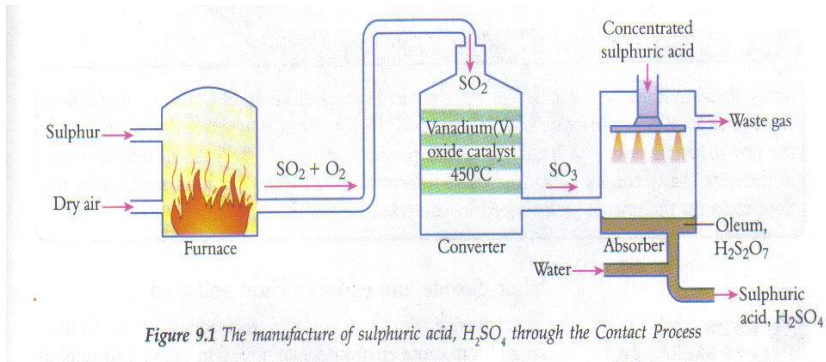


Sülfirik Asit



Kükürtten
Geri kazanım
Pirit
H₂S

Kükürt, limon sarısında ametal, yalın katı cisimdir. Kükürt doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir (yer kürenin % 0,06'sını oluşturur). Özellikle en önemli kükürt yataklarının yer aldığı Sicilya, Louisiana ve Japonya'da eski volkanların yakınında, alçı taşı ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. Çoğunlukla metallerle birleşmiş olarak görülür; demir, bakır, kurşun ve çinko sülfürler, bu metallerin en önemli cevherleridir kalsiyum sülfatı ya da başka deyişle alçıtaşı.

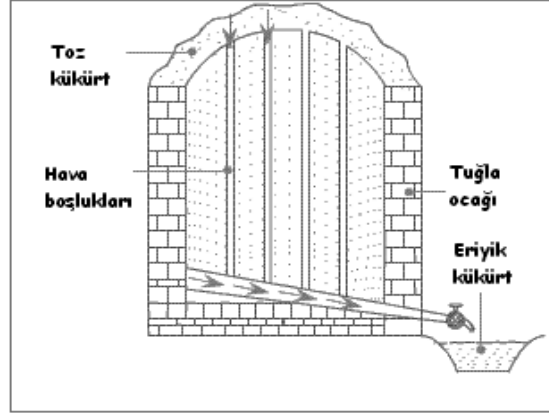
Kükürdün birçok kullanım alanı vardır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfirik asit, karbon sülfür, tiyosülfat vb. üretiminde kullanılır. Arı kükürt, kara barut ve havai fişeklerin bileşimine girer. Kükürtten ayrıca kibrit yapımında, kauçuğun kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlanır. Bu aralarda başlarda görülen külleme hastalığına karşı yapılan kükürtleme ile deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında kükürtten yararlanır



KÜKÜRDÜN EKSTRAKSİYONU VE ÜRETİMİ

Kükürt temel olarak iki proses kullanılarak ekstrakte edilir. Bu prosesler; Sicilian ve Frasch prosesleridir.

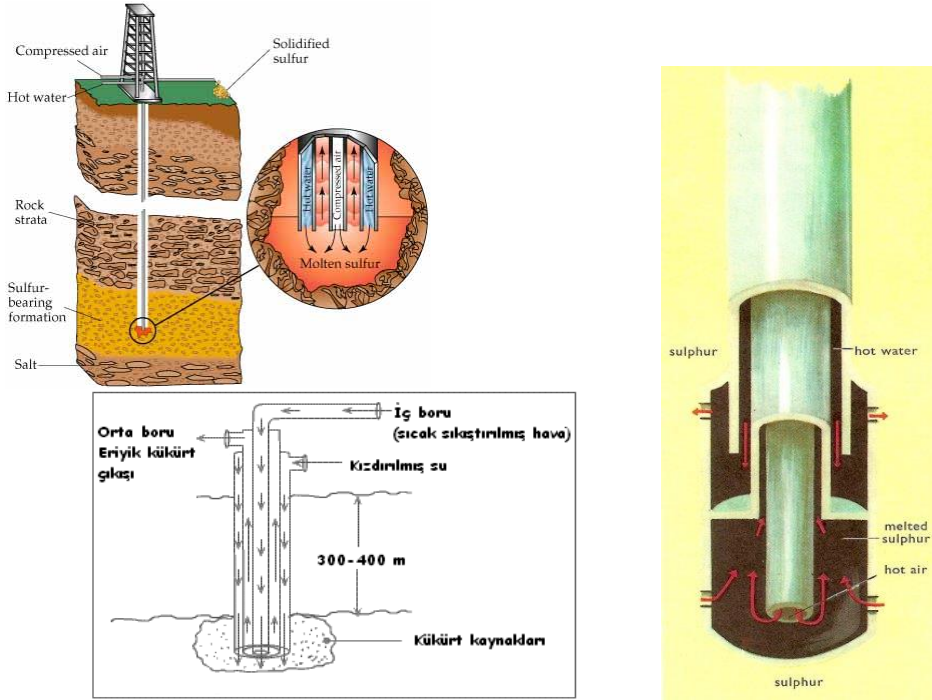
Sicilian prosesi ilk kez Sicily'de uygulanmıştır ve çok eski zamanlarda volkanik bölgelerdeki kayalardan kükürt elde etmek için kullanılmıştır. Proseste, kükürt içeren toz halindeki kayalar fırınının içine yığılır.



Tuğla fırını tepeden yakılır. Tuğla fırınının içinde oluşan ısıdan dolayı yumuşayan ve eriyen kükürt eğilimli kısımdan aşağıya doğru akarak tahta kalıpların içerisine toplanır. Bu prosesle ancak %95 saflıkta kükürt elde edilir ve bu da daha ileri bir saflaştırma işlemi görmesini zorunlu kılar. Tuğla fırını ısıtmak için kükürt yakılıyor olması %33 kükürt kaybına neden olur ve bu da prosesin en önemli dezavantajıdır. Prosesin sürekli olmaması, çok fazla el emeği gerektirmesi ve elde edilen kükürdün saflığının az olması nedeniyle daha ileri bir saflaştırma gerektirmesi diğer önemli dezavantajlardır.

Frasch prosesi

Louisiana (USA) ve Meksika Körfezi'nde yer seviyesinin 300-400m altında geniş kükürt kaynakları yer almaktadır. Bu kükürt yataklarının üzerinde kalan yumuşak kumsal, balçık ve kaya katmanları kükürdün kaynaklarından ekstraksiyonunu pratik olarak imkansız hale getirir. Herman Frasch 1894'te, bu kaynaklardan kükürdün elde edilmesi için akıllıca bir teknik geliştirdi. Tekniği pratik, basit ve uygun maliyetliydi. Frasch prosesi olarak anılan bu proseste; üç eşmerkezli borudan oluşan bir sistem yerin altına bu kükürt yataklarına erişinceye kadar sokulur. Dış boruda kızdırılmış su (170°C) 10 atm basınç altında gönderilir. Bu da yer yataklarındaki kükürdü eriyik hale getirir. Sıcak sıkıştırılmış hava eşzamanlı olarak iç borudan akar ve bu da kükürdün köpürmesine sebep olur. Orta boruda ise; iç borudaki eş zamanlı hava basıncı ve en uzaktaki borunun içindeki su kükürt köpüklerini yukarı doğru yükselmeye zorlarken, yer safsızlıkları da geri de kalır.

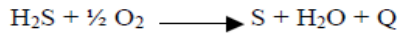
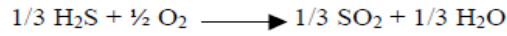
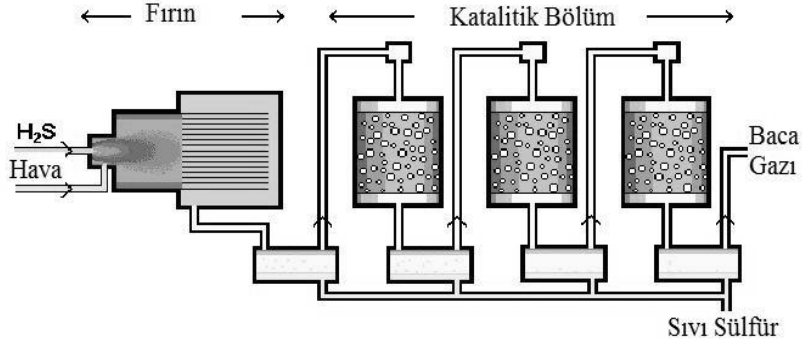


HİDROJEN SÜLFÜRDEN ÜRETİMİ

Ağır yağların hidrodesülfürizasyonu, zift ve kömür gazlaştırılması, fosil yakıtların rafine edilmesi sırasında üretilen gaz akımlarında istenmeyen yan ürün olarak hidrojen sülfür bulunur. Hidrojen sülfür renksiz, korozif ve oldukça zehirli bir maddedir. Doğal gaz içerisinde birkaç ppm'den %50'ye varan konsantrasyon oranlarında ya da daha fazla bulunur.

H₂S'in hemen hemen tamamı, havayla kısmi oksidasyon neticesinde saf kükürt ve suyun ortaya çıktığı Claus Prosesi'yle kükürde dönüştürülür

Claus prosesinin ilk aşamasında, H₂S bakımından zengin olan gaz ve hava (O₂) alev bekiğe yollanır. Daha sonra, birleştirilmiş besleme akımı ısısal reaksiyon odasına girer ve hızlanma reaksiyonlarının dengeye ulaşmasına yetecek kadar bekleme zamanı sağlar. Bubölüm karışımı sağlamak ve reaksiyona girmemiş gazı yakma kanalından gelen buhardan korumak için odacıklara ayrılabilir. Proses gazı daha sonra yüksek basınçlı buhar üretilerek sıcaklığın 640 K'e düştüğü atık ısı geri kazanım kazanına girer. Soğumuş gaz akımı, sıcaklığın 500 K'in bile altına düştüğü kükürt kondansatörüne girer. Element halindeki kükürt buharı, sıvı faza yoğunlaşır ve bir toplama kabında toplanır



Birinci kondansatörden çıkan maddeler katalitik yatağa girmeden önce kükürdün bir dahaki aşamada yoğunlaşmasını engellemek için tekrar 640 K'e ısıtılır. Bu aşamada Al_2O_3 bazlı katalizör H_2S ile SO_2 'nin reaksiyona girerek elementel kükürt ve su oluşturur. Kükürt oranını maksimuma çıkarmak için katalitik reaktör dizisine giren beslemede beslemenin $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ oranının 2 olması istenir

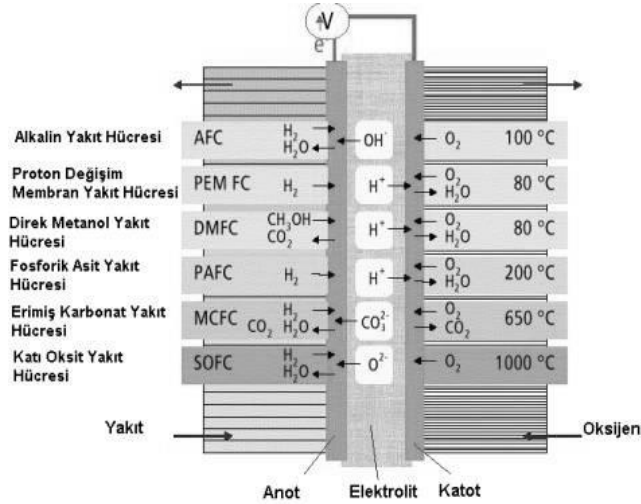
Birinci reaktörden ayrılan gazlar buhar oluşturulması ile 500 K'e soğutuldukları ikinci bir kükürt kondansatörüne girerler. Elementel kükürt buharı yoğunlaşır ve toplama kabına akar. Ünitinin toplam kükürt geri kazanımını arttırmak için iki veya daha fazla ilave ısıtıcı/katalizör/kondansatör dizilimi kullanmak yaygın bir uygulamadır. Bu değer genellikle beslemedeki kükürdün %97-98'i kadarla sınırlıdır. Tüm kükürt kondansatörlerinde ve atık ısı kazanlarında buhar oluşumu ile ısı kazanımı proses boyunca uygulanır. Prosesin son aşamasında gazlar, atık içindeki H_2S konsantrasyonunu %1'in altında sınırlı tutmak için 873 K (bulunan gazların çeşidine bağlı olarak sıcaklık değişir) civarında çalışan yakma fırınına beslenir

Gaz akımları içerisindeki H_2S , amonyak kullanılarak yıkanır ve toplanır. Genellikle amonyak içerisinde ayrılmış olan H_2S Claus prosesine gönderilir ve geri kazanılan sulu amonyak daha fazla muamele görmeden yakılır. H_2S 'in ayrılması tamamen gerçekleştirilmediğinde, geri kazanılan sulu amonyak çözeltisi yaklaşık %2 oranında H_2S içerir ve H_2S 'in yakılması boyunca SO_x emisyonlarının oluşmasına sebep olur.

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri reaksiyonlardan gelen kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlerdir. Yakıt pil sisteminin temel bileşeni her bir yüzeyinde gözenekli elektrotlar olan bir elektrolit membrandır.

Elektrolit membrandan geçen iyon difüzyonunun tipi yakıt pillerini sınıflandırmada en önemli etkidir. Bir yakıt akışı (genellikle H₂) ve bir oksitleyici akış (hava) pile elektrokimyasal reaksiyonların oluştuğu anot ve katot elektrotlarından sürekli beslenir. Elektrolit membran iki elektrotu da yakıt ve hava geçirmez olacak şekilde ayırır, fakat iyonik parçacıkların pilin her iki tarafına geçişlerine izin verir



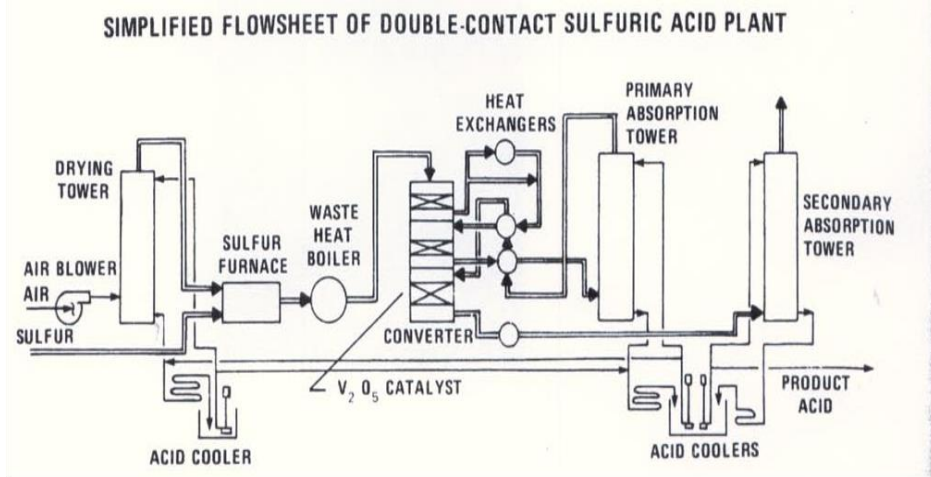
Katı oksit yakıt pillerinde (SOFC) elektrolit membran yerine seramik bazlı oksit iyon iletkenleri kullanılır. Bu pillerde havadan gelen oksijen pil katodunda oksit anyonları oluşturarak indirgenir. Bu negatif yüklenmiş parçacıklar membran elektrolitten difüze olur ve pilin anot kısmında yakıt ile tepkimeye girer. Bu difüzyon işlemi sıcaklık yardımıyla gerçekleşir ve gerçekleşmesi için işlem sıcaklığının 900 K'in üzerinde olması gerekir. Bunun yanında bu yüksek işlem sıcaklığı umulanın aksine düşük sıcaklıklara göre daha ucuz ve değersiz metal katalizörlerin pil elektrotu olarak kullanılmasına olanak tanır.

Claus Prosesinde düşük dereceli termal enerjinin geri kazanımı mümkün olmakla birlikte, bu maddeyi bir yakıt pili içinde elektrokimyasal olarak okside etmek çok daha tercih edilir bir seçenektir. Bu proses konseptinde, Claus Prosesindeki yakma fırınının yerini bir H₂S//Hava SOFC (Katı Oksit Yakıt Pili) alır ve denge reaktörü dizisine dokunulmaz

H₂SO₄ Üretimi:

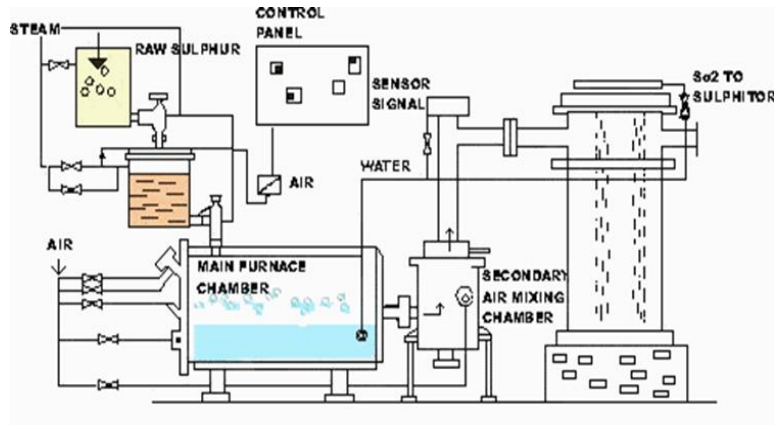
Başlıca üretim yöntemleri, Kurşun odalar ve kontakt prosesleridir. Kurşun odalarda 50-60 Be'lik asit üretilmekte ve bu yöntem yavaş yavaş terk edilmektedir. Kontakt prosesinde % 98- 100'lük H₂SO₄ ve oleumlar üretilmektedir. Üretimin büyük bir kısmı bu yöntemle yapılmaktadır.

Kontakt Prosesi İle H₂SO₄ Üretimi

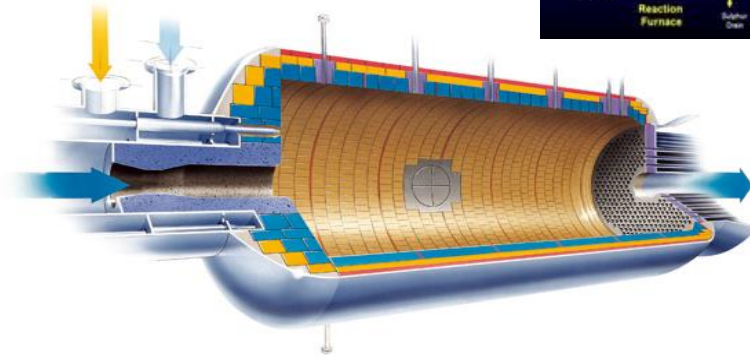
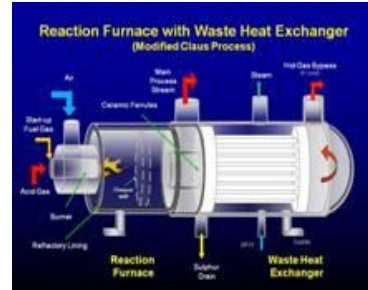
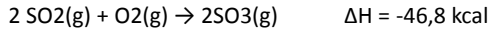


Proses:

- Kükürt minerali fabrikaya taşınır, Ertilir, toprağından ve safsızlıklarından uzaklaştırılır
- Erimiş kükürdün pompalanması ve atomize edilmesi, Yanma havasının kurutulması
- Kükürdün yakılması ile SO₂ eldesi, Sıcak SO₂ gazının soğutulması ve ısı kazanılması
- Konvertörde SO₂ nin 3 kat katalizör tabakadan SO₃ e oksidasyonu, • SO₃ ün kuvvetli asit içine absorpsiyonu ve absorpsiyon kulesinden çıkan gazı ısıtıp 4. konvertere göndererek SO₃'e dönüşümün % 99,5'e olması
- Asitin soğutulması



Filiz kavrulmasıyla SO₂ elde ediliyorsa, gazın saflaştırılması için ön tesislere ihtiyaç vardır. Dolayısıyla maliyet artar, ancak SO₂ yan ürün olarak geliyorsa maliyet düşer.



Konverter

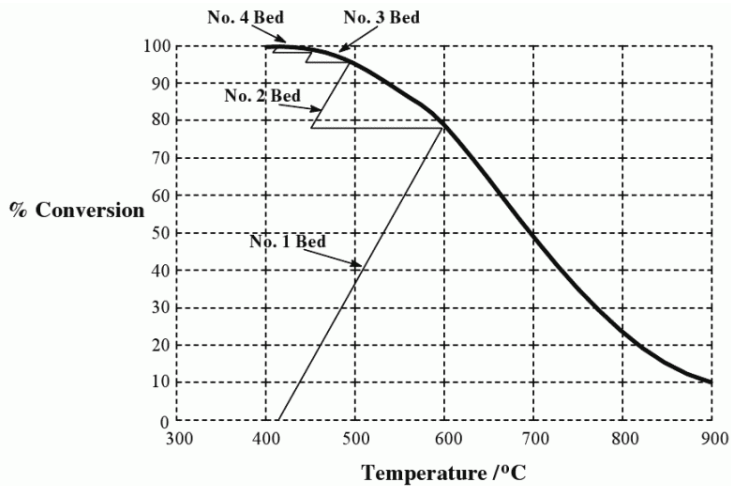
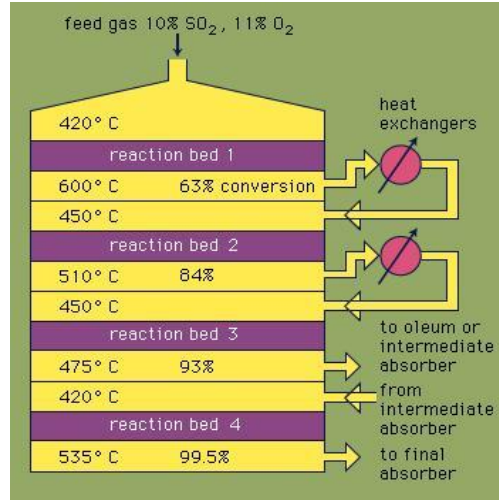


Figure 1 – The effect of temperature on the conversion of SO₂ into SO₃

SO₂'nin SO₃'e dönüşüm grafiğinde görüldüğü gibi 425 oC'nin altında % 100'dür. Ancak bu sıcaklıkta dengeye varma hızı düşüktür. 400 °C'ye göre 500 oC'de hız 10-100 kat artar. Hız-denge çelişisini göz önüne alarak çok geçişli (bölümlü) dönüştürücülerde dönüştürme yapılır. I. Bölümden 410-430 oC'de geçirilen gaz; reaksiyon ilerledikçe 600 oC sıcaklığa çıkar ve % 65-75 dönüşüm sağlanır ve reaksiyon durur. Çıkan gaz 440 oC'ye soğutulup II. dönüştürücüye verilir. Buradan 500 oC'de çıkan gazda dönüşüm % 90'a çıkar. III. Bölüme 440 oC girer 455'de çıkar verim % 96'ya çıkar. IV. Bölüme 420'de girip 425 oC'de çıkar ve % 97-98 dönüşüm sağlanır.



O₂ ve SO₂ konsantrasyonunu artırma dengeyi SO₃ lehine kaydırır. Uygulamada O₂'nin fazlası kullanılır. Basınç da verimi artırır, ancak masraf artar. N₂ ilavesi verimi düşürür. Ortamdan SO₃'ün çekilmesi % 99,5'a kadar çıkarır. Onun için ayrı iki kulede absorpsiyon yapılır ve basamaklı dönüştürme uygulanır.



KATALİZÖRLER

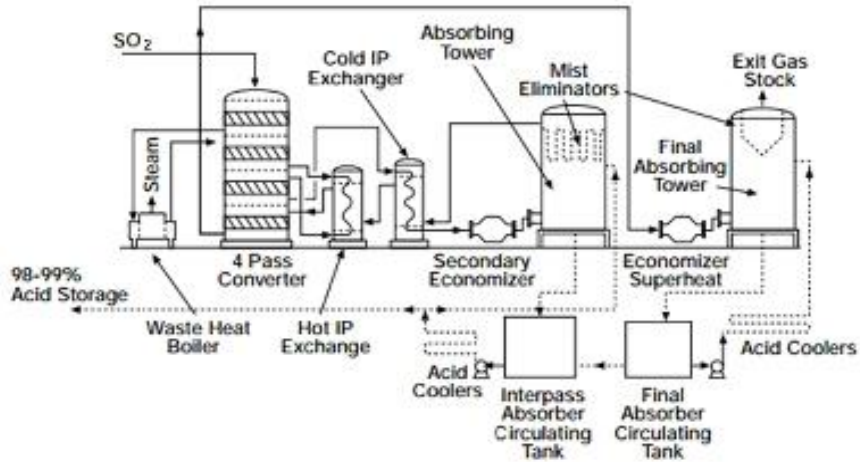
SO₂'nin SO₃'e dönüştürüldüğü konverterde kullanılan başlıca katalizörler: Platin, demir oksitleri, krom, mangan, Titan ve Vanadyum oksitleri ve diğer metal oksitleridir. Günümüzde SiO₂'li taşıyıcı üzerinde K₂SO₄ ile geliştirilmiş V₂O₅ yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Fe₂O₃ katalizörlerinde sıcaklık 600-625 oC verim % 75-80'dir. Bu sıcaklığın üstünde ve altında hızlı şekilde verim düşer.

Pt için verim yavaş yavaş artmakta, maksimum verim % 95'dir.

V₂O₅için 525 oC'de verim % 90'dır. Ve sıcaklık aralığı çok dardır. Bu katalizörler, sünger taşı, ve silikajel taşıyıcılar üzerine yerleştirilir ve 20 yıl kadar kullanılabilirler.





Absorbsiyon:

Sülfirik asit prosesinde 3 tip abs kulesi bulunabilir

Kurutma:

Absorbsiyon

Sıyırma (Stripping)

Kurutma: Gelen gazlardan suyu uzaklaştırmak için

Absorbsiyon:

Sıvı yüzeyine gazın difüzyonu

Gazın sıvı yüzeyinde çözünmesi ve

Çözünem gazın sıvı bünyesine difüzyonu...

SO₃ ile H₂SO₄ arasındaki absorpsiyon gaz fazı kontrollüdür. Yani SO₃ absorpsiyon hızında sıvı özelliklerinden ziyade gaz fazının özellikleri önemlidir. Bir çok fiziksel etki mevcuttur fakat bunların en önemlisi acit yüzeyindeki gaz/H₂SO₄ oranıdır.

Son yada III. Dönüştürücüden çıkan gazlar soğutulup % 98,3-98,5'lik H₂SO₄ le absorplanır. Asit deriştirikçe su ile bu konsantrasyona seyreltilir ve yeniden absorpsiyon kulesine verilir. Fazla asit sistemden çekilir. % 20'lik oleum, oleum absorplayıcılarda yapılır. Bu amaçla % 98,3-98,5'lik asitten SO₃ geçirilir. % 60'lık oleum eldesi için % 20'lik oleum sıvı SO₃ ile karıştırılır.

SO₃'ün H₂SO₄'teki çözeltisine 'oleumlar' denir. Bunların içerikleri % SO₃ ve % H₂SO₄ olarak verilir. Örneğin % 20 oleumun % 20'si SO₃, % 80'i H₂SO₄'dir. Bu asidin eşdeğeri olan % 104,5 H₂SO₄'dir.

Absorplayıcılar içten aside dayanıklı malzeme ile kaplanmış çelik kuleler olup 7,1 m çap; 20 m³ kapasiteli, içeri seramik dolgulu olup 9,5 m³/dk debi ile 24 satte 1000 ton SO₃ absorplanabilir

Sıyırma (Stripping)

Absorpsiyonun zıttıdır. Sıvı faz içindeki çözülmüş gazın, sıvı fazından uzaklaştırılmasıdır. Sülfirik asit fabrikalarında SO₂ yi uzaklaştırmak için kullanılır.



Thick mist formed
sulfur trioxide + water

- Shell
- Packing support
- Packing
- Distributor
- Mist eliminator

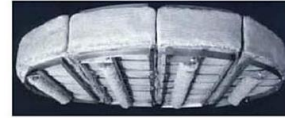
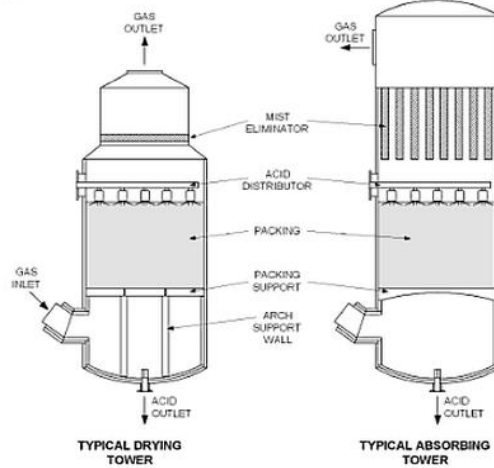


Figure 4-61 - ACS Mist-Master Mesh Pad



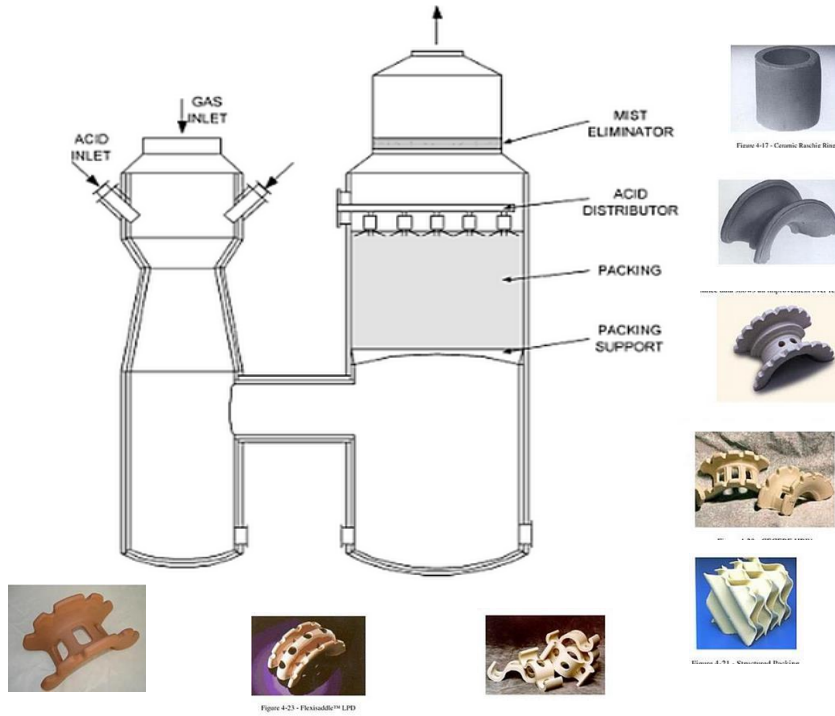


Table 4-1 – Characteristics for Random Packing

Packing Type	Size	Pieces	Bulk Density		Surface Area		Void %	Packing Factor		
		per ft ³	per m ³	lb/ft ³	kg/m ³	ft ² /ft ³		m ² /m ³	l/ft	l/m
Norton® Saddles	3"	51	1800	37.5	600	28	92	75	21	70
	2"	244	8600	37.5	600	36	118	75	40	130
	1½"	651	23000	39.3	630	59	195	74	52	170
Novalox® Saddles	3"	54	1900	35.9	575	28	92	77	22	72
	2"	263	9300	36.8	589	37	121	77	40	131
	1½"	708	25000	40.3	646	61	200	75	52	171
Flexisaddles™	3"	-	-	37	593	28	92	80	22	72
	2"	-	-	42	673	36	118	79	40	40
	1½"	-	-	42	673	59	194	76	52	52
Flexisaddle™ LPD™	3"	32	1130	30	481	21	69	79	-	-
Norton Super Saddle	No. 1	1489	52600	35.6	570	77	253	77	18	60
	No. 2	180	6350	38.7	620	32	105	75	30	98
Ruschig® Ring	3"	50	1750	35.6	570	19	62	77	37	120
	2"	164	5800	39.3	630	28	92	74	66	215
HP™ Saddle	3"	38	1342	26.6	426	18.3	60	81.5		
WavePak™	-	26	918	38	608	16.5	54	-	18	59
HP+	4.7"	25	883	24.8	397	14	46	82	-	-


CIMG0617.avi




CIMG0592.avi



