

BÜYÜK HACİMLİ İNORGANİK KİMYASALLARIN – AMONYAK, ASİT, GÜBRE – ÜRETİMİ SEKTÖRÜNDE MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER (4.2.a, 4.2.b ve 4.3)

GENEL HUSUSLAR

(1) Yönetmelik EK-1; 4.2. İnorganik kimyasalların üretimi, örneğin

a) 4.2(a) Amonyak, klor veya hidrojen klorür, florür veya hidrojen florür, karbon oksitler, sülfür bileşikleri, nitrojen oksitler, hidrojen, sülfür dioksit, karbonil klorür gibi gazlar,

b) 4.2(b) Kromik asit, hidrofluorik asit, fosforik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit, oleum, sülfürlü asitler gibi asitler,

c) 4.3 Fosfor, nitrojen veya potasyum bazlı gübrelerin üretimi (basit veya kompleks gübreler)

bu Tebliğ EK-5’de yer alan hususlara göre değerlendirilir.

(2) Amonyak, 122itric asit, sülfürik asit ve fosforik asidin ana kullanım amacı gübrelerin alt akış üretimi olsa da, bu Tebliğ kapsamı gübre sınıfı ürünlerin üretimiyle sınırlı değildir.

Bu Tebliği EK-5 kapsamı;

- amonyak üretimi için sentez gazı üretimi
- çeşitli proseslerden elde edilen SO₂ gazlarına dayalı sülfürik asit üretimi, örn. Demir dışı metallerin üretimi veya kullanılmış asitlerin rejenerasyonundan elde edilen SO₂ gazlarını

içerir.

(3) Bu Tebliğ EK-5 kapsamı aşağıdakileri içermez:

- kullanılmış sülfürik asitlerin yeniden yoğunlaştırılması veya saflaştırılması,
- gıda sınıfı fosfatların üretimi.

(4) Bu Tebliğ EK- 5’de demir dışı metallerin üretimine ilişkin atfı yapılan hususlar için Metal Üretimi ve İşlenmesinde Mevcut En iyi Teknikleri Tebliği-Demir Dışı Metaller Endüstrileri kısmına bakılmalıdır.

1 GENEL MET

Genel MET tüm amonyak, asit, gübre üretimi yapan tesisler için geçerlidir.

1.1 Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi için Genel MET

MET 1: Tüm üretim sahası için düzenli enerji denetimleri gerçekleştirilir. (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler MET Referans Belgesinin 1.4.8 Kısmını inceleyiniz)

MET 2: Önemli performans parametrelerinin izlenmesi, aşağıda yer alan faktörler için kütle dengesinin kurulması ve sürdürülmesi sağlanır: (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.6 ve 1.4.8 Kısmını inceleyiniz.)

- azot
- P₂O₅
- buhar

- d) su
- e) CO₂

MET 3: Enerji kayıpları aşağıda yer alan yöntemlerle en aza indirilir: (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe MET Referans Belgesinin 1.4.3 Kısmını inceleyiniz)

- a) genel olarak enerji kullanmadan buhar basıncının azaltılmasından kaçınılması,
- b) fazla buhar üretimini en aza indirmek amacıyla tüm buhar sisteminin düzenlenmesi,
- c) fazla termal enerjinin tesis içinde veya tesis dışında kullanılması,
- d) son seçenek olarak, yerel faktörlerin fazla termal enerjinin tesis içinde ve tesis dışında kullanılmasını engellediği durumlarda yalnızca elektrik enerjisi üretmek için buhar kullanılması.

MET 4: Aşağıda yer alan tekniklerin bir kombinasyonunun uygulanması ile çevresel performans artırılır:

- a) kütle akışların geri dönüştürülmesi veya yeniden yönlendirilmesi, (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.1 ve 1.4.2 Kısmını inceleyiniz.)
- b) ekipmanın etkin bir şekilde paylaşımı, (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.1 Kısmını inceleyiniz.)
- c) ısı entegrasyonunun artırılması, (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.1 Kısmını inceleyiniz.)
- d) yakma havasının önceden ısıtılması, (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.8 Kısmını inceleyiniz.)
- e) ısı eşanjörü verimliliğinin sağlanması, (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.8 Kısmını inceleyiniz.)
- f) kondensatların, proses ve yıkama sularının geri dönüştürülmesi ile atık su hacimlerinin ve yüklemelerinin azaltılması, (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.1 Kısmını inceleyiniz.)
- g) gelişmiş proses kontrol sistemlerinin uygulanması, (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.8 Kısmını inceleyiniz.)
- h) bakım. (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.4 ve 1.4.5 Kısmını inceleyiniz.)

1.2 Çevre Yönetimi için MET

MET 5: Aşağıda verilen özellikleri kapsayan, mevcut koşullara uygun bir Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) uygulanır ve buna bağlı kalınır: (Detaylı bilgi için Büyük Hacimli İnorganik

Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinin 1.4.9 Kısmını inceleyiniz.)

- i. üst yönetim tarafından uygulanmak üzere bir çevre politikasının tanımlanması (üst yönetimin taahhüdü, ÇYS'nin diğer özelliklerinin de başarılı bir şekilde yerine getirilebilmesi için bir ön koşul olarak görülmektedir),
- ii. gerekli prosedürlerin planlanması ve belirlenmesi,
- iii. prosedürlerin uygulanmasında özellikle:
 - a. yapı ve sorumluluk,
 - b. eğitim, farkındalık ve yetkinlik,
 - c. iletişim,
 - d. çalışan katılımı,
 - e. belgeleme,
 - f. verimli proses kontrolü,
 - g. bakım programı,
 - h. acil duruma hazırlık ve müdahale,
 - i. çevre mevzuatına uyumun gözetilmesi hususlarına dikkat edilmesi.
- iv. performansın kontrolü ve düzeltici eylemlerin gerçekleştirilmesinde özellikle:
 - a. izleme ve ölçüm (ayrıca bkz. Emisyonların İzlenmesi konulu Referans Belgesi),
 - b. düzeltici ve önleyici eylemler,
 - c. kayıtların korunması,
 - d. çevre yönetim sisteminin planlanan düzenlemelerle uyumlu olup olmadığını belirlemek ve doğru şekilde uygulandığından ve sürdürüldüğünden emin olmak için, bağımsız (uygulanabilir olduğunda) iç denetim gerçekleştirilmesi hususlarına dikkat edilmesi.
- v. üst yönetim tarafından yapılan inceleme.

2 BÜYÜK HACİMLİ İNORGANİK KİMYASALLARIN – AMONYAK, ASİT, GÜBRE – ÜRETİMİ İÇİN MET

Aksi belirtilmedikçe, bu bölümde sunulan MET büyük hacimli inorganik kimyasalların – amonyak, asit, gübre – üretimi sektöründe aşağıda belirtilen ürün gruplarına uygulanabilir.

2.1 Amonyak için MET

MET 6: Genel MET uygulanır.

MET 7: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 8: Yeni tesisler için aşağıda yer alan tesis konseptleri uygulanır:

- a) konvansiyonel dönüştürme
- b) İndirgenmiş birincil dönüştürme
- c) Isı değişimi oto-termal dönüştürme.

MET 9: NO_x konsantrasyonu emisyon seviyelerine ulaşmak için aşağıda yer alan tekniklerin biri veya bir kombinasyonu uygulanır:

- a) fırın gerekli sıcaklık/tutma süresi aralığına izin veriyorsa, birincil dönüştürücüde seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR) uygulanması,
- b) düşük ısılı NO_x brülörleri,
- c) tasfiye ve flaş gazlarından amonyağın giderilmesi,
- d) oto-termal ısı değişimi dönüştürme için düşük sıcaklıkta kükürt giderme.

MET-İES: Tablo 1. MET ile ilişkili NO_x emisyon seviyeleri

Tesis işlemleri	NO ₂ olarak NO _x
	mg/Nm ³
İleri konvansiyonel dönüştürme işlemleri ve indirgenmiş birincil dönüştürme ile ilgili işlemler	90 – 230*
Isı değişimi oto termal dönüştürme	a) 80 b) 20
<i>a)proses hava ısıtıcı</i> <i>b)yedek kazan</i> <i>*aralıktaki en düşük değer için istenen koşullar: mevcut en iyi performansı gösteren işletmeler ve yeni tesisler</i>	
<i>Konsantrasyon seviyeleri ve emisyon 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 NH₃ temel ölçüt alınabilir. Isı değişimi oto-termal dönüştürme için 0,175 kg/ton NH₃ temel ölçüt olarak kabul edilebilir.</i>	

MET 10: Rutin enerji denetimleri gerçekleştirilir.

MET 11: Tablo 2'de verilen enerji tüketim seviyelerine ulaşmak için aşağıda belirtilen tekniklerin bir kombinasyonu uygulanır:

- a) hidrokarbon besleme için uzatılmış ön ısıtma,
- b) yakma havasının önceden ısıtılması,
- c) ikinci nesil gaz türbininin kurulması,
- d) gaz türbini çıkış gazının brülörler üzerinde eşit biçimde dağılmasını sağlamak için fırın brülörlerinde yapılan değişiklikler,
- e) konveksiyon bobinlerinin yeniden düzenlenmesi ve ilave yüzey eklenmesi,
- f) uygun bir buhar tasarrufu projesi ile birlikte ön-dönüştürme,
- g) artırılmış CO₂ giderimi,
- h) düşük sıcaklıkta kükürt giderimi,
- i) izotermal dönüşüm reaksiyonu (yeni tesisler için),
- j) amonyak dönüştürücülerde daha küçük kataliz partiküllerinin kullanılması,
- k) düşük basınçlı amonyak sentez katalizörü,
- l) kısmi oksidasyondan çıkan sentez gazının dönüşüm reaksiyonu için sülfüre dayanıklı katalizörlerin kullanılması,
- m) sentez gazının son kez saflaştırılması için sıvı azotla yıkanması,
- n) amonyak sentez reaktörünün dolaylı soğutulması,
- o) amonyak sentezinin tasfiye gazından hidrojen geri kazanımı,
- p) gelişmiş bir proses kontrol sisteminin uygulanması.

Tablo 2. MET ile ilişkili enerji tüketim seviyeleri

Tesis içeriği	Net enerji tüketimi*
	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
<i>* Enerji tüketim seviyelerinin yorumlanması için, Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe MET Referans Belgesinin 2.3.1.1 Kısımını inceleyiniz. Sonuç olarak, seviyeler $\pm 1,5$ GJ'ye kadar değişiklik gösterebilir. Genel olarak, seviyeler, revizyon veya bakımın ardından planlanan kapasitede doğrudan yapılan performans testi sırasında tipik olarak gözlemlenen kararlı çalışma durumuyla ilgilidir.</i>	

MET 12: Kısmi oksidasyon için Claus ünitesi ile atık gaz arıtımı kombinasyonunun uygulanması ile kükürt baca gazından geri kazanılır ve MET ile ilişkili emisyon seviyeleri ve verimliliğe ulaşılır.

MET 13: NH₃ sıyırma vb. işlemlerle proses kondensatlarından ayrılır.

MET 14: NH₃ kapalı döngüde tasfiye ve flaş gazlardan geri kazanılır.

MET 15: Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe MET Referans Belgesinin 2.4.25 Kısımına göre, açma/kapama ve diğer anormal işletme koşulları ele alınır.

2.2 Nitrik asit için MET

MET 16: Genel MET uygulanır.

MET 17: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 18: Geri kazanılabilir enerji kullanılmasıdır: birlikte üretilen buhar ve/veya elektrik gücü.

MET 19: N₂O emisyonları azaltılır ve aşağıdaki tekniklerin bir kombinasyonunu uygulayarak Tablo 3'te verilen emisyon faktörlerine veya emisyon konsantrasyon seviyelerine ulaşılır:

- hammadelerin filtrelemesinin optimize edilmesi,
- hammadelerin karıştırılmasının optimize edilmesi,
- gazların katalizör üzerinde dağılmasının optimize edilmesi,
- katalizör performansının izlenmesi ve sürecin buna göre ayarlanması,
- NH₃/hava oranının optimize edilmesi,
- oksidasyon aşamasının basınç ve sıcaklığının optimize edilmesi,
- yeni tesislerde reaktör odasının genişletilmesiyle N₂O'nun dekompozisyonu,
- reaktör odasında N₂O'nun katalitik dekompozisyonu,
- artık gazlarda NO_x ve N₂O'nun kombine bir şekilde azaltılması.

Tablo 3. HNO₃ üretimi için MET'in uygulanması ile ilgili N₂O emisyon seviyeleri

		N ₂ O emisyon seviyeleri*	
		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	-	
* Oksidasyon katalizörünün çalıştığı süreçte ulaşılan ortalama salınım seviyeleri ile ilgili seviyeler			

MET 20: NO_x emisyonları azaltılır ve aşağıdaki tekniklerin biri ya da bir kombinasyonunu uygulayarak Tablo 4'de verilen emisyon seviyelerine ulaşılır:

- absorpsiyon aşamasının optimize edilmesi,
- atık gazlarda NO_x ve N₂O'nun kombine bir şekilde azaltılması,
- Seçici katalitik indirgeme (SCR),
- son absorpsiyon aşamasına H₂O₂ eklenmesi.

Tablo 4. HNO₃ üretimi için MET'in uygulanması ile ilgili NO_x emisyon seviyeleri

	NO ₂ olarak NO _x emisyonları	
	kg/ton %100 HNO ₃	ppmv
Yeni tesisler	-	5 – 75
Mevcut tesisler	-	5 – 90*
SCR'den NH ₃ kayması (slip)	-	<5
* 150 ppmv'ye kadar olan seviyelerde, amonyum nitrat birikintilerinin oluşturduğu güvenlik endişeleri nedeniyle SCR'nin etkisi sınırlanmakta veya SCR uygulaması yerine H ₂ O ₂ ilavesi tercih edilmektedir.		

MET 21: Açma ve kapama koşullarında emisyonlar azaltılır.

2.3 Sülfürik asit için MET

MET 22: Genel MET uygulanır.

MET 23: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 24: Geri kazanılabilir enerji kullanılır: birlikte üretilen buhar ve/veya elektrik gücü, sıcak su.

MET 25: Aşağıda yer alan tekniklerin bir kombinasyonunun uygulanması ile Tablo 5'te yer alan dönüşüm oranları ve emisyon seviyelerine ulaşılır:

- çift kontak/çift absorpsiyon,
- tek kontak/tek absorpsiyon,
5. katalizör yatağının eklenmesi,

- d) 4. veya 5. yatakta sezyum destekli katalizörün kullanılması,
- e) tek absorpsiyondan çift absorpsiyona geçilmesi,
- f) ıslak yada kombine ıslak/kuru prosesler,
- g) özellikle 1. katalizör yatağı olmak üzere katalizörlerin düzenli olarak izlenmesi ve değiştirilmesi,
- h) tuğla döşeli konvertörlerin paslanmaz çelik konvertörlerle değiştirilmesi,
- i) ham gaz temizleme işleminin geliştirilmesi (metalurjik tesisler),
- j) iki aşamalı filtreleme ile hava filtreleme işleminin geliştirilmesi (sülfür yakma),
- k) parlatma filtresi yerleştirme gibi işlemlerle sülfür filtreleme işleminin geliştirilmesi (sülfür yakma),
- l) ısı eşanjör verimliliğinin sağlanması,
- m) yan ürünlerin tesiste geri dönüştürülebilmesi koşuluyla artık gazın temizlenmesi.

Tablo 5. MET ile ilişkili emisyon seviyeleri ve dönüşüm oranları

Dönüşüm işlemi türü		Günlük ortalama	
		Dönüşüm oranı*	SO ₂ mg/Nm ^{3**}
Sülfür yakma, çift kontak/çift absorpsiyon	Mevcut tesisler	%99,8 – 99,92	30 – 680
	Yeni tesisler	%99,9 – 99,92	30 – 340
Diğer çift kontak/çift absorpsiyon tesisi		%99,7 – 99,92	200 – 680
Tek kontak/tek absorpsiyon			100 – 450
Diğer			15 – 170
* Bu dönüşüm oranları absorpsiyon kulesi dahil olmak üzere dönüşüm ile ilişkilidir, atık gaz yıkamanın yarattığı etkiyi kapsamaz.			
** Bu seviyeler artık gaz yıkamanın yarattığı etkiyi kapsayabilir.			

MET 26: SO₂ dönüşüm oranı ve SO₂ emisyon seviyelerinin belirlenmesi için gerekli olan SO₂ seviyeleri sürekli olarak izlenir.

MET 27: Aşağıdaki tekniklerin bir kombinasyonu uygulanarak SO₃/H₂SO₄ buhar emisyonu en aza indirilir ve azaltılması ile Tablo 6’da verilen emisyon seviyelerine ulaşılır:

- a) düşük safsızlık içeriğine sahip sülfürün kullanılması (sülfür yakmada),
- b) giriş gazının ve yakma havasının yeterince kurutulması (sadece kuru kontak işlemlerde),
- c) daha geniş yoğunlaştırma alanlarının kullanılması (yalnızca ıslak katalizör işlemlerinde),
- d) yeterli asit dağılımı ve sirkülasyon oranı,
- e) absorpsiyonun ardından yüksek performanslı mum filtrelerin kullanılması,
- f) absorber asidinin sıcaklık derecesinin ve konsantrasyonunun kontrol edilmesi,
- g) elektrostatik çökteltici (ESP), ıslak elektrostatik çökteltici (WESP), ıslak temizleme gibi işlemlerde geri kazanım/azaltma tekniklerinin uygulanması.

MET-İES: Tablo 6. MET ile ilişkili SO₃/H₂SO₄ emisyon seviyeleri

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

MET 28: NO_x emisyonlarının en aza indirilir veya azaltılır.

MET 29: Çıkış gazları H₂SO₄ sıyırma ürününden kontak sürecine geri dönüştürülür.

2.4 Fosforik asit için MET

MET 30: Büyük Hacimli İnorganik Kimyasalların – Amonyak, Asit, Gübre – Üretimi Sektöründe MET Referans Belgesinin 1.5 Kısımında yer alan ortak MET'in uygulanmasıdır.

MET 31: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 32: Aşağıdaki tekniklerden birini veya birkaçının kombinasyonunu uygulayarak ıslak proses kullanan mevcut kurumlar için %94,0 - %98,5 P₂O₅ verimliliğe ulaşılır:

- a) dihidrat prosesi ya da geliştirilmiş dihidrat prosesi,
- b) kalma süresinin uzatılması,
- c) tekrar kristalleştirme prosesi,
- d) tekrar hamur haline getirme,
- e) çift aşamalı filtreleme,
- f) fosfoalçı yığımından suyun geri dönüştürülmesi,
- g) fosfat kayası seçimi

MET 33: Yeni kurulan tesisler için, çift aşamalı filtreleme ile tekrar kristalleştirme gibi kombinasyonların uygulanmasıyla, %98,0 veya daha yüksek P₂O₅ verimliliklerine ulaşılır.

MET 34: Islak prosese ilişkin aşağıda yer alan tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla P₂O₅ emisyonları azaltılır:

- a) vakumlu flaş soğutucuların ve/veya vakumlu buharlaştırıcıların kullanıldığı sürüklenme ayırıcıları,
- b) halka sıvısının prosese geri dönüştürülmesini sağlayan sıvı halka pompaları,
- c) yıkama sıvısının geri dönüşümü ile yıkama.

MET 35: Toz seviyeleri, bez filtrelerin ya da seramik filtrelerin kullanılması gibi yöntemlerle, 2,5 – 10 mg/Nm³'e düşürülür ve kaya öğütme işleminde ortaya çıkan toz emisyonları azaltılır.

MET 36: Kapalı taşıma bantları kullanılması, kapalı alanda depolama yapılması, tesis alanlarının ve sahanın sık sık süpürülmesi/temizlenmesi ile fosfat kayası tozunun dağılması önlenir.

MET 37: Uygun yıkama sıvıları ile yıkayıcılar uygulayarak florür emisyonları azaltılır ve HF olarak ifade edilen 1 – 5 mg/Nm³ florür emisyon seviyelerine ulaşılır.

MET 38: Islak prosesler için, üretilen fosfojips ve fluosilik asit ekonomik olarak değerlendirilebilir, eğer ürüne uygun bir pazar imkanı yoksa, bertaraf edilir.

MET 39: Islak prosesler için suya florür emisyonunu önlemek amacıyla, örneğin dolaylı yoğunlaştırma sisteminin uygulanması veya yıkama sıvısının geri dönüştürülür veya yıkama sıvısı ekonomik değer olarak değerlendirilebilir.

MET 40: Aşağıda yer alan tekniklerin bir kombinasyonunun uygulanmasıyla atık su arıtılır:

- a) kireçle nötralizasyon,
- b) filtreleme ve tercihe göre sedimentasyon,
- c) katı maddelerin fosfojips yığınına geri dönüştürülmesi.

2.5 Hidroflorik asit için MET

MET 41: Genel MET uygulanır.

MET 42: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 43: Florit prosesi için, aşağıdaki tekniklerin bir kombinasyonu uygulanır ve verilen aralıklar dahilindeki yakıt tüketim seviyelerine ulaşılır:

- a) besleme malzemesi olarak kullanılan H_2SO_4 'nin önceden ısıtılması,
- b) optimize edilmiş fırın tasarımı ve döner fırın için optimize edilmiş sıcaklık profili kontrolü,
- c) ön-reaktör sistemi kullanılması,
- d) fırın ısıtmadan elde edilen enerjinin geri kazanımı,
- e) spar kalsinasyonu.

Tablo 7. HF üretimi için MET ile ilişkili ulaşılabilir tüketim seviyeleri

	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

MET 44: Florit prosesinden kaynaklanan artık gazların arıtılması için, Tablo 8'de verilen emisyon seviyelerine ulaşmak amacıyla ıslak yıkama ve/veya alkali yıkama işlemleri uygulanır.

Tablo 8. HF üretimi için MET ile ilişkili ulaşılabilir emisyon seviyeleri

	kg/ton HF	mg/Nm ³	Açıklama
SO ₂	0,001 – 0,01		Yıllık ortalamalar
Florürler (HF)		0,6 – 5	

MET 45: Florit kurutma, transfer etme ve depolama işlemleri sonucunda ortaya çıkan toz emisyonları azaltılır ve 3 – 19 mg/Nm³ toz emisyon seviyelerine ulaşılır.

MET 46: Aşağıda yer alan tekniklerin bir kombinasyonunu uygulayarak, ıslak yıkamadan kaynaklanan atık su arıtılır:

- a) kireçle nötralizasyon,
- b) koagülant eklenmesi,
- c) filtreleme ve tercihe göre sedimentasyon.

MET 47: Florit prosesi için, üretilen anhidrit ve fluosilik asit pazara sunulur, eğer pazar imkanı yoksa düzenli depolama ile tahliye edilir.

2.6 Birleşik/Çok besinli (NPK) gübreleri için MET

MET 48: Genel MET uygulanır.

MET 49: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 50: Toz seviyeleri, bez filtrelerin ya da seramik filtrelerin kullanılması gibi yöntemlerle, $2.5 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ 'e düşürülür ve kaya öğütme işleminde ortaya çıkan toz emisyonları azaltılır.

MET 51: Kapalı taşıma bantları kullanılması, kapalı alanda depolama yapılması, tesis alanlarının ve sahanın sık sık süpürülmesi/temizlenmesi ile fosfat kayası tozunun dağılması önlenir.

MET 52: Aşağıdaki tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla bitirme bölümünün çevresel performansı iyileştirilir:

- plakalı ürün soğutucunun kullanılması,
- sıcak havanın geri dönüştürülmesi,
- uygun boyutta eleklerin, döner ve zincirli değirmenlerin seçilmesi,
- granülasyon geri dönüşüm döngüsünün kontrol edilmesinde kantar altı silosunun kullanılması,
- granülasyon geri dönüşümü kontrolü için çevrim içi ürün boyutu dağılımının uygulanması.

MET 53: Aşağıda yer alan tekniklerin bir yada birkaçının kullanılması ile fosfat kayası parçalama işleminden kaynaklanan atık gazlardaki NO_x yükü en aza indirilir:

- doğru sıcaklık kontrolü,
- uygun kaya/asit oranı,
- fosfat kayası seçimi,
- ilgili diğer proses parametrelerinin kontrol edilmesi.

MET 54: Tablo 9'daki emisyon seviyelerine ulaşmak amacıyla, CNTH filteleme, kum yıkama ve fosfat kayası çürütme işlemlerinden kaynaklanan hava emisyonları çok aşamalı yıkama işlemlerinin uygulanması ile azaltılır.

MET 55: Tablo 9'daki giderim verimliliğini elde edebilmek ve emisyon seviyelerine ulaşmak amacıyla aşağıdaki tekniklerin uygulanması ile kaplama, kurutma, granülasyon ve nötralizasyon işlemleri sonucunda ortaya çıkan emisyon seviyeleri azaltılır:

- toz giderme, örneğin siklonlar ve/veya bez filtreler,
- ıslak yıkama, örneğin kombine yıkama.

MET-İES: Tablo 9. NPK Üretimi için MET uygulanması ile ilişkili havaya salınan emisyon seviyeleri

	Parametre	Seviye mg/Nm^3	Giderim verimliliği %
Fosfat kayası parçalama, kum yıkama, CNTH filtreleme	NO_2 olarak NO_x	100 – 425	
	HF olarak florür	0,3 – 5	

Nötürleştirme, granülasyon, kurulama, kaplama, soğutma	NH ₃	5 – 30*	
	HF olarak florür	1 – 5**	
	Toz	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	

* Aralığın alt değerine, yıkama maddesi olarak nitrik asit kullanılarak ulaşılmıştır, aralığın üst değerine ise yıkama maddesi olarak diğer asitler kullanılarak ulaşılmıştır. Üretilen gerçek NPK sınıfına bağlı olarak (örn Diamonyum fosfat (DAP)) çok aşamalı yıkama işlemi uygulansa bile yüksek emisyon seviyelerinin oraya çıkması beklenmektedir.

** DAP üretiminde H₃PO₄ ile çok aşamalı yıkamada 10 mg/Nm³'e varan seviyeler beklenebilir.

MET 56: Yıkama ve durulama sularını ve yıkama sıvılarını prosese geri dönüştürerek, örneğin atık su buharlaşması için atık ısı kullanarak, atık su hacimleri en aza indirilir.

MET 57: Geriye kalan atık su hacmi artırılır.

2.7 Üre ve Üre Amonyum Nitrat (UAN) için MET

MET 58: Genel MET uygulanır.

MET 59: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 60: Aşağıdaki tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla bitirme bölümünün çevresel performansı iyileştirilir:

- plakalı ürün soğutucuların kullanılması,
- üre tozlarının konsantre üre çözeltilerine gönderilmesi,
- uygun boyutta eleklerin, döner ve zincirli değirmenlerin seçilmesi,
- granülasyon geri dönüşüm döngüsünün kontrol edilmesinde kantar altı silosunun kullanılması,
- ürün boyutu dağılım önlemlerinin alınması ve kontrol.

MET 61: Aşağıda yer alan tekniklerin birinin ya da bir kombinasyonunun uygulanmasıyla üre üretimi için gerekli toplam enerji tüketimi optimize edilir:

- mevcut sıyırma tesisleri için sıyırma teknolojisinin uygulanmasına devam edilmesi,
- yeni tesisler için toplam geri dönüştürme sıyırma işlemleri,
- mevcut konvansiyonel toplam geri dönüştürme tesisleri için üre tesisi kapasitesinde önemli ölçüde artış yaşanması durumunda sıyırma teknolojisine geçiş,
- sıyırma tesislerinin ısı entegrasyonunun artırılması,
- kombine yoğunlaştırma ve reaksiyon teknolojisinin kullanılması.

MET 62: Düşük patlama sınırlarını da göz önünde bulundurarak, yıkama ile tüm atık gazlar ıslak bölümlerden arıtılır ve geri kalan amonyak çözeltileri işleme geri dönüştürülür.

MET 63: Prilleme veya granülasyon adımlarından kaynaklanan amonyak ve toz emisyonları azaltılır ve amonyak emisyon seviyeleri, örneğin yıkama veya prilleme kulelerindeki işlem koşullarının optimize edilmesi ve yıkama sıvılarının yerinde yeniden kullanılması yoluyla, 3 – 35 mg/Nm³ seviyesine düşürülür. Yıkama sıvısı yeniden kullanılabiliriyorsa, o zaman tercihen asidik yıkama ile, değilse, suyla yıkama ile kullanılır. Emisyon seviyelerinin yukarıda belirtilen

değerlere optimize edilmesinde, su ile yıkama ile bile 15 – 55 mg/Nm³ toz emisyon seviyelerine ulaşıldığı varsayılmaktadır.

MET 64: Arıtılmış ya da arıtılmamış proses suyunun yeniden kullanılmadığı durumlarda, proses suyu, örneğin desorpsiyon ve hidroliz ile, arıtılır ve Tablo 10'da yer alan seviyelere ulaşılır.

Tablo 10. Üre üretiminden kaynaklanan proses suyunun arıtılmasına ilişkin MET seviyeleri

		NH ₃	Üre	
Proses suyu arıtma sonrası	Yeni tesisler	1	1	ppm w/w
	Mevcut tesisler	<10	<5	

MET 65: Mevcut tesislerde belirtilen seviyelere ulaşamadığı takdirde, biyolojik atık su arıtma işlemi uygulanır.

MET 66: Referans Belgesi 8.4.13'e göre üre üretiminde en önemli performans parametrelerinin izlenmesidir.

2.8 Amonyum Nitrat (AN)/Kalsiyum Amonyum Nitrat (CAN) için MET

MET 67: Genel MET uygulanır.

MET 68: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 69: Aşağıda yer alan tekniklerinin bir kombinasyonunun uygulanmasıyla nötralizasyon/evaporasyon aşamaları optimize edilir:

- HNO₃'ün önceden ısıtılması ve/veya NH₃'ü buharlaştırılması için reaksiyon ısısının kullanılması,
- artırılmış basınçta ve buhar vererek nötralizasyon işleminin gerçekleştirilmesi,
- üretilen buharın amonyum nitrat çözeltisinden (ANS) gelen suyun buharlaştırılması için kullanılması,
- proses suyunu soğutmak için atık ısının geri kazanılması,
- üretilen buharın, proses kondensatörlerinin arıtılması için kullanılması,
- ek su buharlaşması için reaksiyon ısısının kullanılması

MET 70: pH, akış ve sıcaklık seviyeleri etkin ve güvenilir bir şekilde kontrol edilir.

MET 71: Aşağıdaki tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla bitirme bölümünün çevresel performansı iyileştirilir:

- plakalı ürün soğutucuların kullanılması,
- sıcak havanın geri dönüştürülmesi,
- uygun boyutta eleklerin, döner ve zincirli değirmenlerin seçilmesi,
- granülasyon geri dönüşüm döngüsünün kontrol edilmesinde kantar altı silosunun kullanılması,
- ürün boyutu dağılım önlemlerinin alınması ve kontrol.

MET 72: Bez filtrelerin kullanılmasıyla dolomit öğütücülerden çıkan emisyonlar <10 mg/Nm³e kadar düşürülür.

MET 73: Proses suyu tesis içi ve tesis dışında geri dönüştürülmesi ve geriye kalan atık suyun biyolojik arıtma tesisinde arıtılması veya eş değer bir giderim verimliliği sağlamak amacıyla diğer teknikler kullanılarak arıtılır.

2.9 Süperfosfatlar için MET

MET 74: Genel MET uygulanır.

MET 75: Depolama için Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 76: Atık su arıtma için Kimya Endüstrisinde Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtımına ilişkin MET Referans Belgesi'nde yer alan MET uygulanır.

MET 77: Toz seviyeleri, bez filtrelerin ya da seramik filtrelerin kullanılması gibi yöntemlerle, 2,5 – 10 mg/Nm³'e düşürülür ve kaya öğütme işleminde ortaya çıkan toz emisyonları azaltılır.

MET 78: Kapalı taşıma bantları kullanılması, kapalı alanda depolama yapılması, tesis alanlarının ve sahanın sık sık süpürülmesi/temizlenmesi ile fosfat kayası tozunun dağılması önlenir.

MET 79: Aşağıdaki tekniklerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıyla bitirme bölümünün çevresel performansı iyileştirilir:

- plakalı ürün soğutucunun kullanılması,
- sıcak havanın geri dönüştürülmesi,
- uygun boyutta eleklerin, döner ve zincirli değirmenlerin seçilmesi,
- granülasyon geri dönüşüm döngüsünün kontrol edilmesinde kantar altı silosunun kullanılması,
- granülasyon geri dönüşümü kontrolü için çevrim içi ürün boyutu dağılımının uygulanması.

MET 80: Uygun yıkama sıvıların kullanılmasıyla florür emisyonları azaltılır ve HF olarak adlandırılan florür emisyon seviyelerinde 0,5 – 5 mg/Nm³'e ulaşılır.

MET 81: Tek süperfosfatlar (SSP), Tripl süperfosfatlar (TPS) ya da asitleşmiş fosfat kayası (PAPR) üretilirken yıkama sıvılarının geri dönüştürülmesi ile atık su hacmi azaltılır.

MET 82: SSP/TPS üretimi ya da çok amaçlı üretim için, aşağıda yer alan teknikler aracılığıyla, nötralizasyon, granülasyon, kurutma, kaplama ve soğutma işlemlerinden havaya gerçekleştirilen emisyonların azaltılması ve Tablo 11'de yer alan giderim verimliliğine ve emisyon seviyelerine ulaşılmasıdır:

- siklonlar ve/veya bez filtreler,
- ıslak yıkama, örneğin, kombine yıkama

Tablo 11. MET'in uygulanmasına ilişkin havaya gerçekleştirilen emisyon seviyeleri

	Parametre	Seviye (mg/Nm ³)	Giderim verimliliği %
Nötralizasyon, granülasyon, kurutma, kaplama, soğutma	NH ₃	5 – 30*	
	HF olarak florür	1 – 5**	
	Toz	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	

* Sıralamanın alt kısmına yıkama maddesi olarak kullanılan nitrik asitle ulaşılmıştır, sıralamanın üst kısmına ise yıkama maddesi olarak diğer asitlerin kullanılmasıyla ulaşılmıştır. Üretilen gerçek NPK dozuna bağlı olarak (örn Diamonyum fosfat (DAP)) çok aşamalı yıkama işlemi uygulansa bile yüksek salınım seviyelerinin oraya çıkması beklenmektedir.

** DAP üretiminde H_3PO_4 ile çok aşamalı yıkamada 10 mg/Nm^3 'e varan seviyelere ilişkin tahminde bulunmaktadır.