

# Kimyasal Gübre Üretimi

SEKTÖREL UYGULAMA KILAVUZU  
(TASLAK)

*Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik  
Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi*

## İçindekiler

1. GİRİŞ.....	1
2. KİMYASAL GÜBRE ÜRETİMİ .....	2
2.1. Amonyak Üretim Tesisleri.....	4
2.1.1. Amonyak Üretimi.....	4
2.1.2. Amonyak üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve emisyonlar.....	8
2.1.3. Amonyak üretim tesislerinde emisyon azaltımı ve kontrolü.....	10
2.2. Amonyum Nitrat (AN) ve Kalsiyum Amonyum Nitrat (CAN) Üretim Tesisleri.....	12
2.2.1. Amonyum Nitrat ve Kalsiyum Amonyum Nitrat Üretimi .....	12
2.2.2. Amonyum Nitrat ve Kalsiyum Amonyum Nitrat Üretim Tesislerine Emisyon Kaynakları ve Emisyon Kontrolü .....	15
2.3. Üre ve Üre-Amonyum Nitrat Üretim Tesisleri.....	17
2.3.1. Üre Üretimi .....	17
2.3.2. Üre Üretim Tesislerinde Emisyon Kaynakları ve Emisyon Kontrolü .....	18
2.4. Fosfatlı Gübreler .....	21
2.4.1 Fosfatlı Gübre Üretimi .....	21
2.4.2. Fosfatlı gübre üretiminde emisyonlar ve emisyon azaltım teknikleri .....	24
2.5. Kompoze Gübre (NPK) Üretim Tesisleri.....	26
2.5.1. Nitrofosfat Yoluyla Kompoze Gübre (NPK) üretimi .....	26
2.5.2. Karışık Asit Yoluyla NPK Üretimi .....	28
2.5.3. Kalsiyum Nitrat Gübresi Üretimi.....	28
2.5.4. Kompoze Gübre (NPK) Üretiminde Emisyonlar ve Emisyon Kontrolü .....	28
3. ÖLÇÜM VE İZLEME .....	31
3.1. Amonyak üretim tesislerinde ölçüm ve izleme .....	31
3.2. Amonyum Nitrat ve Kalsiyum Amonyum Nitrat Üretim Tesislerinde Ölçüm ve İzleme .....	31
3.3. Üre Üretim Tesislerinde Ölçüm ve İzleme.....	32
3.3. Fosfatlı gübre üretim tesislerinde ölçüm ve izleme .....	33
3.4. Kompoze Gübre (NPK) Üretiminde Ölçüm ve İzleme.....	33
4. KAYNAKLAR.....	34

## 1. GİRİŞ

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı için hazırlanan ve T.C. Kalkınma Bakanlığı tarafından desteklenen “Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi” kapsamında hazırlanan bu Sektörel Uygulama Kılavuzları dizisi, sanayi tesislerindeki emisyon kaynaklarının ve bu kaynaklardan atmosfere verilen emisyonların belirlenmesi, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile bu emisyonların önlenmesi/azaltılması amacıyla ilgili sanayi tesisi çalışanları ve Bakanlık çalışanlarına yol gösterici olması amacıyla hazırlanmıştır. Bu kılavuzlarla;

- Bakanlık merkez ve taşra teşkilatları tarafından yürütülen tesis inceleme, kontrol ve denetim işlemlerinin kolaylaştırılması ve ülke çapında eş uygulamanın sağlanması,
- Sektördeki tesisler ile bunlara ölçüm hizmeti veren kurum ve kuruluşların ölçüm/izleme çalışmalarında uygulama birliğinin sağlanması,
- Tesislerin izin ve denetim süreçlerinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığına yapacakları beyanlarda veri kalitesinin yükseltilmesi,
- Tesislere emisyon azaltma ve kontrol çalışmalarında yardımcı olunması hedeflenmektedir.

Kimyasal gübre üreten tesisleri ele alan bu kılavuz kapsamında, öncelikle sektörde yaygın olarak kullanılan üretim süreçleri tanıtılmış, daha sonra bu süreçlerde emisyon oluşumuna neden olan kaynaklar belirlenmiş, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile emisyon azaltım teknikleri konusunda bilgiler verilmiştir.

Başta CO<sub>2</sub> olmak üzere Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği kapsamında ele alınmayan sera gazları bu sektöre ait açıklamalarda ele alınmıştır. Benzer şekilde Koku Yönetmeliği kapsamına giren şikayet ve kokulu madde emisyon ve imisyonları için de bu sektörde yaygın olan NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, asit buharları vb. kokulu gazlar incelemelere dahildir. Bu kokulu gazlardan tekil olarak havaya verilir koku şikayetine yol açanlar bu kimyasalların konsantrasyonları üzerinden yani hava kirleticisi olarak değerlendirilir. Diğer yönetmelik hükümleri de ayrıca geçerlidir.

Ancak kokulu gazların,

- Tek başına havadaki konsantrasyonu hava kirleticisi emisyon veya dış hava sınır değerlerinin altında olduğu halde, koku eşik değerinin üstünde olabilir. Bu taktide şikayete konu olaylarda koku yönetmelik hükümleri uygulanır.
- Farklı kokulu gazlar birlikte atıldığında yine her birisi için hava kirliliği emisyon ve dış hava sınırlarına göre karar verilir. Herhangi birinin konsantrasyonu sınır değerlerin altında olduğu halde koku şikayeti varsa koku yönetmelik hükümleri devreye girer.

Özellikle az atıklı teknolojik uygulamaların aranacağı yeni tesislerde, birden fazla yönetmelik hükümleri ile ilgili hususlara özen gösterilmesi esastır.

## 2. KİMYASAL GÜBRE ÜRETİMİ

Gübreler, bitki büyümesine katkı yapması için toprağa veya bitkiye verilen yoğunlaştırılmış aktif besin maddeleridir. Bitki beslenmesinde ana girdiler olan karbon, oksijen ve hidrojenin yanı sıra önemli miktarda yardımcı maddelere de ihtiyaç vardır. Genelde gübre olarak nitelenen bu maddeler, önem ve ihtiyaç duyulan miktarlarına göre birincil, ikincil ve mikro besin maddeleri sınıfında yer alırlar. Azot, fosfor ve potasyum birincil gübrelerdir. Bitkiler azotu, amonyak, nitrat veya üre bileşimindeki azot formlarında, fosforu tekli veya triple süper fosfat içeriğinden çözülmüş olarak, potasyumu ise potasyum klorür veya sülfat halinde alabilmektedir. İkincil besin maddeleri ise kalsiyum, magnezyum ve kükürttür. Bunlar bazı kimyasal gübrelere eklenebilir. Mikro besin maddeleri ise bor, klor, bakır, demir, manganez, molibden, çinko gibi elementlerdir ve bunlar ancak çok az miktarda tüketilirler. Mikrobeyin maddeleri, miktar ve konsantrasyonlarının fazla olması halinde bitki ve toprak zarar göreceği için çok özenli olarak eklenmelidir.

Bitki beslenmesi, gıda ve hammadde üretimi açısından hem geçmişten günümüze, hem de gelecekte en önemli konular arasında yer almaktadır. Bu da yeterli organik nitelikli gübrelerin miktarda çok fazla olmadığı dikkate alındığında konsantre kimyasal gübre üretiminin öneminin ne kadar büyük olduğunu açıklamaktadır. Bununla birlikte yoğun olarak üretilecek organik nitelikli biyokimyasal gübrelerin geleceği de parlak görünmektedir. Bu dalda da biyolojik kütlelerin üretimi için kimyasal gübrelere ihtiyaç vardır.

Biyoteknolojinin önemli olduğu bir diğer nokta da ucuz ve bol miktarda hidrojen üretiminin ileride biyoteknolojiye bağlı olarak gelişme olasılığıdır. Özellikle atık nitelikli besin maddelerinin devreye girmesi ile veya kimyasal gübrelerin mikrobiyal kütlelerin üretiminde yer almasıyla, kimyasal gübre sektöründe birçok gelişme yaşanabilir.

Kimyasal gübre tanımında, üre ve üre-amonyum nitrat (UAN), amonyum nitrat (AN), kalsiyum amonyum nitrat (CAN), süper fosfat (tekli/single SSP ve üçlü triple TSP) ve kompoze (NPK, azot-fosfor-potasyumlu) gübreler yer alır. Üretilen gübre türüne göre hammaddeler Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Üretilen gübre türüne göre hammaddeler

Üre ve UAN (üre amonyum nitrat)	Amonyum nitrat ve CAN (kalsiyum amonyum nitrat)	NPK
Amonyak ve amonyum nitrat	Amonyak, nitrik asit ve kalsiyum karbonat	İki ayrı yoldan elde edilir. 1) Nitrofosfat yolunda kullanılan başlangıç maddeleri amonyak, nitrik asit ve fosfat kayası, 2) karışık asit yönteminde ise başlangıç maddeleri amonyak, nitrik asit, sülfürik asit, fosforik asit, fosfat kayası ve ek olarak potasyum, magnezyum ve kükürt gibi ilavelerdir.

Gübre üretim tesislerinde bazı durumlarda birlikte, bazen de ayrı ayrı olmak üzere, üretilen gübrenin türüne göre daha da çeşitli başlangıç maddeleri kullanılır. Kimyasal gübre üretiminin ana başlangıç maddeleri amonyak, nitrik asit, sülfürik asit ve fosforik asittir. Bu maddelerden bir kısmı tesise dışarıdan getirilmekte, diğer bazıları ise aynı tesiste üretilmektedir.

Bir gübre üretim işletmesindeki ana üretilmiş maddeler ve onların doğal hammaddeleri şöyledir:

- Amonyak: Hava, su ve hidrojen kaynağı olarak nafta, doğal gaz, sıvılaştırılmış petrol gazı, petrol fraksiyonları, hatta kömür gibi hidrokarbonlar
- Nitrik asit: Hava, su ve amonyak
- Sülfürik asit: Su ve kükürt
- Fosforik asit: Su ve fosfat kayası

Kimyasal gübre üretim tesislerinin madde girdi-çıkıtları olarak birbirleriyle entegrasyonunu aşağıdaki şemada görmek mümkündür. Bu şema, bu çalışmada açıklaması ve kısa özeti bulunan ve hava kirletici emisyonları yapan tesisleri özetlemektedir.

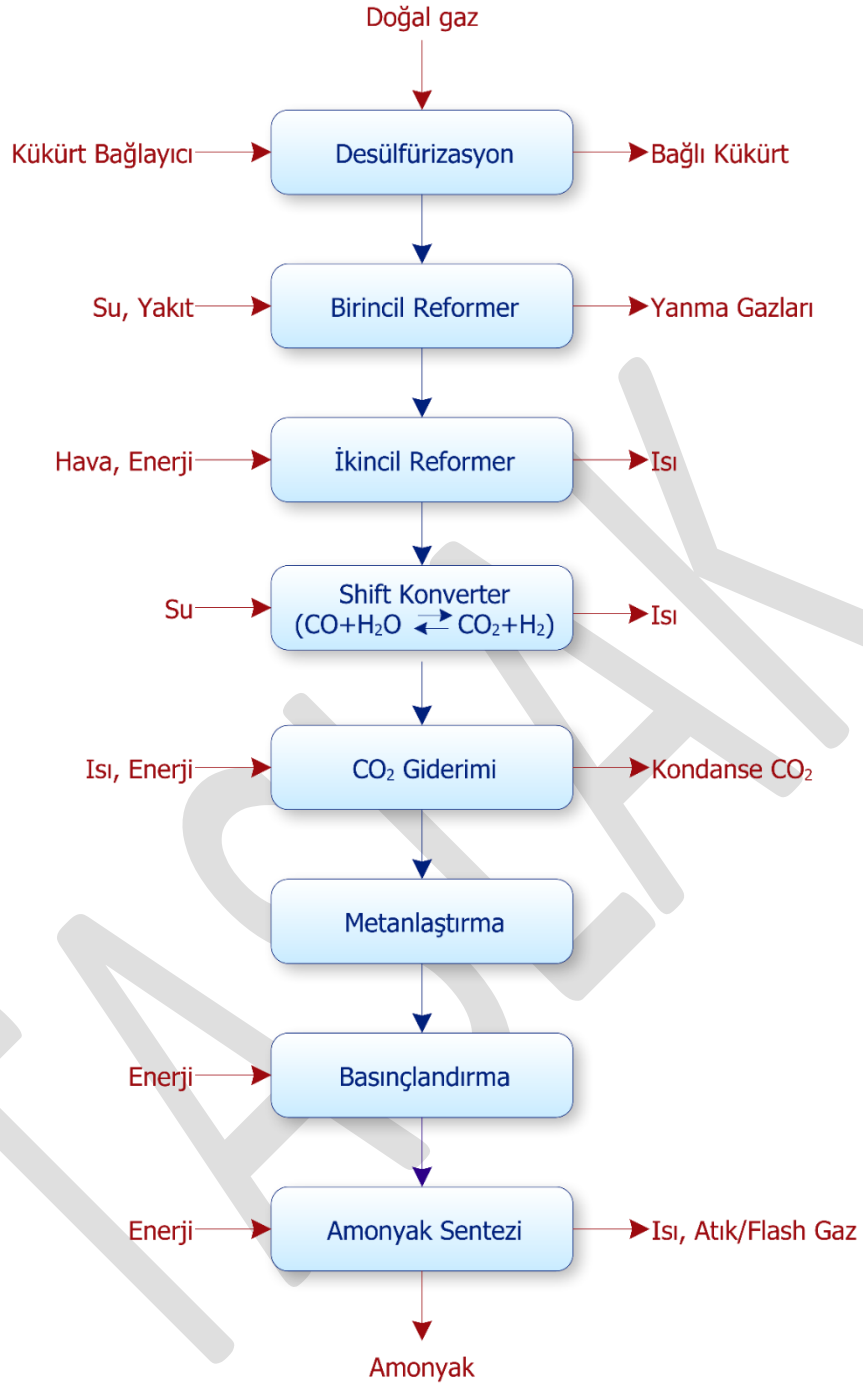


sentezleme yöntemine dayalıdır ve kimya sanayiinin 100 yılı aşkın zamandan beri tanıdığı temel bir yöntemdir.

Günümüzde kullanılan teknolojiler esas alındığında ve yakıt ekonomisinin gereği olarak başlıca iki grup amonyak üretimi vardır:

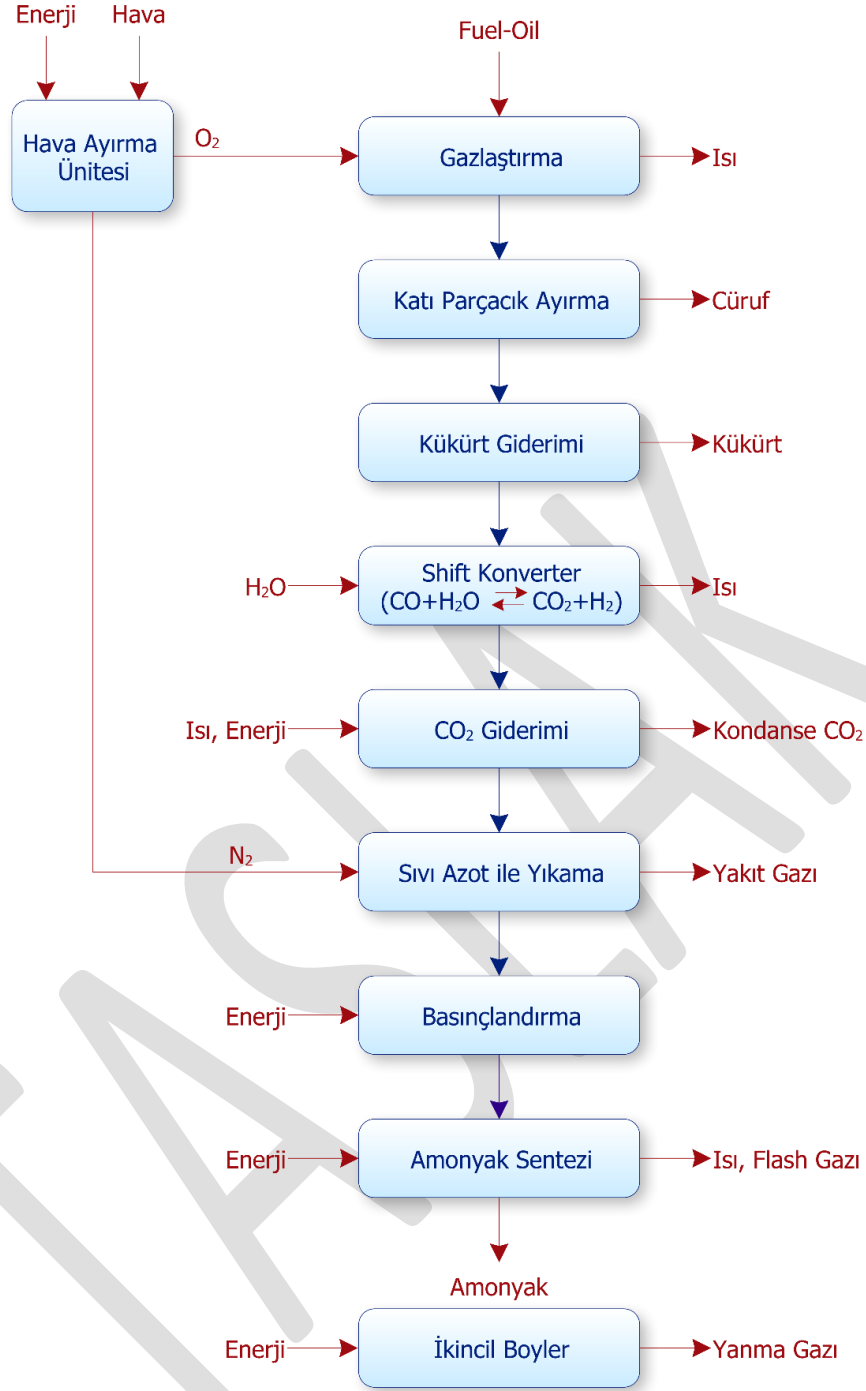
- Doğal gaz ya da başka bir hafif hidrokarbon kaynağının (sıvılaştırılmış doğal gaz ya da petrol gazları, nafta vb) gibi girdilerden su buharı ile reforming işlemleri yolu ile,
- Ağır fuel oil, kömür veya petrol vakum residü yağlarının kısmi oksidasyonu ile.

Günümüzde dünya amonyak üretiminin yüzde 85 kadarı hafif yakıtlardan buhar reformingi ile elde edilmektedir. Güncel teknolojilerin uygulama sıklığını, gelişimini ve yakıt ekonomisini göz önüne aldığımızda bunun nedenlerini görebiliriz. Doğal gaz ile çalışan bir buhar/hava reforming blok akım diyagramı Şekil 2’de, ağır yağ ve benzeri hidrokarbonlara dayalı sistemlere ait blok akım diyagramı Şekil 3’de verilmektedir.



**Şekil 2.** Doğal gaz kullanımı ile amonyak üretimi akım şeması





**Şekil 3.** Ağır yağlar kullanımı ile amonyak üretimi akım şeması

Şekil 3 ve benzeri süreçlerle ağır yağlar, hatta kömür, atık ve benzeri düşük kaliteli hidrokarbon kaynakları değerlendirilebilmektedir. Bununla birlikte günümüz ekonomisinde, Şekil 1’de gösterilen ve hafif yağlarla yapılan üretim, Şekil 2’de gösterilen üretime kıyasla ilk yatırım ve işletme giderleri yönünden daha elverişlidir. Günümüzde buharlı reforming sistemlerinde elde edilen amonyağın birim üretim maliyeti, kısmi oksidasyonlu süreçlere göre 1,2 – 2,4 kat daha ekonomik olabilmektedir. Fark, kullanılan yakıtın türü ve teknolojik ayrıntılardan dolayı ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber,

gelecekte kısmi oksidasyon prosesi, havadan ayrılmış azot akımı, girdi olarak düşük kaliteli yakıtlardan elde edilen hidrojen kullanılarak ve çok daha gelişmiş katalizörler yardımıyla daha uygun bir seçenek olabilecektir. Çünkü yakıt seçeneğinin fazlalığı ve hammadde esnekliği, buna bağlı olarak eklenip çıkartılabilecek ara işlemlerin varlığı gelecekte günümüzde geleneksel olmayan atık hidrokarbon kaynaklarının, ya da biyokimyasal yöntemlerle elde edilecek hidrojenin kullanımını daha ekonomik kılabilir.

Ağır yağlar ve kömür gibi hidrokarbon hammaddeleriyle kısmi oksidasyona dayalı olarak çalışan amonyak tesislerinde hammaddenin gazlaştırılarak hidrojen kaynağı olarak kullanımı esastır. Bu amaçla saf oksijenle oksidasyon yapılır. Bu da havanın ayrıştırılarak saf oksijen ve saf azot elde edilmesine dayanır. Proseste saflaştırılan hidrojen gazı sıvı azot ile yıkanır ve stokiyometrik oran oluşturulur. Böylece elde edilen sentez gazı amonyak ünitesine alınır. Sentez daha önce bahsedilen buharlı reformer sistemine çok benzer ama daha temiz gazlarla çalışıldığı için daha kolay ve verimlidir. Bu sistemde purge gaz çıkışı oluşmaz.

Böylece buhar reforming sistemine kıyasla bir çok ünite ve kirlitici ortadan kalkar. Onun yerine hidrojen eldesinden gelen safsızlıklar, yakıt içeriğindeki metalik, anorganik vb. maddeler kirlilik kaynağı oluşturur. Bu nedenle atık gazlarda desülfürizasyon, hatta kükürt miktarı çok yüksek olduğunda Claus prosesi ile hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) ve elementel kükürt eldesi bile gündeme gelmektedir. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) giderimi de gaz akımının katkılı absorpsiyonla yıkanması yoluyla yapılır.

### **2.1.2. Amonyak üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve emisyonlar**

Hafif hidrokarbonlu gazlardan buhar reforming yönteminde başlıca şu atık gaz emisyonları söz konusudur:

- Birincil reformerden yanma atık gazları: azot oksitler (NO<sub>x</sub>), karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar (HC)
- CO<sub>2</sub> temizlemeden gelen atık gaz akımı: CO, CO<sub>2</sub>, metan (CH<sub>4</sub>)
- Kompresörlerden, diğer pompa ve makinelerden gelen yağ buharı içeren gazlar
- Kaçak emisyonlar, flanş ve dişli kutularından gelen gazlar ve kokular,
- Sentez ünitelerinden gelen atıkgaz (flash) çıkışları, purge ve kaçaklar. (Purge içeriğinde ısı ve yanabilir maddeler bulunduğundan bunlar reformer yakma tesisine gelen yakıtı eklenebilmektedir)
- Ara ara yapılan blöfler ve fleyr bacalarından emisyonlar.

1500 ton/gün kapasiteli bir tesisin buhar reformer ünitesinden % 3 fazla oksijen hesabıyla çıkan kuru gazların debisi 200.000 Nm<sup>3</sup>/saat mertebelerinde olup içerisinde % 8 CO<sub>2</sub> bulunabilir. NO<sub>x</sub> emisyonları 200-400 mg/Nm<sup>3</sup> (98-195 ppmv) olup, bunun emisyon miktarı 0,6-1,3 kg NO<sub>2</sub>/ton amonyak aralığındadır. Ayrıca yakıtı bağlı olarak çok az miktarda SO<sub>2</sub> emisyonu beklenebilir.

**Amonyak depolama, transfer ve sevk sistemleri:** Amonyak -33°C derecesinde sıvılaşıp bir gazdır. Basınç altında daha da kolay sıvılaştırılabilir. Böylece üretim sonrası gaz olarak aynı tesiste veya çok yakında hemen tüketilmeyecek ise sıvı olarak depolanır, boru hatlarıyla uzaklara gönderilebilir. Karayolu, demir veya deniz yoluyla nakli için tankerler doldurulup, özel depolara sevk edilebilir. Depolama,

- tam soğutmalı büyük kapasiteli (10.000-30.000 en çok 50.000 tonluk tanklarda
- 1700 ton civarında kapasiteye sahip basınçlı küresel veya silindirik depolarda

kısmen soğutmalı daha küçük tanklarda yapılabilir.

Depo ve tanklar normal durumlarda emisyonu neden olmazlar. Tanklardan amonyak kaçakları da pek beklenmez. Kaçaklar en çok depo ve tankerlere dolun ve boşaltım sırasında görülür.

Bu gibi kazalar az rastlansa da gazın zehirli ve kötü kokulu olması, yayılma özelliği fazla olan tehlikeli ve zararlı niteliği göz önüne alındığında, özellikle yoğun yerleşim alanlarında ve yakınlarında depolama, sevk ve nakil yapmamak en doğrusu olur.

Transfer sistemlerinde amonyak nakli sırasında madde akışını kesip durdurabilen izolasyon vanaları yer almalıdır. Ayrıca bunlara destek amacıyla enerji kesintileri de dikkate alınarak çalışan uzaktan kumandalı vanaların transfer hatlarında yer alması gereklidir. Sıvı amonyak boru hatları, belli aralıklarla yerleştirilmiş bu vana ve destek sistemleri ile donatılmış olmalıdır. Vanalar arasındaki mesafe, içeride kalan amonyak gazı miktarının boşaldığı durumda miktarca yakın yörede büyük hasar yaratmayacak konsantrasyonlara sahip olabileceği şekilde tayin ve tespit edilir.

**Amonyak üretiminde koku sorunları:** Üretilen ve/veya tüketilen kimyasalların, örneğin amonyak, nitrik asit vb. maddelerin kaçak ve emisyon noktaları etkili koku kaynaklarıdır. Koku emisyonları için uygun sınırlamalar getirilmesi gerekli olabilir. Ayrıca şikayet durumlarında yakınlardaki yerleşim alanlarında Koku Yönetmeliğine göre dağılım modellemesi ve dış ortamda emisyon çalışması yapılması gereği doğabilir. Havadaki konsantrasyonları koku eşliğinin altında kaldığı hallerde bile amonyak gibi bazı kimyasal gazların güvenli solunum seviyeleri sağlık riski taşıyabilir; bu durumda hem işyeri ortamında, hem de tesislerin çevresinde özenli denetimlere gerek vardır.

**Buhar ve ısı üretimi :** Buhar ve enerji sistemleri, amonyak üretim tesislerinde en önemli yan işlemleri içerir. Buhar reforming ile çalışılan bir amonyak tesisinden çıkan atık ısının değerlendirilmesi sistem ekonomisi için şarttır. Öyle ki iyi tasarlanmış bir tesisin enerji bakımından yaklaşık olarak kendi kendine yeterli olması, dışarıdan sadece küçük bir miktar basınçlı buhar fazlası ve elektrik alımı ile yetinebilmesi beklenir.

### 2.1.3. Amonyak üretim tesislerinde emisyon azaltımı ve kontrolü

Yoğun kimyasal işlemler içeren kimyasal gübre üretim tesislerinde gerek atıksu gerekse emisyon azaltma işlemleri, en önemli çalışma alanlarının başında yer alır. Atık gaz akımları (purge ve flash bacalarından) kadar, kondensat içeriğindeki gazlar, gaz ve sıvılaştırılmış gaz içeren basınçlı tanklar ile bu tankları kontrol eden vanaların tipi ve bakım koşulları, malzeme nakli yapılan boru hatları, tahliye noktaları, kirletici yıkama ve ayırma sistemleri, amonyak ve amonyum bileşikler, dumanlı kondensat atıklarından ileri gelen atık gazların tutma ve yıkama sistemleri gibi pek çok kirletici emisyon noktasından veya yaygın alan kaynaklardan dolayı kirlenme kontrolü yoğun çabaya ihtiyaç gösteren bir alandır. Atık azaltım tekniklerinin uygulanması, özellikle malzeme aktarım sistemlerinin, vana ve aktarma elemanlarının risklerini minimize edecek şekilde işletilmesi, bakım programlarına özen gösterilmesi ve denetimi önem taşır.

Amonyak üretimindeki en önemli emisyon NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>) olup, yakma sisteminde ve brülörlerde özel önlem almayı gerektirmektedir. Bu amaçla,

- Yakıcıda yanma havası azaltılıp, yakıt gazları ön ısıtmaya tabi tutulabilir
- Yanma odasına buhar/inert gaz enjeksiyonu yapılabilir
- Yakıtta eklenen geri devir purge gazları içerisinde bulunan amonyak azaltılabilir
- Oksijen fazlalığı azaltılabilir
- Düşük NO<sub>x</sub> brülörleri kullanılabilir
- Yanma sonrası atık gazlarda DeNO<sub>x</sub> önlemleri düşünülebilir.

Proseste meydana gelen ve havaya karışan CO<sub>2</sub> gazı, varsa aynı tesiste veya yakın tesislerde bulunan diğer işletmelerdeki CO<sub>2</sub> ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılabilir. Bu seçenek daha çok saf CO<sub>2</sub> çıkışları için geçerli olup, hava ile karışık haldeki CO<sub>2</sub> için fazla bir kullanım şansı yoktur.

Kısmi oksidasyonlu ağır yağ vb. hammaddeli (Şekil 2 deki gibi) sistemlerde ise yukarıda verilen emisyonlar listesinde ilk olarak gösterilen buhar reformer çıkış gazları yoktur. Onun yerine ikincil bir buhar ve güç santrali kurulu olabileceği için onun yanma gazları bulunabilir. Bu kuvvet santralının çıkış gazında yapılan kirlilik giderme işlemleri ve varsa CO<sub>2</sub> giderim üniteleri emisyonların seviyesini belirler. Eğer varsa atık gazdan kükürt giderme ünitesinin ardından gelen kükürt elde etme tesisine ait kuyruk gazlarının kükürtoksitler (SO<sub>x</sub>) emisyonlarına bakılmalıdır. Kullanılan yakıt türüne bağlı olmakla birlikte, eğer özel bir CO<sub>2</sub> giderim ünitesi yok ise buhar reformerinden daha fazla CO<sub>2</sub> (1500 mg/Nm<sup>3</sup> gibi) konsantrasyonu beklenir. H<sub>2</sub>S kontrol ünitesine bağlı olarak H<sub>2</sub>S hacimsel konsantrasyonu 0,3 ppmv, metanol en çok 100 mg/Nm<sup>3</sup>, CO 30 mg/Nm<sup>3</sup>, partikül maddeler (alınan toz giderme önlemlerine bağlı olarak) 50 mg/Nm<sup>3</sup> ve NO<sub>x</sub> 500 mg/Nm<sup>3</sup> gibidir.

Bu tesislerde purge gaz akımı bulunmadığı için amonyak sentezinden gelen kondensat içinde amonyak kirliliği yoktur. Ama CO<sub>2</sub> giderimi öncesinde amonyak üretiminin tonu

başına 1 m<sup>3</sup> kondensat çıkar. Bu sıvı içinde 1 kg amonyak ve 1 kg metanol çözülmüş halde bulunabilir. Bu gazlar sıvıdan sıyrılarak ayrılmalıdır, sıyrıcı verimleri %95 kadardır; geri kazanılan maddeler ürün hatlarına, su ise kazana geri döndürülmeye elverişlidir. Azot gazı fazlası ise sorunsuz olarak havaya verilebilecek durumdadır.

Amonyak sentezine gönderilen sentez gazında CO veya CO<sub>2</sub> kalması istenmez. Bu yüzden de sentez gazı öncelikle hidrojenle reaksiyona girip metana dönüştürülür. Metan, amonyak sentezi esnasında etkisiz bir bileşendir, yani inerttir. Hidrojen içinde reformerdeki yanma havasından kalan argon ile metana birlikte inert gazlar denir. Bunlar amonyak sentezine fazla bir olumsuz etki yapmazlar. Ancak metanlaştırma işlemleri sırasında meydana gelen su buharı sakıncalıdır. Buhardan kurtulmak için metanlaştırıcı ünitenin çıkış gaz akımı yoğunlaştırma ünitelerine alınıp önce soğutulur, sonra kondensasyon/absorpsiyon işlemleri ile sıvı halde su ayrılır. Bu kondensat sıvısında kalan gazlar da emisyon kaynağıdır.

Diğer taraftan sentez sonrası kalan gazlardaki inert gazlar elde edilen sıvılaştırılmış amonyak içerisinde çözünmezler, sentez kademesine geri döndürülen gaz akımında kalırlar. Bu nedenle sentez çevriminden uzaklaştırılmaları (purge edilmeleri) gerekir. Purge gazları, içerdikleri yanabilir maddelerden yararlanmak amacıyla buhar reformer adımına geri döndürülür. Ancak bu esnada fazla miktarda amonyak gazı da taşıyabilir. Bu da yanma sırasında NO<sub>x</sub> çıkışını arttırdığı için sorun yaratabilir. Önceden purge gazlarının suyla yıkanıp amonyak seviyesi düşürülerek yakıt hattı veya hidrojen geri kazanımına geri devri uygun bir seçenektir. Veya baca çıkışı öncesinde DeNO<sub>x</sub> uygulamalarına ihtiyaç doğar. Başka bir yöntem ise yanma esnasında low-NO<sub>x</sub> brülörler kullanılmasıdır. Bu yöntemlerle amonyak tesisinin yanma atığı gazlarının hava kirliliği normlarına uygunluğu sağlanabilir.

**Az atıklı amonyak tesis tasarımı:** Yeni kurulacak amonyak üretim tesislerinde ise gerek CO<sub>2</sub>, gerekse diğer kirlenici bileşenler için en baştan alınabilecek önlemleri içeren ve seçilebilecek atık azaltım teknolojileri şöyledir:

- aMEDEA standard 2-aşamalı prosesi ve benzerleri
- Benfield prosesi (HiPure, LoHeat gibi)
- Selexol veya benzeri fiziksel absorpsiyonla çalışan yöntemler.

Bu ve benzeri atık azaltıcı yöntemler, yeni kurulacak amonyak tesisleri için söz konusudur. Ayrıca sadece CO<sub>2</sub> azaltımına hizmet vermese de, PSA (Pressure Swing Adsorption) yönteminin kullanılması yeni amonyak üretim tesislerinde söz konusu olabilir.

Amonyak tesislerinde NO<sub>x</sub> ve CO<sub>2</sub> sorununun yanı sıra, yeni ünitelerin tasarımında kirlilik önleme/atık azaltma amacıyla dikkat edilmesi gerekli noktalar vardır. Bunlardan en önemlisi amonyak sentez koşulları ile ilgilidir. Bilindiği gibi amonyak sentezi, basınçlı gazlarla yüksek sıcaklıkta gerçekleşen metal katalizörlü bir reaksiyona dayanır. Ancak reaksiyon teorik nedenlerle dengesiz olduğundan, gazların katalizörle ilk temasında

stokiyometrik olarak beklenenin sadece % 15 kadarı amonyak haline dönüşür. Bu oluşan amonyağın hızla soğutulup sıvılaştırılarak uzaklaştırılması, kalan gazların ise geri döndürülüp yeni gelen (make-up) gaz karışımına eklenmesi gerekmektedir. Düşük amonyak sentez verimlerini arttırarak reaksiyonu hızlandırmak, basınçlandırma ve ısıtıp/soğutma için gereken enerji tüketim seviyesini azaltmak önemli araştırma konularıdır. Bu nedenle geleneksel demir esaslı katalizörler yerine rutenyum esaslı katalizörler geliştirilmiştir. Böylece amonyak üretim verimi yüzde 20-30 seviyelerine yükselebilmektedir.

Yeni tesis tasarımında en iyi mevcut teknolojiye ulaşabilmek için tasarım aşamasından itibaren şu noktalara özen gösterilmelidir:

- Tesise giren karbon birimi başına buhar sarfını azaltabilecek önlemler
- Birincil buhar reformeri ile yetinmeyip, ikincil bir reformer ile verimi arttırmak
- İyi bir nihai ürün temizleme sistemi kurup çalıştırarak
- Yüksek verimli bir amonyak sentez bölgesi aşamalandırması kurarak, gaz akımının çevrimini daha başarılı hale getirmek
- Yüksek verimli katalizörler yardımı ile daha düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı aramak
- İyi bir enerji yönetim sistemi geliştirmek.

## 2.2. Amonyum Nitrat (AN) ve Kalsiyum Amonyum Nitrat (CAN) Üretim Tesisleri

### 2.2.1. Amonyum Nitrat ve Kalsiyum Amonyum Nitrat Üretimi

Amonyum nitrat (AN,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) en fazla kullanılan azotlu gübredir. Amonyum nitrat aynı zamanda patlayıcı madde olarak da kullanılır. Nitrik asitin amonyakla nötralize edilmesiyle elde edilir. Bu reaksiyon atmosfer basıncından başlayarak 3-4 bara kadar basınçlarda ve 132 °C ile 185 °C arası sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. İşletme koşullarına göre değişmekle birlikte elde edilen amonyum nitrat çözeltisi %50-70 konsantrasyondadır. Sonuçta elde edilen konsantre amonyum nitrat çözeltisi kurutulduktan sonra bir katı gübre oluşur. Tesis kapasiteleri ihtiyaca göre çok esnek bir aralıkta (birkaç yüz ila 3600 ton/gün arasında) seçilebilmektedir. Amonyum nitrat gübresinin azot değeri %35 N'dir.

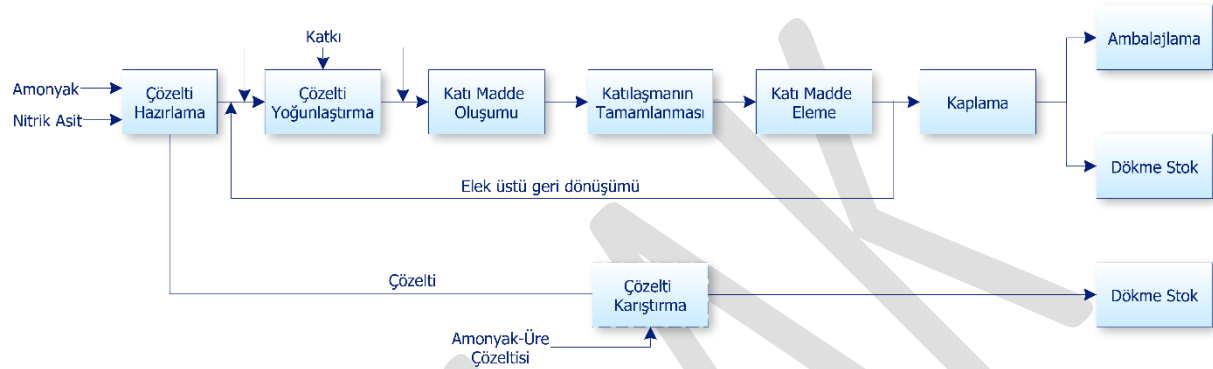
Amonyum nitrat, çeşitli şekillerde bitki beslemesinde kullanılabilirdiği için ilk aşamada üretilen amonyum nitrat çözeltisi;

- Çözelti şeklinde depolandıktan sonra ya bu halde kullanılır veya başka tesislere sevk edilip ek işlemlere tabi tutulur,
- Prilleme (granülasyon) işlemine tabi tutularak katı haldeki amonyum nitrat gübresi elde edilir,

Katı katkı maddeleri, mesela kalsiyum karbonat (öğütülmüş kireç taşı, dolomit tozu veya başka bir üretimden yan ürün olarak çıkan kalsiyum karbonat gibi) ile karıştırılıp, daha sonra prillene (veya granülene) CAN katı gübresi elde edilir.

İhtiyaca göre sıvı amonyak kullanılıp, buharlaştırma yapılarak, buharlaştırma enerji kaynağı olarak da tesisin atık ısısından yararlanmak suretiyle çalışmak mümkündür.

Amonyum nitrat ve kalsiyum amonyum nitrat üretimi üç aşamalı olup Şekil 4'te amonyum nitrat üretim prosesi için genel akım şeması verilmiştir.



Şekil 4. Amonyum nitrat üretim prosesi

Aşamalar; nötralizasyon, buharlaştırma ve katılaştırma (prilleme/granülasyon) olup, bunlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

**Nötralizasyon:** Ekzotermik bir reaksiyonla gaz amonyak ile nitrik asit birleşerek amonyum nitrat ve suya dönüştürülür. Nitrik asit reaksiyona girmeden ön ısıtmaya tabi tutulur, özellikle seyreltik asit kullanılan tesislerde ön ısıtma şarttır. Bu işlem için tesisin ileri aşamalarında meydana gelen buhar ve sıcak kondensattan yararlanılabilir.

Nötralizasyon işlemi tek veya iki kademeli olabilir. İki kademeli sistemlerde ilk reaktör asidik, ikinci reaktör nötral pH seviyelerinde çalışır. Reaktörler farklı teknolojilerde farklı seçilen basınç ve sıcaklık koşullarına sahiptir. Amonyak akımının taşıyabileceği azot, hidrojen ve metan gibi gaz haldeki safsızlıklar, nötralizasyonu hava kirletici olarak terk eder. Ancak bunların miktar ve ayrıntıları kullanılan hammadde ve tesis özelliklerine göre değişir.

Nötralizasyon reaktörleri, reaktiflerin içinde serbestçe kaynayabileceği geri devirli hazneler veya boru tipi reaktörler olabilir. Seçilen reaktör türü de çevreye verilen hava kirletici emisyonları etkiler:

- İki kademeli nötralizasyon, buharın birinci kademede, amonyağın ise ikinci kademede çıktığı sistemlerdir. Dolayısı ile amonyak ekonomisi daha iyidir, kirleticilik özelliği de azalmıştır.
- Tek aşamalı nötralizatörler daha basit ve ucuzdur.

- Daha yüksek basınçlarda çalışıldığında, daha yüksek sıcaklıkta buhar ve daha konsantre amonyum nitrat çözeltisi elde edilir. Dolayısıyla çıkan buharın tesiste ileri aşamalarda kullanılma şansı fazladır.
- Nötralizasyon prosesinin kontrolü kayıp ve kaçakların önlenmesinde önem taşır. Bu kontroller pH ve sıcaklık parametrelerinin özenle takibini gerektirmektedir.

Prosesin ileri aşamalarındaki filtrelerde tutulan veya güvenlik normlarını zorlayan durumlarda meydana gelebilen emisyonlardan kaçınabilmek üzere bazı tesis tasarımcıları, emisyon akımlarından tutulan amonyum nitrat katı partiküllerini prosese geri beslemekten bile kaçınmaktadırlar.

Nötralizatörlerde meydana gelen buharda bin ppm'ler seviyesinde amonyum ve amonyum nitrat bulunabilmektedir. İyi bir nötralizasyon reaktörü tasarımı ile bu seviyeler bir kaç yüz ppm'lere düşürülebilir. Aksi halde buharın temizlenmesi, hatta yoğunlaştırıldıktan sonra elde edilen sıvının temizlenmesi gerekli olur. Ya da kapalı devrede buhar, evaporatörlerde veya amonyak ya da nitrik asit giriş akımlarını ön ısıtmak için kullanılabilir.

Özellikle buhar içerisinde bulunan amonyum nitratın çok küçük partiküller halinde olması yüzünden gaz akımından ayrılması çok zor olmaktadır. Bu nedenle buhar akımına damlacık tuzakları ve yıkayıcı sistemler ile bunların kombinasyonlarını uygulamak gerekir.

Buhar içerisindeki serbest amonyağı gidermek üzere nitrik asit eklemeli yıkama sıvıları yıkayıcı ünitelerinde kullanılabilir. Bu üniteler; dolgu kolonlar, elek tablalı sulu yıkama kuleleri veya venturi yıkayıcıları şeklinde olabilmektedir. Gazlar yıkayıcıdan çıkarken damlacık tuzakları gerekir; tel örgü ped şeklinde tuzaklar, plakalı separatörler, elyaf (PTFE gibi) örgü tipi separatörler gibi..

Buhardan elde edilen kondensat ayrıca temizlenmelidir; mesela temiz hava veya buhar yardımıyla amonyak sıyırması yapılabilir, distilasyon uygulanabilir, membran separatörler kullanılabilir. Bu amaçla iyon değiştiriciler de düşünülebilir ama bu durumda özel emniyet önlemlerine ihtiyaç vardır.

Yukarıda sayılan yöntemler mevcut tesislere sonradan eklenebilecek (retrofit) türdendir. Veya yeni tesis alırken bu teknolojik yenilikleri aramak gerekir. Bunların varolduğu tesisler en iyi teknolojik uygulamalara sahip tesislerdir.

**Buharlaştırma:** Amonyum nitrat çözeltisi elde edildikten sonraki aşamadır. Piyasa koşullarına göre amonyum nitrat ürününde ne kadar su kalabileceğine karar verilir. Katı AN elde edilecekse prillemeye girmeden önceki noktada su içeriğinin %1'den küçük olması aranmaktadır.



Buharlaştırma için atmosfer basıncı hatta vakum altında çalışılır. Amonyum nitrat moleküllerinin parçalanmaması için doygun buhar kullanımı tercih edilir. Vakum evaporasyonu yapıldığında nötralizatörden gelen buharı kullanmak mümkündür.

Evaporatörden gelen buharda bir miktar amonyak bulunması kaçınılmazdır, bu amonyağın temizlenmesi gerekir.

Tesislerde yaygın kullanılan evaporatörler çevrimli ünitelerdir; borulu ve dıştan korunmalı (shell-and-tube tipi) eşanjörler veya düşen film evaporatörleri gibi. Hepsinde çıkıştaki buhar kirlidir, bu yüzden havaya verilmeden önce temizlenmeleri gereklidir. Bu amaçla en iyi teknolojik uygulama olarak şu önlemler kabul edilebilir bulunmuştur:

nötralizatör çıkış buharı temizliğinde benzer damlacık tuzakları,

ince toz ve duman içeriğindeki sis niteliğindeki partikülleri tutabilen yıkayıcı üniteler kullanılır.

Veya buharı önce kondensata çevirdikten sonra, eğer varsa nötralizatörden gelen kondensatla birleştirerek ikisini birlikte arıtan bir uygulama yapılabilir.

**Prilleme (veya granülleme):** Amonyum nitrat (AN) ve kalsiyum amonyum nitrat (CAN) üretiminde katılaştırma için daha çok prilleme uygulanır. CAN üretilirken yukarıdan püskürtülen çözeltinin yanısıra kalsiyum karbonat ta eklenmektedir.

Prilleme için amonyum nitrat neredeyse tamamen susuzlaştırılmış olmalıdır. Püskürtülen AN pril kulelerinde tanecikler halinde yukarıdan aşağıya düşerken, alttan yükselen hava ile karşılaşmaktadır. Bu yüzden de tepesinden kuleyi terkeden havada amonyak ve amonyum nitrat (ya da CAN) kaçakları bulunur. Kulede düşük ortam sıcaklıkları emisyonları azaltır.

## 2.2.2. Amonyum Nitrat ve Kalsiyum Amonyum Nitrat Üretim Tesislerine Emisyon Kaynakları ve Emisyon Kontrolü

Bütün üniteleri mevcut tam kapasiteli bir amonyum nitrat tesisinden havaya çıkan tipik kirleticiler, amonyum nitrat ve amonyaktır. Bu parametrelerin çıkış noktaları:

- nötralizatör(ler)
- evaporatörler,
- pril kuleleri (veya granülatörler),
- kurutucular,
- soğutuculardır.

Emisyonların tamamında en iyi teknoloji uygulaması yapan bir fabrika, havaya partikül madde olarak 200 mg/Nm<sup>3</sup>'den daha az kirlilik atar. Emisyonların büyüklüğü ise en iyi

uygulama yapılmamış bir tesiste hem amonyum nitrat hem de amonyak için 2 kg/ton-ürün seviyesindedir.

Ayrıca bu tedbirleri almamış tesislerde suya 5000 mg AN-azotu/litre, ve 2500 mg NH<sub>3</sub>-azotu/litre kadar kaçak meydana gelir. Bunların deşarj büyüklüğü sırasıyla 6 ve 3 kg AN-azotu/ton ürün olup, dikkate değer kirletici potansiyele işaret etmektedir.

Atıksu akımları ve arıtma ünitelerinden ileri gelen buharlaşma kayıpları ve gaz emisyonları ile koku sorunu olabilmektedir.

Amonyak, pril kulelerinde sulu yıkama ile, partiküller ise toz irilik sınıfındaki iri partiküller halinde daha basit toz tutma sistemleri ile tutulabilir. Ama kule içinde çökelmekte olan partiküllerin yüzeyinden buharlaşarak çıkan amonyum nitratın, çıkışta yeniden kondanse olması ile meydana gelen dumanlar için böyle tutularak emisyon kontrolü yapmak mümkün değildir. Çok uzaklardan bile görülen mavimsi bir renklenmeye neden olan bu kondanse amonyum nitrat partikülleri mikron mertebesinde tane iriliğinde oldukları için havadan ayrılmaları kolay değildir. Bu emisyonları ortadan kaldıran en iyi teknoloji sulamalı mum (irrigated candle) filtrelerdir. Mum filtreler CAN pril bacalarına uygulanmamaktadır. Benzer şekilde kalsiyum karbonat dışında katkı veya pril kaplama maddeleri kullanıldığında da sadece amonyum nitrat (AN) gübresi pril baca çıkışı için başarılı olan bu gibi kontrol sistemleri fazla başarılı değildir.

**Depolama, transfer ve sevkiyat:** Amonyum nitrat için tesise getirilen amonyak (boru hattı, depo, tank, pompa vb.) ve nitrik asit (depo, tank, pompa vb.) ünite ve sistemlerden ileri gelebilecek düzenli veya kaçak emisyonları ilgili bölümlerde ele alınmıştır. Amonyum nitratı (ve kalsiyum amonyum nitratı) katı halde depolarken, her iki gübre de higroskopik yapıda olduğu için neme karşı özel önlem almak gereklidir.. Bunlara eklenen bazı katkı maddeleri yardımıyla nem çekici özellikler denetim altına alınabilmektedir.

Amonyum nitrat çözeltisi de eğer başka tesislere böylece gönderilecek ise veya olduğu gibi kullanıma sevkedilecek ise tesiste depolanması gerekecektir. Bu ürün çözeltisinin kristallenme sıcaklığının üstünde buhar ceketli veya serpantinli tanklarda ısıtılarak depolanması ve benzer şekilde ısıtma teçhizatına sahip tankerlerle sevkiyatı gereklidir. Zaman zaman az miktarda amonyak bu çözeltiliye eklenmek suretiyle pH ayarlanır ve depolamada görülebilen amonyak kaybı da karşılanmış olur.



çözültiden sıyırma sistemleri kurularak, sentez teknolojisine ve ekonomisine önemli kazanımlar sağlanmıştır.

Üre sentezi sonrası elde edilen çözültide %75 kadar üre bulunur. Daha ileri aşamada bu çözülti katı halde üre yapımına veya akışkan bir gübreye dönüştürülebilir. Katı haldeki üre (pril veya granül) % 46 azot içerir.

Diğer taraftan sıvı gübrede üreyle birlikte az bir miktarda biüret ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2$ ) bulunabilir. Biüretin varlığı sıvı gübrenin narenciye gibi bazı bitkiler üzerinde yaprak gübresi olarak kullanımını riskli hale getirir. Sadece %1,5 ve daha az seviyelerdeki biüret içeren sıvı gübreler, narenciye hariç diğer ürünlerde sprey şeklinde kullanılabilir. Eğer çok düşük oranda biüret içeren gübre isteniyorsa bu takdirde vakum kristalizasyonu ile katı halde elde edilen üre kullanılmalıdır. Prilleme yöntemi kullanılarak elde edilen katı ürede biüret % 1-1,6 arasında olmaktadır.

Pril yöntemiyle üretilen katı üre, fiziksel dayanıklılık, nem ve sıcaklığa dayanma ve kek oluşumunun engellenmesi için bazı kaplama ve eklenti maddeleriyle takviye edilebilir.

### 2.3.2. Üre Üretim Tesislerinde Emisyon Kaynakları ve Emisyon Kontrolü

Üre imalatından gelen kirletici emisyonların başında amonyak ve partikül maddeler gelir. Bunların oluştuğu kirletici kaynaklar;

- amonyak çözültülerinden,
- sıvı ürün sentezden çıkarken,
- partikül maddeler katı maddeye dönüştürülürken
- depolama/sevkiyat sırasında örneğin torbalama vb. adımlardan ileri gelir.

Tam dönüşümlü modern sistemlerde kirletici emisyonların kontrolü geri dönüş operasyonuna entegre edilmiştir. Bu sistemlerde amonyum karbamat parçalayıcılar ve ayırıcılardan ileri gelen ve yoğunlaştırulamayan atık akımları varsa, bunlar birer kirletici emisyon kaynağıdır.

**Prilleme (Granülleme) İşlemleri Emisyonları:** Üre, katı halde satılacak ise ya pril veya granül haline dönüştürülür. Pril kulesi sisteminde önemli hacimde soğutma havası gereklidir, sonuçta prilden ayrılan havanın kulelerden tahliyesi yapılır.

Pril ünitesi, üre tesislerinin en önemli emisyon kaynaklarından birisidir. Kuleden çıkış havası eğer arıtılmazsa, önemli miktarda üre tozu (1-2 kg/ton-ürün) ve amonyak (0,7- kg/ton ürün) kirleticiyi atmosfere taşır. Partikül madde emisyonlarının yaklaşık yarısı 0,5-2 mikron boyutlu olup, üre buharının kondensasyon ürünüdür. Kalan partiküllerin de %40 kadarı amonyak ile isosiyanik asitin birleşerek yaptığı bir üre formudur ve daha geniş bir tane irilik dağılımında (0,1-3 mikron) katılardır. Yapışıp birleşerek büyüyen irileşmiş pril tozları ise,

daha da geniş bir (10-100 mikron) aralıktadır. Bunların hepsi atmosfere hava ile sürüklenebilmektedir.

Pril kulesinden partikül maddelerin kaçması, kulenin düzgün ve verimli çalışması ile ilgilidir. Bunu sağlamak üzere çıkış hava akımında,

- pril tozu tanecik iriliği dağılımını azaltacak önlemler almak yerinde olur,
- giren sıvının daha sıcak olması halinde daha çok buharlaşma olacağından partikül emisyonları artar,
- kulenin alt kısımlarında sıcaklıkların daha yüksek olması, iri prillerin iyice katılaşmasını engeller. Böylece çarpışma ve temaslar sırasında daha kırılğan priller oluşacağından dolayı tozlanma da artar,
- pril kulesinin kapasitesi toz emisyonu ile doğrudan ilgilidir,
- hava hızı yüksekse ve kule içinde havanın hızı homojen değilse iri tozların çıkışı fazlaşır,
- dışarıdaki hava durumuna bağlı olarak; bağıl nem, sıcaklık, vb. hava kirletici emisyonlarını azaltıp çoğaltabilir,
- Kule içi hava türbülanslarının durumu (diğer bir deyimle kulenin geometrik tasarımı ve işletim özellikleri) emisyonları azaltıp çoğaltabilir.

Pril emisyonlarının kontrolünde bacaya çıkmadan evvel yapılan nihai arıtma üniteleri kuru toz tutucular, yıkamalı elektrostatik filtreler, sulu toz yıkama ekipmanlarıdır. Bunlar arasında hem verim, hem de elde edilen akışkanın üretime geri devri açısından ıslak tutucular ön plana çıkmaktadır. Genel olarak pril ünitelerinde emisyon azaltımı için aşağıdaki teknikler kullanılabilir:

- Atık gaz akımlarının yıkanması; bu işlemde yıkama suyu olarak proses kondensatları uygulanarak yapılabilir.
- Pril kulesi çıkış havası üre ve amonyak geri kazanımı amacıyla ıslak tutucularla temizlenebilir.
- Amonyak pompası emniyet vanaları, fleyr bacasına; tank hava payı çıkışları tesisin ana bacasına ya da başka güvenli bir tahliye noktasına bağlanır.
- Pril yöntemi kullanılıyorsa partikül madde giderimi yapılır.
- Transfer noktaları, eleme sistemleri, torbalama makinaları vb. yerlerde havadaki tozları ayırmak üzere torba filtre bulunmalıdır. Filtrede tutulan tozlu malzeme prosese geri döndürülür.
- Çok iri üre parçacıkları, topaklanmış ürünler, vb. basınçlı suyla hızlı (flash) yıkayıcılarda çözülerek üretime geri verilir.

Pril yerine granülasyonla katı gübre yapılacak ise granülatör emisyonları daha iyi kontrolü mümkün olan emisyonlardır. Islak yıkayıcılar yardımıyla tutulacak partiküller ve amonyak geri devre elverişlidir. Ancak partiküller için tasarılanmış ıslak tutucularda amonyak tutulma veriminin ve geri devir için başarısının fazla yüksek olması da beklenmemelidir.

Asit niteliği taşıyan yıkayıcı artığı sıvılar varsa başka tesis ünitelerinde, hatta yakındaki başka gübre fabrikalarda işe yarayabilir.

TASLAK

## 2.4. Fosfatlı Gübreler

### 2.4.1 Fosfatlı Gübre Üretimi

**Amonyum Fosfat Üretimi:** Monoamonyum fosfat (MAP) ve diamonyum fosfat (DAP) şeklinde hazırlanmış kimyasallardır. Bu maddeler gübre sektöründe olduğu kadar yangın söndürücülerde ve hayvan yemi yapımında da kullanılırlar. DAP, fosfatlı gübreler arasında en yaygın kullanılanıdır. Saf monoamonyum fosfat %12,2 azot ve % 61,7 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; diamonyum fosfat %21,2 azot ve %53,7 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içerir. Piyasada satılan amonyum fosfatlar çoğunlukla %30, %54 ve %70 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içerecek şekilde ayarlanırlar. Gübre olarak hazırlanan amonyum fosfatlar ise demir, alüminyum, flor ve magnezyum gibi safsızlıklar içerebilir. Gübre değeri aynı zamanda bu safsızlık miktarlarına da bakılarak yapılır. Amonyum fosfat gübreleri katı veya sıvı olarak pazarlanabilir.

Susuz amonyak ile fosforik asit muamele edilerek elde edilir. Sıvı gübre için reaksiyon sonrasında elde edilen amonyum fosfat sıvısı, amonyaklı suda çözülür. Katılar ise reaktör çıkışındaki amonyum fosfatların döner tamburlarda granülasyonu ile katı gübre elde edilir.

Şekil 5'de görülen akım şeması TVA prosesine aittir. Burada % 93- 98 sülfürik ve kalanı fosforik asit olmak üzere asit karışımı elde edilmesi ilk adımdır. İkinci adımda ise bu asitler sıvı veya gaz haldeki susuz amonyak ile bir reaktörde (boru reaktör veya tank reaktör) karıştırılır. Bu nedenle, reaktör çıkış gazlarında amonyak bulunmaktadır. Bu gazlar yıkayıcıya alınarak amonyak geri kazanılır, yıkama sıvısı, tozlu malzeme siklonlarının sıvı çıkışlarıyla birleştirilerek en baştaki asit karışım tanklarına geri döndürülür. Amonyaklama/granülleme tamburuna alınan reaksiyon sıvısı ise burada amonyakla karıştırılarak granülendir. Bu tambura ilerideki oluşan granüllerden bir kısmı geri döndürülerek granül oluşumu hızlandırılır. Çıkışta granül ve sıvı amonyak karışımı kurutucuya girer; nemi uzaklaştırılır ve ardından soğutulur.

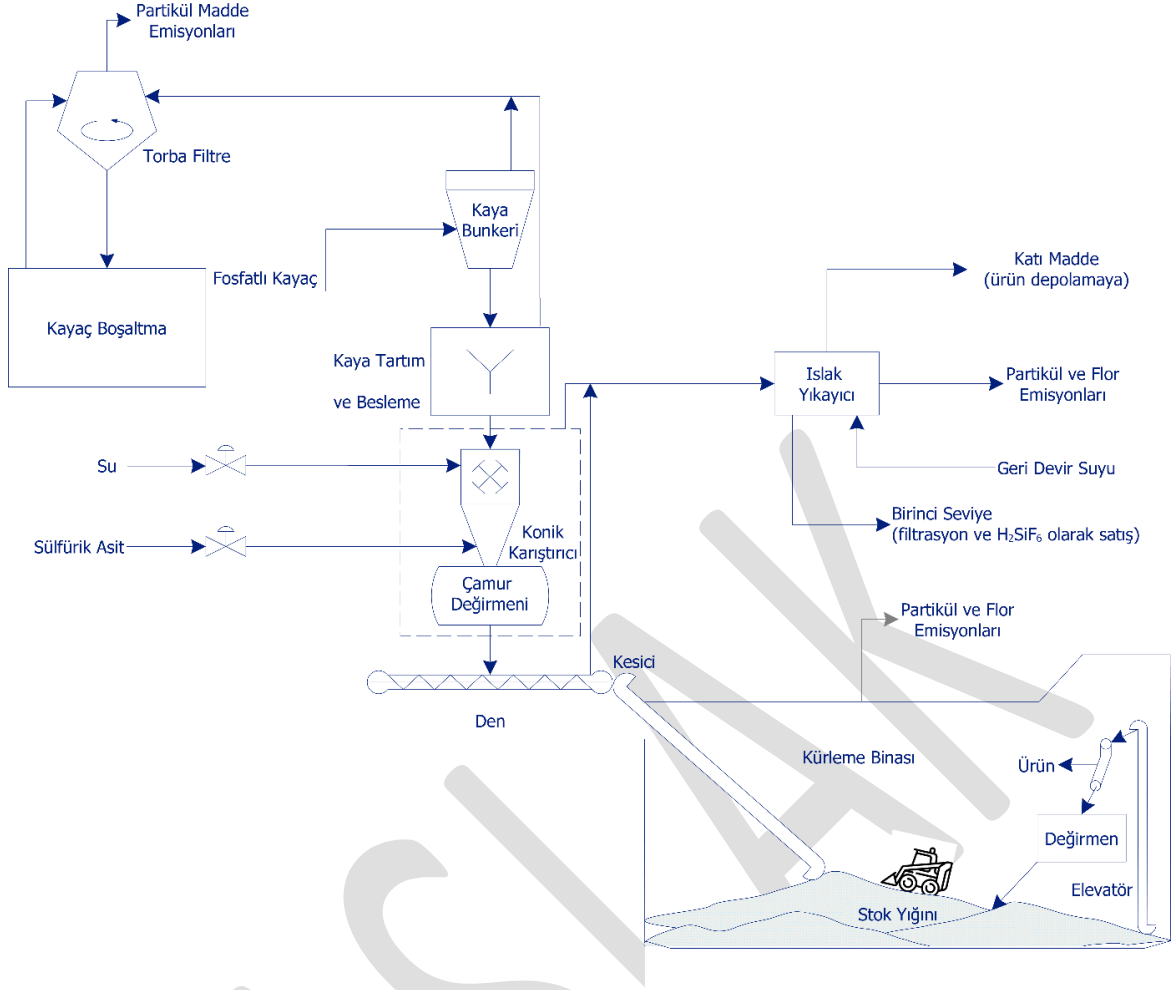
Reaktör ve amonyaklama/granülleme tamburunun çıkış gazlarında önemli miktarda amonyak vardır. Bu gazlar birleştirilerek bir yıkayıcıya gönderilir. Yeterli yıkama sonrasında atmosfere verilir. Granülleme sonrası kurutucu ve soğutucu tamburlarının çıkış gazlarında ise toz şeklinde malzeme bulunur, bunlar önce siklon ayırıcılarda tozlardan ayrılır. Daha sonra ıslak tutucu yıkama sistemlerinde yıkanarak amonyak geri kazanılır. Siklonda tutulan tozlu malzeme, ürün eleklerinden gelen elek üstü granüllerin öğütülmesi sonrası onlarla birleşerek reaktör ve amonyaklama/granülleme tamburuna geri beslenir.

Granül elekleri iki katmanlıdır; üstte iri alt elekte ise istenen tane iriliği aralığındaki malzeme birikir. En alta sadece çok ince tozlar geçebilir.

Elde edilen kuru amonyum fosfat ürünleri, ya dökme veya torbalanmış olarak piyasaya sevk edilir.







**Şekil 6.** Süperfosfat gübre üretimi iş akış şeması

Bundan sonraki aşama süperfosfatın granüllemesidir. Ürünün depolanması ve tüketime arzı için uygun fiziksel koşullara sahip olması gereklidir. Granülasyon aşamasında bu sağlanır. Granülasyon için birkaç yöntem olsa da en çok kullanılan döner tamburlu granülatörlerdir. Bunlarda katı ama iri parçalar halindeki süperfosfat bir miktar su püskürtüp nemlendirilerek döner tamburda yoluna devam ederken ufalanır. İstenen tane iriliğine ulaştığında tamburu terkeder, son bir kurutma adımından sonra, elenir, torbalanır ve piyasaya verilir. Bu gübrenin fosfor değeri hammaddelere göre farklılaşmakla birlikte %16-20 gibidir.

**Triple Süperfosfat (TSP) Üretimi:** Bazen duble, veya treble diye de anılan triple süperfosfat, fosfatlı mineral öğütüldükten sonra üzerine derişik fosforik asit eklenerek elde edilen daha yüksek fosfor içerikli bir gübredir. Triple süperfosfat üretiminde de, toz haldeki mineraller yaklaşık %50 derişimde fosforik asitle reaksiyona girer. Bu reaksiyon konik bir karıştırıcı/reaktörde gerçekleştirilir. Burada katılaşmaya başlayan karışım, yavaş hareket eden bir belt konveyör üzerine alınır ve küleme binasına gönderilir. Yığın halinde malzemenin kürlenmesi 3-5 hafta sürer. Süre sonunda olgunlaşan ve tamamen katılaşan malzeme, uygun makinalarla alınıp parçalanır, ufalanır, elenir ve piyasaya sevk edilir.

TSP gerekirse azotlu gübre ve potasyum bileşikleriyle birlikte karışım halinde (NPK), veya tek başına kullanılabilir. Bu ürünün P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranı %47 civarındadır. Bu içerik, hammaddelerin durumuna göre % 40-49 kadar bile olabilir. Eğer asit olarak sülfürik asit kullanılmışsa, gübrede %1-5 kadar sülfat kalabilir.

Florür emisyonlarını engellemek için bazı tesislerde toz halde kireçtaşı getirilerek kullanılmaktadır. Böyle tesisler daha seyreltik halde (%40 dan düşük konsantrasyonda) fosforik asitle çalışır. Böylece reaksiyon ürünlerinin katı değil, akışkan halde kalmaları sağlanır. En azından malzeme, karıştırıcıda katı değildir ve 15 – 60 dakika kadar reaktörde iyi karıştırılmaya elverişlidir. Bu yöntem, sürekli çalıştırılabilen bir tesisin kurulmasına elverişlidir. Böylece, sürekli olarak karıştırıcı/reaktörden çekilen sıvı malzem, granülatörden geri gönderilen kurutulmuş gübre ile karşılaşarak onun üstünü kaplar. Bu esnada tanecikler irileşir.

Granülatörler döner tamburlardır. İçlerinde katılaştıran malzemeyi kesecek kesiciler, ayrıca sıvı girişlerini dağıtacak şekilde borular vardır. Malzeme yukarıdan aşağıya doğru akıtılırken bir yandan da dönerek granül oluşturur. Belli tane iriliğine geldiğinde tamburdan alınır, soğutulup, sarsıntılı eleklerde elenir ve 4-5 gün süreyle açık yığınarda olgunlaşmaya bırakılır. Daha sonra yeniden elenip tane iriliklerine göre torbalanır ve piyasaya gönderilir.

Elde edilen kuru amonyum fosfat ürünleri, ya dökme veya torbalanmış olarak piyasaya sevk edilir.

#### **2.4.2. Fosfatlı gübre üretiminde emisyonlar ve emisyon azaltım teknikleri**

Amonyum fosfat üretiminde başlıca emisyon kaynakları:

Reaktör ve amonyaklama/granülleme tambur çıkış gazları: Bu gaz çıkışlarında amonyak, gaz florürler (HF ve SiF<sub>4</sub>), partikül halinde amonyum fosfat bulunur. İki çıkış hattı birleştirildikten sonra birincil ve ikincil yıkayıcılardan geçer.

Kurutucu ve soğutucu çıkışlarında gazlar: Bu gazlarda bir miktar amonyak, florür ve partikül bulunur. Bunlar da tek hatta birleştirildikten sonra siklon ve iki kademeli yıkayıcılarda arıtılır.

Ürün eleme sistemleri, paketleme ve transfer noktaları: Bu bina ve baca hatlarından da toz emisyonları ve düşük miktarlarda amonyak çıkar. Toplanan emisyon hatları da siklon ve yıkayıcılardan geçtikten sonra havaya verilir.

Yıkayıcılarda çeşitli yıkama sınırları kullanılmaktadır; bazı tesislerde her iki yıkayıcıda reaktöre giren %40'lık fosforik asit ile yıkama yapılır. Bazıları ise daha seyreltik fosforik asitle (%20-30) tek kademeli yıkama yapar. Diğer bazı tesislerde florür emisyon kontrolleri için ayrı yıkayıcılar bulunur.

Süperfosfat üretiminde emisyon kaynakları; kayanın öğütme, boşaltma ve reaktöre beslenmesi, karıştırıcı (reaktör), katı yarı ürünü kürmeye taşıyan konveyör band, küreme, ürün gübreyi taşıma, eleme ve torbalama işlemleridir. Sayılan bu kaynaklardan, karıştırıcı/reaktör, konveyör sistemi ve küreme işlemlerinde oluşan emisyonlar, florür ve fosfatlı maddelerdir. Taşıma, eleme ve torbalama işlemlerinde ise kaçak gübre tozları toz emisyonunu oluşturur. Florür emisyonları HF veya SiF<sub>4</sub> şeklinde olabilmektedir.

TSP üretimindeki en önemli emisyonlar, partikül maddeler ve flor bileşikleridir. Asitle muamele gören minerallerden gelen flor bileşikleri HF veya SiF<sub>4</sub> olarak atık gazlarda bulunur. Bunlar reaktör, taşıyıcı konveyör band, granülatör ve kurutucu işlemlerinden gelen gazlardır. Kurutucu ile sona eren florür emisyonları, ürün depolarında sifıra yakındır.

Partikül maddeler ise mineral öğütme ve transferinden, reaktöre beslenmesine başlangıç aşamalarında, bir de ürünün elenip transfer işlemlerinden ileri gelir.

Emisyon kontrolü için;

- Toz emisyonlarının kontrolünde multi siklon, torba filtreler ve ıslak tutucular kullanılabilir.
- Florür emisyonlarının azaltılması için üretim şekli ve florür seviyesine bağlı olarak değişik kontrol üniteleri gerekebilir. Genellikle seri bağlı gaz yıkama sistemleri tercih edilmekte ve % 90-96 gibi florür giderme verimleri elde edilebilmektedir. Yıkama işleminde geri devir suları kullanılabilir. Yıkama işleminde siklonik tipte, venturi, yapışmalı tip, jet akımlı, spray tipi vb. sulu yıkayıcılar kullanılabilir.

## 2.5. Kompoze Gübre (NPK) Üretim Tesisleri

Azot, fosfor, potasyum, kalsiyum vb. besin maddelerini bir arada bulunduran gübrelerdir. Bazen bitmiş ürünlerden karıştırılarak yapılsa da, ekonomileri baştan itibaren bu besinleri uygun kimyasal formlarda birlikte hazırlayıp karışım halinde piyasaya vermeyi daha cazip kılmaktadır.

NPK azot, fosfor ve potasyumun uygun bileşimlerini belli oranlarda içeren bir gübredir. Yapısında azot N, fosfor P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ve potasyum K<sub>2</sub>O halinde hesaplanacak şekilde bulunur. Üçünün toplam miktarı % 40-50 kadardır. İsteğe göre magnezyum, bor, kükürt, ve diğer besin elementlerini de bulundurabilir.

NPK, basit karıştırmanın çok ötesinde, oldukça karmaşık yöntemlerle, değişik yollardan ve farklı hammaddelerden yola çıkılarak üretilmektedir. Bu yöntemler başlıca iki grupta toplanır:

- Nitrik asitten veya nitrofosfat yoluyla üretim
- Süfürik asit veya karışık asitten başlayan üretim.

Bu iki yol sadece reaksiyonlar veya hammaddeler değil, tümüyle benzemez teknolojilerden oluşur. Dolayısı ile ilk yatırımlar, ekonomi, enerji tüketimi, emisyon değerleri, atıklar vb. hemen her yönden farklı olmaktadır. Bu da başka üretim tesisleriyle NPK üretiminin entegrasyonunu etkiler.

### 2.5.1. Nitrofosfat Yoluyla Kompoze Gübre (NPK) üretimi

Bu yolla üretim yaparken en önemli husus fosfat eklentisinin bitkinin kullanabileceği bir fosfor türüne dönüştürülmesidir. Bu amaçla fosfor kayası (Ca<sub>3</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) nitrik asitte çözündürülür. Böylece çözelti içinde fosforik asit üretilmiş olur. Yanısıra kalsiyum fosfat elde edilirken yan ürünler arasına HF de katılır.



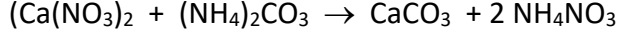
Reaksiyonun gaz ürünü olan bu HF, reaksiyonların doğal yan ürünleri olan CO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> gazları ile beraber emisyonlarda yer alır.

Reaktördeki sıvıda bitkilerin kullanabileceği fosfor formlarından (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) çok kalsiyum iyonları bulunur. Bu nedenle reaktör sıvısı soğutulduktan sonra kalsiyum nitrat tetra hidrat (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O) halinde kristalleştirilir ve filtrasyonla uzaklaştırılır. Kalan sıvı kısımda fosforik asit, nitrik asit karışım halindedir. Bu karışım nitrofosforik asit olarak bilinir.

Bir sonraki adımda nitrofosforik asit amonyak ile nötrale edilir, daha sonra içine isteğe göre potasyum, magnezyum, sülfatlar, ve mikrobeyin maddeleri vb. eklenir. Daha sonra

karışım prillenmek üzere kulelere veya döner granülleme tamburlarına ya da akışkan yataklı kurutuculara sevk edilerek katı gübreye dönüşür.

Diğer taraftan tetrahidrate kalsiyum nitrat kristalleri ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), amonyum nitrat çözeltisinde çözündürülüp amonyum karbonat ile de muamele edildiğinde amonyum nitrat elde edilir:



reaksiyonunda kalsiyum karbonat çökeltilisi filtrasyonla ayrıldıktan sonra ortamda amonyum karbonat kalır. Bu seyreltik sulu çözelti buharlaştırıldığında önce konsantre edilir, bu halde de kullanımı mümkündür.

İstenirse kalsiyum nitrat çözeltisi önce nötrale edilip buharlaştırıldıktan sonra katı kalsiyum nitrat gübresine dönüştürülebilir.

Yukarıda özetlenen süreç ile, fosfat kayası kompozisyonuna göre ve reaksiyon ortamı sıcaklıklarına göre farklılaşmakla birlikte, yaklaşık olarak  $\text{P}_2\text{O}_5$ 'in tonu başına 2,2 ton kalsiyum karbonat ve 3,6 ton kalsiyum nitrat bu yolla elde edilebilmektedir.

**Katı gübre elde edilmesi:** NPK tesislerinden elde edilen nemli veya sulu gübrenin, katı hale getirilmesi prilleme veya granülleme ile yapılır. NPK için kullanılan granül üniteleri döner tamburlar, pugmill veya sferodizeörlerdir.

**Prilleme:** Buharlaştırılan nitrofosfat çözeltisi nötralizasyon sonrası istenen besin tuzları ve geri devrettirilen ürünlerle karıştırılır. Döner pril kovalarına aktarılır ve kulenin tepesinden spray halinde boşaltılır. Yere doğru hareket ederken de alttan gelen hava akımı (draft havası) ile karşılaşarak yavaşlar, istenen tane iriliklerine ulaştığında yere inmiştir. Yerde biriken pril şeklindeki ürünler alınıp elenir, tane iriliği uygun olmayan kısım üretime geri gider. İstenen tane irilik ölçüsünde olan NPK ürünleri koşullandırma sonrasında satışa arz edilir.

**Pril kulesi emisyonları:** Pril kulesi emisyonları, kule içinde yükselen hava akımı kuleyi terk ederken içerisinde kalan az miktarda toz tanecikleri şeklindedir. Tipik olarak  $500.000 \text{ Nm}^3/\text{saat}$  değerinin üstünde hava akım kapasitesine sahip bir kuleden, gübrenin amonyum nitrat bileşim yüzdesine bağlı olarak  $2,5 \text{ kg/saat}$  gibi bir toz çıkışı olabilir. Çıkan havada amonyak oldukça düşüktür  $/10-15 \text{ mg/Nm}^3$  (emisyon miktarı olarak  $5-7,5 \text{ kg/saat}$ ). Bu emisyonlar prosesteki pH, yüksek sıcaklığın varlığı, reaktör sıvısındaki  $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  oranı gibi değişkenlere bağlıdır. Eğer hava çıkışında amonyağı azaltmak gerekirse, bu proses reaktörlerindeki pH değeri değiştirilerek yapılır.

### 2.5.2. Karışık Asit Yoluyla NPK Üretimi

Fosfat kayasından karışık asit kullanılarak gözündürülen yöntemle NPK üretimi ve meydana gelen emisyonlar bu kısımda özetlenmektedir. Burada dikkati çeken nokta, ana çözündürme ve hammaddelerin kullanım şekli dışındaki, katı gübre işlemleri ayıdır; tamburlu veya pugmill tipi granülatörler, sperodizörler, prilleme işlemleri gibi.

Aşağıda anlatılan teknik özellikler 50 ton/saat kapasiteli 15:15:15 N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O gübresi için geçerlidir.

Bu başlık altında üç değişik gübre üretim süreci tanımlanabilir:

- Boru reaktörlü granülatörlü sistemler
- Tambur granülatörlü ve amonyaklamalı sistemler
- Fosfat kayası çözümlenmesinin karışık asitle yapıldığı sistemler

Borulu reaktörde, 1-2 boru reaktörü içinde, fosforik asitle sülfürik asit karışımıyla yapılan çözündürme işlemi sonunda, amonyak ile nötralizasyon yapılır. Ürün oluşumundan itibaren adımlar daha önceki nitrofosfat prosesine benzerdir.

### 2.5.3. Kalsiyum Nitrat Gübresi Üretimi

Nitrofosfat prosesinden elde edilen kalsiyum nitrat kristalleri prilleme veya özel granülatörlerde katılaştırılarak katı gübre haline dönüştürülebilir. Bu proses CNTH (kalsiyum nitrat tetrahidrat) çevrimiyle birleştirilebilen ve CAN üretimine alternatif bir yöntemdir.

Granülatörden gelen ventilasyon gazları ve kuru gübre işlemlerinin hava çıkışları toplanarak suyla yıkanır. Bu ve benzeri ıslak çalışan ünitelerden ve toplanan yıkama ünitelerinden gelen sıvılarla beraber lamella (plakalı) separatörlerden geçirilir. Gazlar ondan sonra havaya verilir. Lamelli separatörden gelen kondensat, kalsiyum nitrat içerdiğinden dolayı, daha ilerideki kuru işlemlerden toplanan saçılmış/dökülmüş sıvılarla birleştirilerek nötralizatöre geri gidebilir.

Eğer katı gübre torbalanıyor ise, torbalama makinasına dolum ağzı eleklerden toz çıkışı olabilir. Niteliği tozlanmaya elverişli olan bu gibi işlemlerden 40.000 Nm<sup>3</sup>/saat kadar hava emilip, temizlendikten sonra atmosfere verilebilir. Filtre edilmiş böyle bir emisyon akımı bacasında ölçülebilecek partikül madde konsantrasyonu 30 mg/Nm<sup>3</sup> civarındadır.

### 2.5.4. Kompoze Gübre (NPK) Üretiminde Emisyonlar ve Emisyon Kontrolü

Nitrofosfat prosesi kullanan teknolojilerde ilk adımda özel bir reaktörde %30-40 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren fosfat kayası önce %60'lık nitrik asitte çözündürülür. Bu reaksiyon ekzotermik olup, ortamın ısınmasına neden olur. Sıcaklığın özenle 70 °C de sabit tutulması gereklidir; bu sıcaklığın üstünde (70 – 75 °C'lerden sonra) korozyonu şiddetlendirir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda NO<sub>x</sub>

emisyonu da çok artar. Fosfat kayasındaki organik madde ve demir oranları fazla ise bu da sonucu etkiler. Ayrıca florlu gaz çıkışları da olabildiğinden bütün bu olumsuz kirletici parametrelerin toplanıp yıkanmak suretiyle temizlendikten sonra gazlar atmosfere verilebilir. Bazı tesislerde reaktöre üre eklenerek de NO<sub>x</sub> oluşumu azaltılabilmektedir.

Diğer taraftan çözündürme sonrasında meydana gelen reaktör sıvısı, değişken miktarlarda katı maddeler (kuvartz kumu gibi) fosfat kayası safsızlıkları da içerir. BU maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması şarttır. Çünkü gübre ürününde kalabilecek bu gibi inert maddeler gübrenin besin değerini kontrolsüz şekilde azaltır. Ayrıca da proses boyunca reaktör, boru ve pompalarda tahrip edici etkileri vardır. Kum niteliği taşıyan bu katı maddeler, reaksiyon sıvısından santrifüjleme, hidrosiklon veya son teknolojik uyarlamalarda lamella (plakalı) ayırıcılarda sıvıdan ayrılmaktadır. Temizlenen sıvı tanklara alınarak depolanır. Daha sonraki adımlarda kristalizatörlere gönderilirler. Toplanan kum niteliğindeki katılar ise yıkanır ve istenirse inşaat sektöründe kullanılmaya gönderilir. Kum yıkamasında kullanılan sıvılar ise içeriğinde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve nitrat bulunabildiği için atık su arıtmasına gider.

Depolanan sıvıda hala bir miktar kum kalıntısı olabilir. Bu sıvı kristallenmek üzere kesikli çalışan kristalizatörlere gönderilir. Bu esnada çökeltme sıcaklığının altında kalacak şekilde soğutulmalıdır. Soğutma için su ve sıvı amonyak eklenir. Çökeltilen kristaller azot ve kalsiyum içeren bir kristalize gübredir (CNTH, kalsiyum nitrat tetrahidrat). İstenirse yukarıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi amonyum karbonat ile dönüştürme sonrasında meydana gelen üst sıvı nitrofosforik asittir (NP çözeltisi). Bu çözeltide az miktarda kalsiyum ve fosfat taşır (CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranı 0,21-0,65). Nitratlı kompoze gübrenin başlangıç maddesidir.

Yukarıda sayılan birim işlemlerden (yıkama ve kristalizasyon gibi) gaz çıkışları olur. Hacimce az olmalarına karşın bu gaz akımları fosfat kayasının kompozisyonuna göre değişen ama çoğunlukla kabul edilemeyecek miktarlarda NO<sub>x</sub> ve florür kirliliği taşır.

Kaldı ki, kompoze gübre üretiminde ekzotermik reaksiyonlar dolayısı ile sıcak reaktörlerde çalışılır. Bunları soğutmak ve azotlu gazlarla kaçan azotu telafi etmek üzere amonyak eklemeleri yapılır. Bu yüzden de çıkan gazlar hacimce az ama kirleticiliği yüksek emisyon kaynaklarıdır. Bu nedenle söz konusu gaz akımlarının toplanıp temizlenmeleri şarttır.

Gaz temizlemesinde kullanılan birim işlemleri, proses ve hammaddelerin niteliğine göre farklılaşmakla birlikte,

- kondensasyon
- yıkama

işlemlerine dayanır. Bu işlemlerden meydana gelen sıvı akımları da içeriğe bağlı olarak ve tesisin su durumu da göz önünde bulundurularak prosese gere döndürülüp yeniden kullanılabilir.

**Kaza durumları:** Kaza ve kaçaklarda ciddi emisyonlar meydana geldiği için özenle izlenmeli ve engellenmelidir. NPK üretiminde kullanılan riskli kimyasallar;

- Nitrik asit ve nitrik/fosforik asit karışımı
- Amonyak
- Derişik amonyum nitrat (%90 dan fazla)
- Sülfürik asit

olabilmektedir.

Toplam kaçak ve düzenli emisyonları çok fazla olmasa da bu riskli kimyasallar kontrol dışı hallerde, bu tesisleri büyük emisyon kaynaklarına dönüştürürler.



### 3. ÖLÇÜM VE İZLEME

#### 3.1. Amonyak üretim tesislerinde ölçüm ve izleme

Amonyak üretim tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Amonyak üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme <sup>1</sup>
Reformer bacaları	Hidrokarbon, CO, NO <sub>x</sub>	İzin + Periyodik	
Yakma tesisi bacaları <sup>2</sup>	Toz, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, Formaldehit	İzin + Periyodik	

Ortak bacaların kullanılması halinde her proste ölçülmesi gereken kirleticilerin hepsinin bu ortak bacada ölçülmesi gerekir.

Emisyon kaçaklarını ve çevreye etkisini takip edebilmek için dış havada amonyak sürekli ölçümü yapılmalı, meteorolojik parametreler izlenmelidir.

#### 3.2. Amonyum Nitrat ve Kalsiyum Amonyum Nitrat Üretim Tesislerinde Ölçüm ve İzleme

Bu tesislerde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 3’de verilmiştir.

**Tablo 3.** Amonyum Nitrat ve Kalsiyum Amonyum Nitrat üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme <sup>1</sup>
Reaktör/absorber bacası	Toz, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub>	İzin + Periyodik	
Granül/Pril bacaları	Toz, NH <sub>3</sub>	İzin + Periyodik	
Eleme, Paketleme bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Yakma tesisi bacaları <sup>2</sup>	Toz, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, Formaldehit	İzin + Periyodik	

<sup>1</sup> EK-4’teki hükümlere de bakılmalıdır.

<sup>2</sup> EK-1A hükümleri uygulanır.

Sonuçta en iyi teknoloji uygulamaları ile emisyon miktarları hem partikül maddeler, hem de amonyak için 0,5 kg/ton ürün seviyelerine kadar indirilebilmektedir.

Mevcut sistemlerde ise en iyi teknolojilerin uygulanması şeklindeki (retrofit imkanı) tesisin özgün durumuyla sınırlıdır. Yine de yapılabildiği ölçüde atık azaltım teknikleri denenmelidir.

### 3.3. Üre Üretim Tesislerinde Ölçüm ve İzleme

Bu tesislerde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 4’de verilmiştir.

**Tablo 4.** Üre üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme <sup>1</sup>
Hammadde boşaltma, kırma, eleme, taşıma vb. ünite bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Reaktör/absorber bacası	Toz, NH <sub>3</sub>	İzin + Periyodik	
Granül/Pril bacaları	Toz, NH <sub>3</sub>	İzin + Periyodik	
Eleme, Paketleme bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Yakma tesisi bacaları <sup>2</sup>	Toz, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, Formaldehit	İzin + Periyodik	

Ayrıca kaçak emisyonu olarak, kesikli şekilde amonyak, karbon dioksit, üre tozu (üre kaplama maddesi kullanılıyor ise) formaldehit, vb., yağ buharları ve su buharı havaya karışır. Bu kaçaklar, depo ve tanklardan, flanş, dişli kutusu, pompa/kompresör contaları, atık su sistemi havalandırması ve drenaj yerleri, atık su ünitesi serbest yüzeyleri, katı ürenin transfer noktaları, vb. yerlerden ileri gelebilir. Emisyon kaçaklarını ve çevreye etkisini takip edebilmek için dış havada amonyak sürekli ölçümü ölçümü yapılmalı, meteorolojik parametreler izlenmelidir.

<sup>1</sup> EK-4’teki hükümlere de bakılmalıdır.

<sup>2</sup> EK-1A hükümleri uygulanır.

### 3.3. Fosfatlı gübre üretim tesislerinde ölçüm ve izleme

Fosfatlı gübre üretim tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 5’de verilmiştir.

**Tablo 5.** Fosfatlı gübre üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme <sup>1</sup>
Hammadde boşaltma, kırma, eleme, taşıma vb. ünite bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Reaktör bacası	Toz, NH <sub>3</sub> , HF	İzin + Periyodik	
Granül bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Eleme, paketleme bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Yakma tesisi bacaları <sup>2</sup>	Toz, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, Formaldehit	İzin + Periyodik	

### 3.4. Kompoze Gübre (NPK) Üretiminde Ölçüm ve izleme

NPK üretim tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 6’de verilmiştir.

**Tablo 6.** NPK üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme <sup>1</sup>
Hammadde boşaltma, kırma, eleme, taşıma vb. ünite bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Reaktör bacası	Toz, NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , HF	İzin + Periyodik	
Granül/Pril bacaları	Toz	İzin + Periyodik	
Eleme, Paketleme bacaları <sup>2</sup>	Toz	İzin + Periyodik	
Yakma tesisi bacaları <sup>2</sup>	Toz, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, Formaldehit	İzin + Periyodik	

<sup>1</sup> EK-4’deki hükümlere de bakılmalıdır.

<sup>2</sup> EK-1A hükümleri uygulanır.

## 4. KAYNAKLAR

- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.
- TA LUFT, 2002. "Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit", Almanya Hava Kirliliği Kontrolü Teknik Talimatnamesi - TA Luft
- Air Pollution Engineering Manual, Air and Waste Management Association. Eds. A.J.Buonicore, W.T. Davis, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 570-587.
- Air Pollution Engineering Manual, Air and Waste Management Association. Eds. A.J.Buonicore, W.T. Davis, Van Nostrand Reinhold, New York, p.575-576.
- Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No.1 of 8. Production of Ammonia, 2000.
- Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No.2 of 8. Production of Nitric Acid. 2000.
- Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No 5 of 8. Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate . 2000.
- Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No. 6 of 8. Production of Ammonium Nitrate and Calcium Ammonium Nitrate. 2000.
- Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No.7 of 8. Production of NPK Fertilizers by the Nitrophosphate Route. 2000.
- Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No.8 of 8. Production of NPK Fertilizers by the Mixed Acid Route 2000.
- Cheremisinoff, P.N., Industry Profile-Fertilizers, Ch. 7 in Waste Minimization and Cost Reduction for the Process Industries, 1995. William Andrew Inc. ISBN 978-0-8155-1388-9.
- Encyclopedia of Agriculture and Food Systems. Second edition. Scindirect.com. 2014.
- EPA website: <https://www.3.epa.gov> Triple Superphosphate
- Juscakova, T., vd. Case Studies for Clean Technology Development in the Chemical Industry Using Zeolite Based Catalysts. Minerals. res.mdpi.com. 2018
- Masaaki Kitano vd. Self-organized ruthenium-barium core shell nanoparticles on a mesoporous calcium amide matrix for efficient low temperature ammonia synthesis. Angewandte Chemie International Edition. DOI:10.1002/anie.201712398.
- Nitrous oxide from nitric acid production. Oxide emissions. climate-policy-watcher.org. update May 14, 2019.

- Takashi Miura, vd. Multifaceted catalytic hydrogenation of amides via diverse activation of a sterically confined bipyridine-ruthenium framework. Scientific Reports (2017) Article No. 1586(2017). DOI:10.1038/s41598-017-01645-z.

TASLAK