topsøe)

Kimyasal formüller

Al_2O_3	Aluminyum oksit (alumin)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kalsiyum hidroksit
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$	Fluorapatit
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Trikalsiyum fosfat
CaCO_3	Kalsiyum karbonat (kireç)
CaF_2	Fluorit
CaO	Kalsiyum oksit
CaSO_4	Kalsiyum sülfat(alçı)
CH_3OH	Metanol
CH_4	Metan
CO	Carbon monoksit
CO_2	Karbondioksit
Co_3O_4	trikobalt tetraoksit
CoO	Kobalt oksit
CS_2	Karbon disülfid
CuO	Bakır oksit
CuS	Bakır (II) sülfid
C_xH_y	Hidrokarbonlar
Fe_2O_3	Hematit, demir (III) oksit
H_2	Hidrojen
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_2S	Hidrojen sülfid
H_2SiF_6	Fluosilik asit, Hidrokfluorosilik asit
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_2SO_5	Peroksomonosülfürik asit
HCl	hidroklorik asit
HF	Hidrofluorik asit
HNCO	İzosiyamik asit
HNO_3	Nitrik asit
K_2SO_4	Potasyum sülfat
KCl	potasyum klorit
LiBr	Lityum bromit
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Magnezyum nitrat
MgCO_3	Magnezyum karbonat
MgSiF_6	Magnezyum hekzafluorosilikat
MgSO_4	Magnezyum sülfat

MoS_2	Molibdenit
N_2	Nitrojen
N_2O	Dinitrojen oksit, azot oksit
$\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$	Biüre
$\text{NH}_2\text{COONH}_4$	Amonyum karbomat
NH_3	Amonyak
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Amonyum sülfat
NO	Nitrik oksit
NO_2	Nitrojen dioksit
NO_x	Nitrojen oksitleri
P_2O_5	Fosfor pentoksit
SiF_4	Tetrafluorosilan
SiO_2	Silikon dioksit
SO_2	Sülfür dioksit
SO_3	Sülfür trioksit
TiO_2	Titanyum dioksit
V_2O_5	Vanadyum pentoksit
ZnO	Çinko oksit
ZnS	Çinko sülfid

14 EKLER

14.1 H₂SO₄ tesislerinin yenilenmesine ilişkin maliyet hesaplamaları

Tablo 14.1’de H₂SO₄ tesislerinin yenilenmesine ilişkin maliyet hesaplamalarına yer verilmiştir. Hesaplama yapılırken aşağıda yer alan maddeler göz önünde bulundurulmuştur:

SO ₂ içeriği:	%5 – 7 SO ₂ ile, %5 ile hesaplanır %9 – 12 SO ₂ ile, %10 ile hesaplanır
O ₂ içeriği:	%5 – 7 SO ₂ % 6 – 9 O ₂ ye denk gelir % 9 – 12 SO ₂ , % 8 – 11 O ₂ ye denk gelir
Konversiyon oranı %:	Kesinlik o 0.1 %

Sabit: 10 yıllık tesislerin ömrü
 %3 işletme maliyeti
 %4 faiz oranı
 H₂SO₄ fiyatı: EURO 20/ton (eski işler için)
 İşçi ücretleri: EURO 37000/kişi/yıl
 Perasidoks ve alkaline temizleme için yardımcı uygulamalar: temizleme sonrasında SO₂ içeriğinden elde edilen +% 30 sermaye yatırımı tutarları: <200 mg SO₂/Nm³ (<70 ppm SO₂)
 buhra fiyatı EURO 10/ton.

Kısaltmalar: SC tek kontak
 SA tek absorpsiyon
 DC çift kontak
 DA çift absorpsiyon

	Kapasite	Giriş SO ₂	İşlem		ortalama SO ₂ konversiyonu		Tutar	
					%		EURO/ton SO ₂	EURO/ton H ₂ SO ₄
	ton H ₂ SO ₄ /gün	%	Yenileme öncesi	Yenileme sonrası	önce	sonra	azaltılmış	ek
1	250	5-7	4 yatak SC/SA	4 yatak DC/DA	98.00	99.60	1.317	13.76
2			4 yatak SC/SA	4 yatak DC/DA + Cs 4. yatakta	98.00	99.70	1.159	12.87
3			4 yatak SC/SA	+ Cs in yatak 4	98.00	99.10	3	0.02
4			4 yatak SC/SA	+ TGS Peracidox	98.00	99.87	1.048	12.80
5			4 yatak SC/SA	+ TGS (alkaline)	98.00	99.87	1.286	15.70
6		9-12	4 yatak DC/DA	+ Cs in yatak 4	99.60	99.70	367	0.24
7			4 yatak DC/DA	5 yatak DC/DA + Cs 5.yatakta	99.60	99.80	3.100	4.03
8			4 yatak DC/DA	+ TGS Peracidox	99.60	99.94	3.910	8.68
9			4 yatak DC/DA	+ TGS (alkaline)	99.60	99.94	6.636	14.73
10	500	5-7	4 yatak SC/SA	4 yatak DC/DA	98.00	99.60	867	9.06
11			4 yatak SC/SA	4 yatak DC/DA + Cs 4.yatakta	98.00	99.70	835	9.27
12			4 yatak SC/SA	+ Cs 4.yatakta	98.00	99.10	5	0.04
13			4 yatak SC/SA	+ TGS Perasidoks	98.00	99.87	718	8.77
14			4 yatak SC/SA	+ TGS (alkalin)	98.00	99.87	883	10.78
15		9-12	4 yatak DC/DA	+ Cs 4.yatakta	99.60	99.70	363	0.24
16			4 yatak DC/DA	5 yatak DC/DA + C 5.yatakta	99.60	99.80	1.559	2.03
17			4 yatak DC/DA	+ TGS Perasidoks	99.60	99.94	2.209	4.90
18	1000	9-12	4 yatak DC/DA	+ TGS (alkalin)	99.60	99.94	4.591	10.19
19			4 yatak DC/DA	+ Cs 4.yatakta	99.60	99.70	356	0.23
20			4 yatak DC/DA	5 yatak DC/DA + Cs 5.yatakta	99.60	99.80	1.020	1.33
21			4 yatak DC/DA	+ TGS Perasidoks	99.60	99.94	1.359	3.02
22			4 yatak DC/DA	+ TGS (alkalin)	99.60	99.94	3.432	7.62

Tablo 14.1: H₂SO₄ tesislerinin yenilenmesine ilişkin maliyet hesaplamaları
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006], ESA grup tarafından EGTEI için geliştirilmiştir.