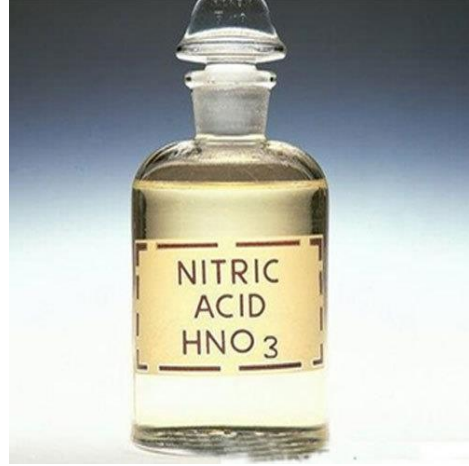




Image courtesy of JSC Gr



# Asit Üretimi

SEKTÖREL UYGULAMA KILAVUZU  
(TASLAK)

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

## İçindekiler

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. GİRİŞ.....                                                                            | 1  |
| 2. ASİT ÜRETİMİ .....                                                                    | 2  |
| 2.1. Sülfürik Asit Üretimi.....                                                          | 2  |
| 2.1.1. SO <sub>2</sub> kaynağı .....                                                     | 2  |
| 2.1.2. SO <sub>2</sub> - SO <sub>3</sub> dönüştürme adımı .....                          | 4  |
| 2.1.3. SO <sub>3</sub> 'ün Absorpsiyonu .....                                            | 4  |
| 2.2. Fosforik Asit Üretimi .....                                                         | 5  |
| 2.3. Nitrik Asit Üretimi .....                                                           | 7  |
| 2.4. Claus (Klaus) Prosesi .....                                                         | 10 |
| 3. EMİSYON KAYNAKLARI .....                                                              | 14 |
| 3.1. Sülfürik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar .....                              | 14 |
| 3.2. Fosforik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar .....                              | 14 |
| 3.3. Nitrik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar .....                                | 15 |
| 3.4. Claus Tesisinden Kaynaklanan Emisyonlar .....                                       | 15 |
| 4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ.....                                               | 16 |
| 4.1. Sülfürik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri... .. | 16 |
| 4.2. Fosforik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri.. ..  | 17 |
| 4.3. Nitrik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri.....    | 17 |
| 4.4. Claus Prosesinden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri .....         | 18 |
| 5. ÖLÇÜM VE İZLEME .....                                                                 | 20 |
| 5.1. Sülfürik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme .....            | 20 |
| 5.2. Fosforik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme.....             | 21 |
| 5.3. Nitrik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme.....               | 21 |
| 5.4. Claus Prosesinden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme.....                     | 22 |
| 6. KAYNAKLAR.....                                                                        | 23 |

## 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 Bakanlığı’na yapacakları beyanlarda veri kalitesinin yükseltilmesi,
- Tesislere emisyon azaltma ve kontrol çalışmalarında yardımcı olunması hedeflenmektedir.

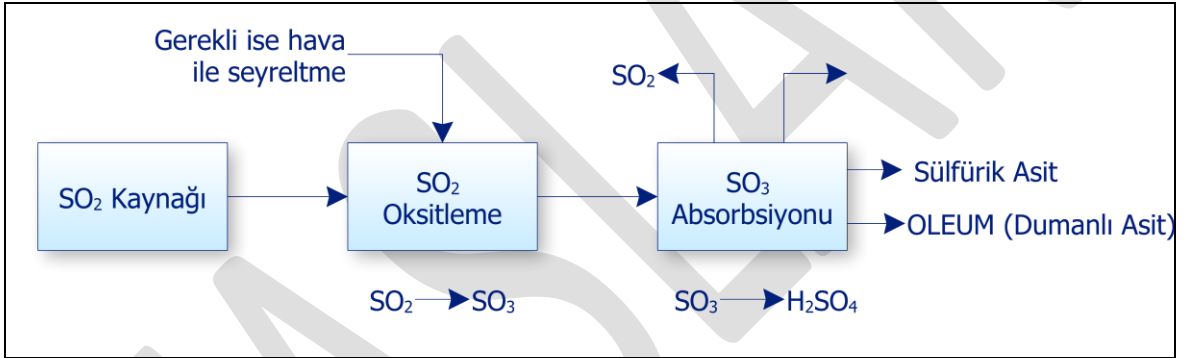
Asit üreten tesisleri ele alan bu kılavuz kapsamında, öncelikle sektörde yaygın olarak kullanılan üretim süreçleri tanıtılmış, daha sonra bu süreçlerde emisyon oluşumuna neden olan kaynaklar belirlenmiş, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile emisyon azaltım teknikleri konusunda bilgiler verilmiştir.

## 2. ASİT ÜRETİMİ

### 2.1. Sülfürik Asit Üretimi

Sülfürik asit dünyada en çok üretilen kimyasal maddelerin başında gelir. Üretim prosesinin esası  $\text{SO}_2$  (kükürt dioksit) gazının üretilip,  $\text{SO}_3$  haline (kükürt trioksit) oksitlendikten sonra suyla yıkanmasına dayanır. Aslında  $\text{SO}_3$  su yerine derişik sülfürik asitte absorbe edilir, ardından su eklenir.  $\text{SO}_2$  üretimi elementel kükürt (S) ile başlatılabilir. Alternatif olarak atık baca gazlarında bulunan (hidrojen sülfür)  $\text{H}_2\text{S}$  ve diğer kükürtlü gazlar oksitlenerek, kullanılmış sülfürik asit temizlenerek, sülfürlü mineraller (örneğin pirit) kavrulurken çıkan  $\text{SO}_2$  ile de çalışılabilir. Demir dışı metallerin sülfürlerinden yapılan metalürjik işlemler, birçok ülkede çevre sorunlarının çözümüne de destek vermektedir. Bu nedenle sülfürlü mineral kavurma işlemleri  $\text{SO}_2$  üretiminin en iyi kaynakları haline gelmiştir.

Şekil 1’de verilen akım şeması, sülfürik asit üretiminin ana adımlarını göstermekte olup bu adımların detayları aşağıda verilmiştir.



Şekil 1. Sülfürik asit üretiminin adımları

#### 2.1.1. $\text{SO}_2$ kaynağı

**Elementel kükürt:** Sıvılaştırılmış kükürt ile başlanabilir. Bu takdirde doğal gaz, kömür veya ham petrolün içinde safsızlık olarak bulunan kükürdün giderim işlemlerinden biri olarak Claus prosesi uygulanmışsa, bu tesisten gelen sıvı kükürt ile oksidasyon yapılır. Sıvı kükürt gemi, tren ve karayolu tankerleri ile taşınmaya elverişlidir.

**Sülfürlü (Piritik) mineraller:** Flotasyon işlemleri ile zenginleştirilen mineraller çok küçük boyutlardadır. Daha sonraki kurutmanın derecesine göre farklı nem derecesinde olabilirler. Piritli cevher içeriğinde demir, bakır, çinko, arsenik gibi elementler ana mineral veya safsızlık olarak bulunabilir. İnce toz halinde pirit sevkiyatı ve depolanması sırasında üstleri kapalı olmalıdır.

**Diğer metalik sülfürler:** Metalik bakır çoğunlukla sülfür mineralinden elde edilmektedir. Bakır konsantresi tesislerinden büyük miktarda kükürt oksit gazları çıkar ve bunlar sülfürik asit üretimine sevk edilen yan ürün sayılır. Benzer şekilde çinko ve kurşun da sülfür

bileşikleri halindeki mineral yataklarından pirometalurjik yöntemlerle elde edilir. Hepsinde ortak başlangıç, cevherlerin önceden flotasyonla zenginleştirilmesidir. Yine hepsinden çıkan çok miktardaki SO<sub>2</sub> gazları yan üründür ve kurulacak bir sülfürik asit tesisinin ana girdisi olabilir.

**Metalurjik tesislerden gelen SO<sub>2</sub> gazı:** Sülfürik asit üretilirken bu gazların duman, aerosol ve tozlardan; ayrıca soğuyunca kondanse olan metal (Zn, Bi, Sb, Cd, Pb vb.) buharlarından ve mineral veya yanma kökenli ametallerden (hidrojen florür-HF, hidrojen klorür-HCl, SO<sub>3</sub>, karbonmonoksit-CO) temizlendikten sonra sülfürik asit tesisine girmesi gerekir. Bu temizlik işlemi, toz ve duman/aerosoller için elektrostatik filtrelerle yapılır. Ayrıca gazlar civa buhar ve bileşiklerini de içerebilir. Bu nedenle gaz yıkama sistemleri kullanılır.

**Organik kimyasalların üretiminden gelen kullanılmış asitler:** Bazen çelik ve titanyum oksit gibi inorganik tesislerden de kaynaklanan, ama en çok organik kimyasal üretim tesislerindeki organik madde sülfonlanması işlemlerinden atık olarak boşaltılan kirlenmiş sülfürik asitin temizlenmesi ile de temiz sülfürik asit elde edilebilir. Örneğin, petrol rafinerilerdeki alkilleme, kimya sanayindeki nitrolama ve sülfonlama işlemleri önemli miktarda kirli asit kaynaklarıdır. Bu asitler, sülfürik asit nakliye normlarına göre deniz, demir veya kara yoluyla tankerlerle temizleme tesisine getirilir. Boşaltım sırasında tankta bulunan gaz fazda organik buharlar da olabileceğinden azotla takviyeli alev almayan ekipmanlar kullanılır. Bu ekipmanların gaz çıkışları termal oksitliyecilere bağlanıp yakılır. Asit kısmı korozyona dayanıklı depolara, uygun malzemeden yapılmış pompa ve borular kullanılarak basılır.

**H<sub>2</sub>S ve diğer indirgenmiş kükürtlü gazlar:** Tekstil elyafı (özellikle viskos prosesi) işletmeleri H<sub>2</sub>S, karbondisülfür (CS<sub>2</sub>) gibi indirgenmiş kükürtlü gazlar içerebilir. Doğal gaz içinde çoğunlukla H<sub>2</sub>S şeklinde bulunan indirgenmiş kükürtlü bileşikler (RSC) petrol içinde daha farklı organik formlarda da olabilmektedir. Rafinerilerde petrolün distilasyon ürünlerinde kalan bu bileşikler, yüksek basınç ve sıcaklıktaki reaktörlerde katalitik olarak hidrojenle reaksiyon verir ve H<sub>2</sub>S olarak uzaklaştırılır. Ham petrol damıtmadan gelenler gibi, fuel oilden sentez gazı üretirken de H<sub>2</sub>S ve SO<sub>2</sub> şeklinde atık gazlar ortaya çıkar. Ağır yağlarda ve residü içerisinde kalan kükürtlü bileşikler ise, bu maddelerin daha hafif fraksiyonlara parçalanması işlemleri sırasında (kraking) da H<sub>2</sub>S haline dönüşmektedir. Normal rafinasyon koşullarında gaz halde bulunan H<sub>2</sub>S atık gaz akımlarında toplanarak rafineri yakıt gazına karışır. Yanma sonrasında yüksek SO<sub>2</sub> emisyonuna neden olur.

Sonuç olarak yanma artığı, yakıt temizleme, endüstriyel proses ve metalürjik işlemlerden gelen SO<sub>2</sub> gazları; ayrıca H<sub>2</sub>S içeren gaz karışımlarının da yakılmasıyla SO<sub>2</sub> elde edilir. Varsa organik içerikten ayrılan SO<sub>2</sub> gazı sülfürik asit üretimine gönderilebilir.

### 2.1.2. SO<sub>2</sub> - SO<sub>3</sub> dönüştürme adımı

Bu adımda  $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  reaksiyonu gerçekleştirilir. Bu dönüşümün verimi; ortamın sıcaklık, basınç ve reaktif madde konsantrasyonlarına bağlıdır. Reaktörün soğutması, fazla oksijen verilmesi, SO<sub>3</sub>'ün hızla reaktörden uzaklaştırılması, yüksek basıncın varlığı ve sıcaklık düşürücü uygun katalizörler, reaksiyon süresinin uzatılması gibi faktörler SO<sub>3</sub> dönüşüm verimini yükseltir. Ama en önemlisi giren gazlardaki SO<sub>2</sub>'nin yüksek konsantrasyonda olmasıdır.

### 2.1.3. SO<sub>3</sub>'ün Absorpsiyonu

Sülfürik asit SO<sub>3</sub>'ün su ile absorpsiyonu ile elde edilir. Absorpsiyon en az %98'lik (%98,5-99,5) asit üretir. Bu sırada 70-120 °C arası gibi geniş bir aralıkta ortam sıcaklığı oluşur. Giren ve çıkan gazların sıcaklığı, nemi, SO<sub>3</sub>'ün absorberden kaçıp kaçmadığı, bacadaki duman görüntüsü yaratan damlacıkları engelleyici filtreler vb. ayrıntılar asit verimini etkiler.

Son işlemler adımımda elde edilen konsantre asit, su veya buhar yoğunlaştırucudan geri dönen kondensat ile seyreltilerek, ticari konsantrasyonlar olan %25, %37, %48, %78, %96, %98 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi ürünler elde edilir.

Asit üründe bir miktar SO<sub>2</sub> kalmış olabilir. Bunun soğutma öncesi hava üflenerek ayrılması sağlanır. Böylece ürünün içindeki SO<sub>2</sub> miktarının 20 mg SO<sub>2</sub>/kg değerini aşmaması sağlanır. Hava ile sıyrılan SO<sub>2</sub> gazı en başa geri döner.

Temizleme işleminde sülfürik asit üretimine giren SO<sub>2</sub> gazında mevcut olabilecek olan azotlu gazların asit üründen temizlenmesi gerekir. Bu amaçla bazı kimyasal maddeler eklenerek azot bileşikleri, azot gazı (N<sub>2</sub>) veya azot oksit (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) halinde baca gazıyla atılmak üzere üründen çıkartılır. Bu ekleme maddeleri; üre, dihidrazin sülfat, amidosülfonik asit vb. olabilir.

Renk giderme adımımda metalürji tesisleri yan ürünü olan SO<sub>2</sub> ile elde edilen veya kirli asit temizleyerek elde edilen sülfürik asit, hammaddenin hidrokarbon içeriği nedeniyle siyah renklidir. Siyah rengi gidermek üzere absorpsiyon sırasında hidrojen peroksit eklenebilir.

SO<sub>2</sub> oksidasyonunun istenen hızda meydana gelmesi için yüksek sıcaklıkta ya da katalizör eşliğinde yapılması istenir. Ancak sıcaklığın yükselmesi aynı zamanda oluşan SO<sub>3</sub>'ün de SO<sub>2</sub>'ye parçalanmasını hızlandırır. Bu nedenle katalizör kullanımı tercih edilir. Katalizör olarak aktif maddesi %4-9 olan vanadyum pentoksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve alkali metal sülfat (örneğin potasyum ve kalsiyum sülfat) karışımları kullanılır. Yüksek çalışma sıcaklığında (minimum 410-430 °C, maksimum 600-650 °C) sıvı halde bulunan bu maddeler silisyum dioksit üzerine yerleştirilmiştir. Katalizörler zaman zaman elenerek tozlardan temizlenir. Bu da katalizörlerin ömrünü kısaltır.

Tozlu veya toz halindeki malzemelerin tesise girişi, nakli ve depolanması işlemleri toz çıkışını minimize edecek şekilde yapılır.

Fosforik asit üretiminde ağırlıklı olarak yaş yöntem kullanılmaktadır. Öğütülmüş fosfat kayası (florapatit türü), mineralin içerdiği kalsiyum oksit oranına karşı gelen stokiometrik (ve en çok % 2-3 serbest asit olacak şekilde) miktarda nitrik, hidroklorik veya sülfürik asitle reaksiyona sokulur. Oluşan ürünler ve parçalanamayan katı maddeler içindeki  $P_2O_5$  ve katı madde içeriğine bakılarak filtreleme işlemlerinden geri kazanılan asitle veya taze asit ilavesi ile işleme devam edilir.

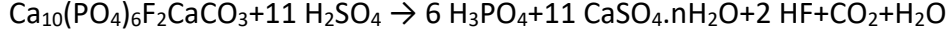
```
graph LR; A[Fosfatlı Mineral] --> D[Reaksiyon Tankı]; B[Sülfürik Asit] --> D; C[Su] --> D; D --> E[Kürleme Tankı]; E --> F[Dehidrat Filtresi]; G[Su] --> F; F --> H[Fosforik Asit (%26-32 P2O5)]; F --> I[CaSO4, H2O (yan ürün)]; I --> J[Seyreltik Fosforik Asit]; J --> D; D --> K[Flash Soğutma]; K --> L[Yoğuşturma]; L --> M[Vakum Bağlantısı]; K --> N[Ventüri Yıkayıcı]; N --> O[Atık Gaz];
```

The flowchart illustrates the production process of phosphoric acid. It begins with the input of **Fosfatlı Mineral**, **Sülfürik Asit**, and **Su** into the **Reaksiyon Tankı** (Reaction Tank). The output of the reaction tank goes to the **Kürleme Tankı** (Filtration Tank). From there, it proceeds to the **Dehidrat Filtresi** (Dehydration Filter). The dehydration filter produces **Fosforik Asit (%26-32 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)** and a byproduct, **CaSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (yan ürün)**. The byproduct is recycled as **Seyreltik Fosforik Asit** (Diluted Phosphoric Acid) back into the reaction tank. Additionally, the reaction tank feeds into a **Flash Soğutma** (Flash Cooling) unit, which then connects to a **Yoğuşturma** (Condensation) unit leading to **Vakum Bağlantısı** (Vacuum Connection). The flash cooling unit also feeds into a **Ventüri Yıkayıcı** (Venturi Scrubber), which produces **Atık Gaz** (Waste Gas).

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

Proseste kullanılan hammaddeler; volkanik bir kayaç olan Florapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$  veya sedimanter bir mineral olan Frankolit  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F}, \text{OH})_{2+x}]$  olabilmektedir.

Sülfürik asitle çözündürme tankında bir Florapatit [örneğin  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{CaCO}_3$ ] şöyle reaksiyon verir:



Çözündürme sırasında ortamın sıcaklığına göre kalsiyum sülfatın kristal formları n sayısına bağlı olarak; dihidrat, hemihidrat ya da tamamen susuz olabilir.

Hava kirleticiler yönünden bakıldığında, yukarıdaki ana reaksiyonun yanı sıra reaktörde meydana gelen başka önemli yan reaksiyonlar da vardır. Örneğin  $\text{CaF}_2$  (kalsiyum florür) sülfürik asitle birleşerek hidrojen florür (HF) verebilir. Bu, mineralin florür içeriğine bağlıdır veya elde edilen HF, mineraldeki  $\text{SiF}_4$  ile reaksiyona devam ederek, florosilik asit ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) oluşturabilir. Oluşan bu madde ortamdaki bu reaksiyonların girdi ve çıktı akımlarındaki buhar basıncına bağlı olarak, ortam basıncı ile bir dengeye gelmek gaz haldeki HF ve  $\text{SiF}_4$  formlarına geri dönebilir. Ortam sıcaklığı fazlaysa bu parçalanma hızı artar.  $\text{SiF}_4$  sulu ortamda hidrolize olarak parçalanır ve silisik asit  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  ile florosilik asit ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) oluşumuna katkı yapar. Bu maddelerin hepsi hava kirletici parametrelerdir ve emisyonları önemle izlenmelidir.

Fosforik asit üretimindeki temel işlemler aşağıda detaylı olarak verilmiştir:

**Öğütme:** Bazı fosfat mineralleri için sadece parçalanma yeterli görülse de, fosfat kayası kullanıldığında bunun öğütülerek toz hale ( $<150 \mu\text{m}$ ) getirilmesi daha iyi bir reaksiyon verimi getirir. Parçalama ve öğütme işlemleri nemli veya kuru haldeki fosfat kayasına uygulanabilir.

**Reaksiyon:** Asitle kayayı çözündürme işleminde karıştırma yapılır. Karıştırmalı çözündürme işlemi, bir veya seri bağlı birden fazla reaktör tankında yapılır. Kalsiyum sülfat dihidratın çökmesi  $70-80^\circ\text{C}$ 'lerde olur. Bu yüzden reaktörden çıkan karışımın soğutulması gerekir. Soğutma için bir flash soğutucu kullanılır. Burada bazı gazlar da serbest kalır. Bazı tesislerde ise soğutma, hava devridaimi ile çalışan soğutucularla yapılabilir.

**Filtrasyon:** Fosforik asit çözeltisi, dehidrate kalsiyum sülfat kristallerinden filtre edilerek ayrılır. Ortalama olarak üründe ( $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinden) ton başına 5 birim (ton) hesabıyla dehidrate kalsiyum sülfat yan ürünü çıkar. Bu büyük oransal fark yüzünden filtrasyon çok kademeli yapılır. Daha öncesinde suyla yapılan yıkama en az iki kademelidir. Filtrasyona yardımcı olması için filtre vakum altında tutulur. Kek, kalsiyum sülfat kristalleri deposuna taşınarak uzaklaştırılır.



**Asit deriştirme:** Seyreltik olarak elde edilen fosforik asidi konsantre etmek için brlrlerden yanma kaynaklı sıcak atık gazlar kullanılır. Bu amaçla cebri sirkülasyon tipi evaporatörler kullanılmaktadır.

**Kalsiyum Sülfat:** Dihidrat ve hemihidrat proseslerinin her ikisinde de, tek adımlı kalsiyum sülfat kristallendirme yapıldığında, işletmenin fosfor denkliliği gereğince, giren “P” miktarının sırasıyla % 94-96 ve % 90-94’ünün ürüne geçmesi sağlanır. Kalan fosfor, kalsiyum sülfatla beraber atılmak zorundadır. Bu durumda yeniden çözeltiye alarak ikinci bir kristalizasyon yapmak suretiyle verim yükseltilebilir. Bu da iki kademeli üretim anlamına gelir. Bu amaçla aşağıdaki işlemler uygulanabilir:

- HRC prosesi: İlk adımda hemihidratları ayırmadan önce yan ürün olan altaşının asitlendirilmesi ve yeniden dihidrat haline kristallendirme
- HDH prosesi: İlk adımda hemihidratı ayırıp, ikinci adımda yeniden hemihidrat ayırarak
- DH/HH prosesi: İlk adımda dihidratı ayırıp, ikincide hemihidrat yaparak.

Bunlardan HRC prosesinde altaşını asitle tekrar çözeltiye aldıktan sonra yıkama ile ayırmak suretiyle “Repulping” yapılabilir. Böylece ilk turda tam ayrılmamış fosforik asit kalmışsa onu da kazanmak mümkün olmaktadır.

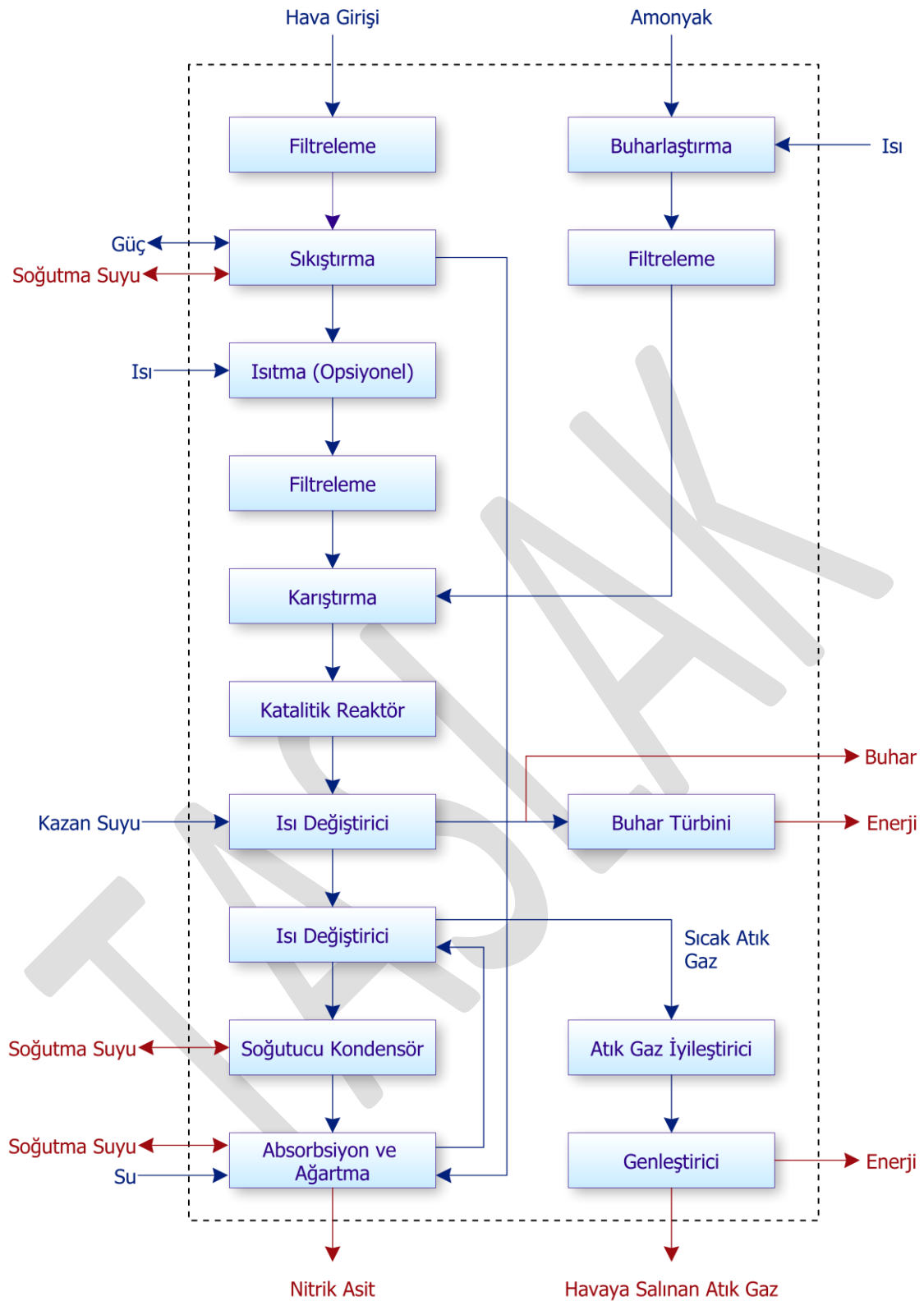
### 2.3. Nitrik Asit retimi

Nitrik asit üretiminde önce amonyak oksitlenerek nitrik oksit (azot monoksit, NO) elde edilir, daha sonra NO bir kademe daha okside olarak NO<sub>2</sub> (azot dioksit) olur. Son aşamada ise NO<sub>2</sub> gazı su ile absorblanarak nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) elde edilir. Ostwald prosesi olarak bilinen temel üretim teknolojisinde azot, oksijen ve azot oksitler arasındaki reaksiyonlar karmaşıktır. Örneğin oksidasyon vb. adımlar arasında basınç ve sıcaklık koşullarına göre daha başka azot oksitler de meydana gelir. Ama tesis bazında basit bir anlatım için bu karmaşık aşamalar atlanmış, sadece üç adımda amonyaktan nitrik asit elde etme zinciri anlatılmıştır. Tesisler bazında bu basit reaksiyon zincirini oluşturabilmek için çok sayıda birim işlem ve katalizörlü süreçler uygulanır. Tipik bir nitrik asit üretim tesisinde sırasıyla uygulanan işlemler şekil 3’te şematize edilmiş olup aşağıdaki listelenmiştir;

- Giren havanın filtrasyonu
- Havanın basınçlandırılması
- Hava/amonyak karışımının hazırlanması
- Katalitik amonyak oksidasyonu (platin/rodyum esaslı ve ardından gelerek buharlaşan katalizörü tutmak üzere paladyum örgülü katalizörü)

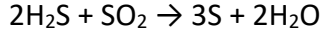
- Reaksiyon ısısından yararlanılarak enerji geri kazanımı ve/veya gazların tekrar ısıtılması işlemi
- Gazların soğutulması
- Gaz basınçlandırma, enerji geri kazanımı ve soğutma işlemleri (sadece dual basınçlı sistemler için)
- Nitrik asite dönüştürülmek üzere NO<sub>2</sub> gazının absorpsiyonu
- Atık gaz (kuyruk gazı) ısıtması
- Atık gazları atmosfer basıncına indirirken, genleşmeden yararlanılarak gaz türbini çalıştırarak elektrik elde edilmesi.

Nitrik asit tesisleri, iki ayrı oksidasyon kademesinde (NH<sub>3</sub>'ten NO ve ardından NO'dan NO<sub>2</sub>) reaktörlerde farklı ya da aynı basınç seviyelerine göre sınıflandırılır. Bazı teknolojilerde her iki kademe aynı basınç vardır; bunlar tekli (single) basınçlı sistemlerdir. Diğer bazıları ise iki farklı basınçta çalışır, bunlar ikili (dual) basınçlı sistemlerdir. Kullanılan basınç düzeylerinin düşük, orta veya yüksek basınç olması da sonucu önemli ölçüde etkilemektedir. En yaygın kullanılanlar orta ve yüksek basınçlı dual sistemlerdir. Yüksek basınçlı tekli sistemler de oldukça yaygın uygulanmaktadır. Emisyonlar bakımından bu sınıflandırma önem taşımaktadır.

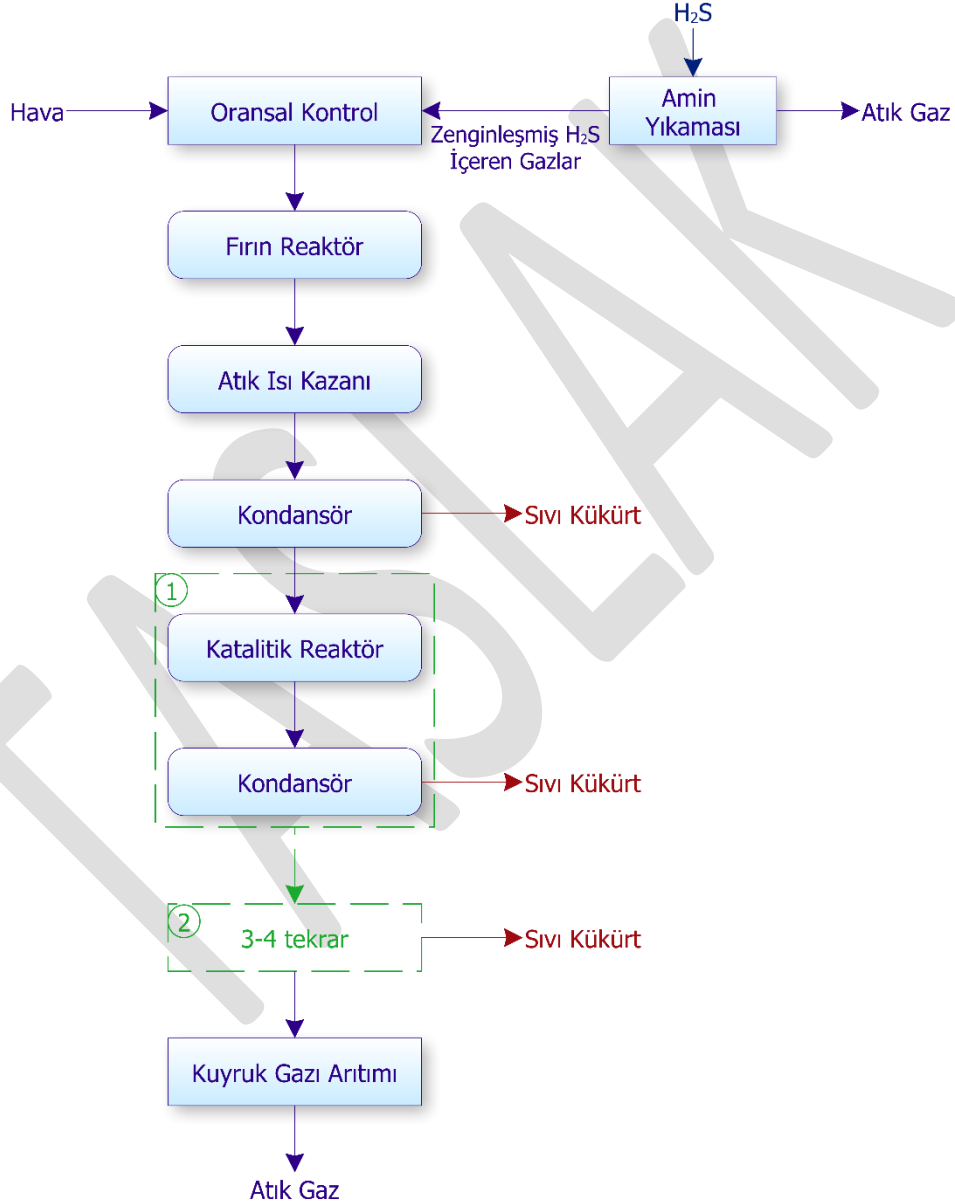


## 2.4. Claus (Klaus) Prosesi

Claus prosesi gaz haldeki  $H_2S$ 'i, elementel kükürt haline dönüştüren bir kimyasal işlemdir. Özellikle doğal gaz arıtma ve petrol rafinerilerinde kükürt giderme işlemleri sırasında oluşan  $H_2S$  gazının değerlendirilmesi için kullanılır. Temel üretim reaksiyonu,



şeklindedir. Şekil 4'te bir Claus tesisi akım şeması verilmektedir.



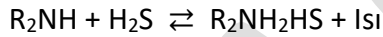
**Şekil 4.** Claus prosesi ile elementel kükürt elde edilmesi

Doğal gaz içinde çoğunlukla  $H_2S$  şeklinde bulunan RSC, ham petrol içinde daha farklı organik formlarda da olabilmektedir. Rafinerilerde petrolün farklı distilasyon ürünlerinde kalan bu

bileşikler, katalitik olarak yüksek basınç ve sıcaklıktaki reaktörlerde hidrojenle birleştirilerek H<sub>2</sub>S şeklinde uzaklaştırılır. Ağır yağlarda ve residü içinde kalan kükürtlü bileşikler ise, bu maddelerin daha hafif fraksiyonlara parçalanması işlemleri sırasında (kraking işlemi) H<sub>2</sub>S haline dönüşmektedir. Normal rafinasyon koşullarında gaz halde bulunan H<sub>2</sub>S, atık gaz akımlarında toplanarak rafineri yakıt gazına karışır. Yanma sonrasında yüksek SO<sub>2</sub> emisyonuna neden olur. Bundan kurtulmak ve elementel kükürt elde edebilmek için Claus tesisi kurulması söz konusudur. Claus prosesi, bileşiminde yeterli H<sub>2</sub>S bulunan birçok gaz ve atık gaz için de uygulanabilir. Böylece çeşitli endüstrilerden gelen farklı kompozisyondaki gazlardan (petrol rafinerilerinde H<sub>2</sub>S gazını absorplayan gaz yıkayıcı ünitelerden gelen solventlerde, demir ve çelik endüstrisi yüksek fırınlarında, kömür gazlaştırma, metalürji tesislerinde, kok fabrikalarında farklı içerikteki gazlar gibi) da elementel kükürt elde etmek mümkündür. Ayrıca petrol rafinerilerinde veya başka endüstrilerde gaz ortamı dışında atık sular da çözünmüş halde H<sub>2</sub>S bulunabilir. Bu sulardan buhar distilasyonu ile H<sub>2</sub>S gazı ayrılarak da gaz H<sub>2</sub>S kaynağı elde edilir.

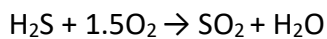
Bazı durumlarda atık gazlar amin absorpsiyonu ile önceden H<sub>2</sub>S'ten temizlenir. Daha sonra aminde ayrılarak H<sub>2</sub>S yönünden zenginleştirilmiş olur. Bu işlem baca gazı desülfürizasyonu proseslerinden biridir.

Gaz akımlarındaki H<sub>2</sub>S organik bir amin eklenmiş su ile yıkanarak tutulabilir. Zayıf bir alkali olan (örneğin R<sub>2</sub>NH) amin çözeltisi, zayıf asit niteliği taşıyan H<sub>2</sub>S ile,



reaksiyonu gereğince birleşir. Bu esnada H<sub>2</sub>S ile aynı şekilde CO<sub>2</sub> de tutulur. R köküne göre dietanolamin (DEA), monoetanol amin (MEA), metildietanol amin (MDEA) gibi organik bileşikler kullanıldığında, bu sıraya göre artan yüksek reaktivite ve CO<sub>2</sub> ile daha az yan reaksiyon verme başarısı ortaya çıkar. Daha sonra amine bağlanan H<sub>2</sub>S amin rejenerasyonu sırasında düşük basınçta ve daha yüksek sıcaklıktaki bir üniteye tekrar serbest halde elde edilir. Bu sırada H<sub>2</sub>S konsantre de edilmiş olur. Çünkü Claus prosesine giren gazlarda en az % 25 H<sub>2</sub>S olması istenir. Bu sağlanamıyor ise kükürt elde etmek üzere başka prosesler önerilmektedir.

Claus reaktörüne uygun miktarda SO<sub>2</sub> sağlamak üzere öncelikle H<sub>2</sub>S gazının bir kısmı yakılmalıdır.



Oksitlenen H<sub>2</sub>S miktarı toplamın üçte biri kadar olup, bu amaçla verilen yanma havası bir akım düzenleme vanası ile verilmek suretiyle reaksiyon düzeyi kontrol edilir.

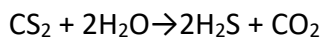
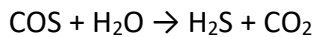
Claus reaktöründe 1.5 bar basınç ve 1000 °C sıcaklık vardır. Bu sıcaklıkta termal parçalanma ile H<sub>2</sub>S gaz halinde elementel kükürt haline dönüşür. Katalizör gerektirmeyen bu reaksiyon verimi giren gaz içindeki H<sub>2</sub>S'in % 70'inin elementel kükürt oluşturmasını sağlar.

Reaktörü terk eden sıcak gaz, buhar elde etmek amacıyla atık ısı kazanından geçirilir. Bu sırada kendisi de soğumuş olur. Daha fazla soğutmak için gazlar ikinci bir eşanjöre verilir ve yine buhar elde edilir. Gazlar yeterince soğuduğunda bir kondansörde ürün kükürt (S) sıvı hale geçer ve gazlardan ayrılır.

Kondansörden çıkan gazlarda hala önemli miktarda reaksiyon girdileri vardır. Bu nedenle gazlar önce tekrar ısıtılıp ilk katalitik reaktöre girer. Bu reaktör 305 °C sıcaklıkta çalışan ve H<sub>2</sub>S→S dönüştürme verimi ilk girişteki kükürdün yaklaşık % 20'si kadar olan bir termal reaktördür. Çıkan gazlar soğutularak bir kondansörde sıvı kükürt elde edilirken, bir yandan da buhar üretilmiş olur. Sıvı kükürt ayrılarak ürün deposuna gider. Çıkan gazlar ise yeni bir reaktöre gönderilir. Bu reaktör katalitik bir reaktördür. Bu ilk katalitik reaktörden sonra ilave katalitik reaktörler tekrarlanır. İlk ikisinden sonra üçüncü adımda aynı mantıkla çalışacak şekilde bir reaktör daha eklenir. Tesise ilk giren H<sub>2</sub>S gazının içindeki kükürdün; katalitik olmayan ilk adımda % 70'i, ikinci (katalitik) reaktörde % 20'si, üçüncü ve dördüncü (katalitik) reaktörlerde sırasıyla % 5 ve % 3'ü elementel kükürt haline dönüştürülür. Böylece tesisin toplam H<sub>2</sub>S → S dönüştürme verimi % 98'i bulur. Kalan ve "kuyruk gazı" adı verilen atık gazlarda hala önemli miktarda kükürtlü gaz kirleticiler vardır. Bu kirleticilerin emisyon kontrolü, ya insineratörde bu gazları yakarak, ya da başka DeSO<sub>x</sub> (desülfürizasyon) yöntemleri ile arıtılarak yapılır.

Yeni tesisler için yukarıda anlatılan bu proses sistematığı, eski tesislerde sadece bir katalitik olmayan ve bir de tekli katalitik reaktör kullanımıyla yapılmaktadır. Çevresel endişelerle, bu eski ve çalışır haldeki tesislere retrofit (sonradan ekleme) ile birer katalitik reaktör daha eklenmektedir. Aksi halde atık gazlarla emisyonları DeSO<sub>x</sub> ile çözmek gerekli olmaktadır. Giriş gazlarında amonyak ve hidrokarbonlar varsa (ki rafinerilerdeki atık sudan gelerek önemli konsantrasyonlarda bulunabilirler) bu durumda fırınlarda özel tasarımlarla eklenen brülörler yardımıyla tam yanma ile yakılarak yok edilir. Fırın şeklindeki bu reaktörlerin sıcaklığını yükseltmek üzere, ayrıca reaktöre giren gaz hacmini azaltabilmek için hava yerine saf oksijenin kullanıldığı reaktörler tasarlanmaktadır.

Katalitik reaktörlerde, katalizör olarak gözenek çapı 8 mm kadar olan gözenekli alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanılır, böylece reaksiyon yüzeyi arttırılmış olur. Bu katalizörler, yanma sırasında yarı oksidasyon ürünleri olan karbonil sülfür (COS) ve CS<sub>2</sub> gibi gazları hidrolizleyerek ve yeniden H<sub>2</sub>S'e dönüştürerek H<sub>2</sub>S kaybını engeller.



Alümina dışında daha uzun ve dayanıklı  $\text{TiO}_2$  (titanyum dioksit) katalizörleri de kullanılır.  $\text{TiO}_2$  katalizörleri COS ve  $\text{CS}_2$  hidrolizlemede çok daha verimlidir. Atık gazdaki ve üretilen sıvı kükürt ürünü içindeki gazlar doymunluk düzeyinde bulunduğu için çıkışta sıyırılarak bacaya verilen çok miktarda gaz kirleticileri içerirler.

TASLAK

### 3. EMİSYON KAYNAKLARI

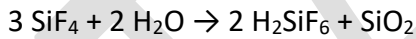
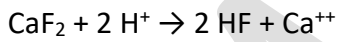
#### 3.1. Sülfürik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar

Sülfürik asit tesislerinde CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> gazlarının emisyonları önem taşır. Bunlardan SO<sub>x</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damlacıklarının oluşturduğu asit sisi emisyonları bu sektöre ait özgün emisyonlardır. Asit damlacıkları, tesisten kaçan asit, SO<sub>3</sub>'ün atmosferde su buharı ve damlaları ile asit oluşturması ve sıvı damlalarda absorplanan SO<sub>3</sub> ile oluşur.

Baca gazlarının içerdiği SO<sub>2</sub> havaya ilk karıştığı noktadan itibaren SO<sub>2</sub>→SO<sub>3</sub> dönüşüm reaksiyonları devam eder, bu da baca gazına bakıldığında dumanlı görüntü verir. Su damlacıkları ile beraber her iki kükürtlü gaz, asit damlacıkları halinde çevreye yağar. Sülfürik asit tesisleri çevresinde maksimum SO<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub> oranı önemlidir. Atmosferin yere yakın ilk 1-2 km'sindeki termal ve aerodinamik tabakalaşmalar, nem, rüzgar, güneşlenme, türbülans vb. doğal özellikler de asit yağışının önemini arttırabilir. Bu yüzden asit tesisi baca yüksekliği hesabının emisyon büyüklüğü ve gaz dispersiyon özellikleri de göz önünde tutularak iyi yapılması şarttır.

#### 3.2. Fosforik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar

Fosforik asit üretiminden havaya atılan en önemli kirletici emisyon parametresi florürlerdir. Asit ile fosfat kayası reaksiyonları arasında:



uyarınca üç adımda hidrosilisik asit oluşur. Hidrosilisik asit sıcak ortamda gaz haldeki florürlü kirleticilere parçalanır:



Her ne kadar dihidrat prosesinde kayanın asitlendirilmesi sırasında açığa çıkan ısı bu sonuncu reaksiyon için yeterli olmasa da; seyreltik asit (%26-32 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) deriştirilirken vakum evaporatörde yeterince düşük basınç/yüksek sıcaklık vardır. Bu nedenle florosilisik asit parçalanarak florürlü gaz kirleticileri oluşabilir.

Hemihidrat prosesinde ise en fazla florür gazı asitle kayanın muamelesi sırasında meydana gelir. Dolayısı ile soğutucu çıkış gazında florürler bulunur. Hava geri devirli soğutucu varsa, bunun gaz çıkışında yıkanıp florürlerin arıtılması gereklidir.



İkinci önemli hava kirletici parametre tozdur. Bunlar doldurup boşaltma, transfer, öğütme gibi işlemlerden kaynaklanır.

### 3.3. Nitrik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar

Nitrik asit absorberi temel emisyon kaynağı olup çıkışından havaya sürekli emisyon salımı gerçekleşir. Bu emisyonlar  $\text{NH}_3$ , nitrik asit buharı,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  ve  $\text{NO}$ 'tir. Atık gaz debisi ve içeriğindeki kirleticiler kullanılan prosese göre farklılık gösterebilir. Yanma ortamının basınç ve sıcaklığı, katalizörün türü/yapısı ve kullanım ömrüne kıyasla yaşı, brülörlerin seçimi vb. birçok faktöre bağlı olarak yanma gazları ile birlikte değişen oranlarda  $\text{N}_2\text{O}$  (nitröz oksit) ortaya çıkabilir.

Sıvı amonyak içinde tipik olarak %0,2 oranında bulunan su, amonyak buharlaştırılırken buharlaştırıcıda birikir. Aralıklarla yapılan blöflerle temizlenirken de bir miktar amonyak açığa çıkar.

Nitrik asit üretiminde amonyak kaçakları pek sık görülmesine de bu kaçaklar meydana geldiği takdirde ciddi tehlike kaynağı olabilir. Boru hatları, transfer ekipmanları, korozyona bağlı delinmeler, vb. nedenlerle olabilecek kaçaklar işletmeler tarafından izlenmelidir.

Hava/amonyak karışımları hazırlanırken patlama risklerine özen gösterilir. Nitröz gazının ( $\text{N}_2\text{O}$ ) yarattığı ek bir risk, soğutmalı bölgelerde birikebilen amonyanın nitrit/nitrat bileşiminde tuz çökeltileri yapabilme olasılığıdır. Bunlar patlama riski taşırlar, bu yüzden de oluşabilecekleri yerlerin periyodik olarak yıkanmak suretiyle riskin giderilmesi sağlanır.

### 3.4. Claus Tesisinden Kaynaklanan Emisyonlar

Claus proseslerindeki iki önemli emisyon kaynağı; ilk proses girdisi olan  $\text{H}_2\text{S}$ 'in amin yıkaması sonrası oluşan atık gazlar ve proses sonundaki kuyruk gazı emisyonlardır. Buralarda oluşan emisyonlar ağırlıklı olarak kükürtlü bileşiklerdir. Emisyon miktarları Claus prosesinin geri kazanım verimi ile ilişkilidir.

## 4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ

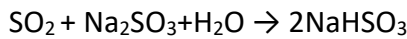
### 4.1. Sülfürik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri

SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damlacık emisyonu, tesisteki absorpsiyon ünitelerinin verimi ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/oleum ürününün buhar basıncının artması ile artar. İyi tasarlanmış absorpsiyon sistemleri; gazın hızı, dolgu kulelerde dolgu malzemesinin yapısı ve dizilimi, asitin absorberdeki dağılımı, asidin sıcaklığı gibi özellikler yönünden daha az emisyonu açar. Absorber çıkışında gazlar, asit damlacık tuzaklarından geçirilmelidir. Bunlar tel örgü pedler veya mum filtreler şeklinde olabilir.

Ayrıca toz çıkışını engelleyen elektrostatik filtrelerin ve kurutma ekipmanlarının verimleri de önemli emisyon kontrol parametreleridir. Benzer şekilde bazı işletme parametreleri (gaz içeriğindeki O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> vb. maddeler, katalizör bölgesindeki gaz hızı, soğutma yapıları, işletme basıncı, kaçaklar, sıcaklık vb.) asit ve SO<sub>x</sub> çıkışını etkiler. Bütün bu sayılanların minimum atık ve kaçak oluşacak şekilde optimizasyonu yapılmalıdır. Ancak iyi bir işletmeden bile önemli emisyonlar çıkar. Bunun için ilave tedbir almaya gerek vardır. Bu amaçla aşağıdaki kontrol teknikleri uygulanabilir:

- Tekli absorpsiyon yetmiyorsa (çıkış gazında %6 veya üstünde SO<sub>2</sub> kalmışsa) ikincil absorber kullanılır. İkincil absorberde zayıf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elde edilir ve geri devredilir. Bu işlem sırasında ilave bir konverterde oksidasyon (aktif karbon oksidasyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu gibi) yapılması söz konusu olabilir. Bu işlem ek bir maliyet veya giderilecek yeni atıklar yaratmaz.
- Çıkan baca gazları yıkanarak boru ucunda arıtma teknikleri kullanılabilir. Bunlar kullanılan kimyasalı geri kazanıp kazanmama opsiyonlarına bakarak, ya tek geçişli yıkama (non-rejeneratif proses) veya geri kazanımlı (rejeneratif) proseslerdir.
- Sodyum sülfat yıkaması (Wellman – Lord Prosesi):

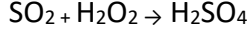
Tek absorpsiyon yapan sülfürik asit tesislerinde termik santral ve Claus tesislerinde kullanılabilir. Wellman-Lord yıkamasında Sodyum sülfat kullanımı



şeklinde. Bu reaksiyonda sağ taraftaki sodyum bisülfat bakımından zenginleşen yıkama suyu cebri sirkülasyonlu evaporatörlere alınır. Evaporatörden ise SO<sub>2</sub>'ce zengin bir gaz akımı çıkar. Bu gaz asit tesisine geri döndürülür. SO<sub>2</sub> ile prosese giren kükürdün az bir kısmı ise (%10-20) sodyum sülfat haline geçerek yıkama suyunda kalır. Bu sulu çözeltinin yan ürün veya atık halinde uzaklaştırılması gerekir.

- Peroksit Yıkaması (Dupont prosesi):

SO<sub>2</sub> içeren atık gaz akımı ters akım prensibine göre çalışan dolgu kuleli bir yıkama kulesinde seyreltik sülfürik asit ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit) karışımı ile yıkanır.



Bu reaksiyona alternatif olarak peroksit oksidasyonuna çok benzeyen başka oksidasyonlu yıkama sistemleri de vardır.

- Amonyaklı Yıkama:

Tek geçişli ve non-rejeneratif bir prosestir. Sonuçta atık gaz içindeki SO<sub>x</sub>, amonyak ile amonyum sülfata dönüşür. Amonyum sülfat gübre sektörüne verilebildiği ölçüde yararlı olabilir. Aksi halde uzaklaştırılması ve arıtımı gereklidir. Bunlardan başka NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> gibi alkalilerle de SO<sub>x</sub> yıkaması olabilir.

- SO<sub>3</sub> ve Asit Dumanı Giderimi:

Fiber dolgulu ped tipi sis önleyiciler (demister) kullanılarak yapılır.

#### 4.2. Fosforik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri

Seçilen proseste hangi ünite de florür emisyonları oluşuyorsa, o noktaya gaz yıkayıcıları konulmalıdır. Yıkayıcıdan çıkan atık suyun kireç ile nötralize edilmesi, böylece sudaki florürlerin kalsiyum florür halinde çökeltiye veya filtre edilerek sudan ayrılması sağlanmalıdır.

Toz emisyonlarının azaltılması için hammaddelerin taşınması ve depolanması işlemlerinde; kapalı sistem konveyörlerin kullanılması, özel kaplamalı tanklarda depolanması ve öğütme işlemlerinde filtre sistemlerinin kullanılması gereklidir.

#### 4.3. Nitrik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri

Nitrik asit üretiminden kaynaklanan baca gazı emisyonunun oluşumunu azaltmak amacıyla aşağıdaki önlemler alınabilir:

- Absorpsiyon kolonundan sonra emisyon miktarını azaltmak için suyla ileri absorpsiyon yapılması,
- Emisyon azaltımı için katalitik indirgeme kontrol tekniğinin kullanılması,
- Absorpsiyon kolonunun ardından sulu gaz yıkama ünitesi kullanılması,
- Proseslerde sıcaklığın ve basıncın en uygun işletme koşullarına göre ayarlanması,

- Oksidasyon ve absorpsiyon ünitelerinde oksijen miktarının yeterli miktarda olmasına dikkat edilmesi,
- Oksidasyon ve absorpsiyon ünitelerinin iyileştirilmesi.

Atık (kuyruk) gaz akımının NO<sub>x</sub> açısından kontrolü,

- asit üretimi sırasında suyla absorpsiyonun süresini uzatarak (bu yolla yüksek basınçlı sistemlerde baca gazındaki NO<sub>x</sub> seviyesi 100 ppm'in bile altına düşebilmektedir)
- selektif olmayan katalitik indirgeme yöntemi (NSCR) ile DeNO<sub>x</sub> yaparak
- selektif katalitik indirgeme (SCR) ile
- sodyum hidroksitli su ile gazları yıkamak suretiyle

yapılabilir.

Bu yöntem önerileri arasında ilki yani asit üretim aşamasında suyla absorpsiyon yapılırken yıkama süresini uzatmak ve SCR ile DeNO<sub>x</sub> metodlarının uygulanması bilinen en iyi yöntemlerdir. Vanadyum oksit ve alumina katalizör ile yapılan ve ardından yüksek verimlilikte bir absorpsiyonla süren bir DeNO<sub>x</sub> stratejisi nitrik asit tesislerinde oldukça fazla kullanılmaktadır.

Diğer taraftan N<sub>2</sub>O emisyonları bu sınırların ve tartışmanın dışındadır ve mutlaka bir kontrol sistemi gerektirir. Bu gaz bilinen en önemli sera gazlarından. İklim değişikliği tartışmalarının ilerlemesiyle nitrik asit ve azotlu gübre sektörlerinde N<sub>2</sub>O gazının kontrolü konusu da önem kazanmıştır. Sadece 20-30 yıllık bir geçmişi olan bu konu halen emisyon kontrolü yönünden gelişme halindedir. N<sub>2</sub>O giderimi; amonyak oksidasyonunu düşük sıcaklıkta yapan gelişmiş teknolojiler (örnek olarak demir zeolit katalizlemeli CR prosesi verilebilir) ile gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, birçok NSCR ve SCR ile DeNO<sub>x</sub> yapılırken N<sub>2</sub>O kontrolü da gerçekleştirilmektedir. İyi bir katalitik DeNO<sub>x</sub> sistemi ile N<sub>2</sub>O oluşumunu durdurmak ve %98-99 verime ulaşmak suretiyle emisyonları azaltmak mümkündür.

#### 4.4. Claus Prosesinden Kaynaklanan Emisyonların Azaltım/Kontrol Teknikleri

Claus proseslerinde emisyon miktarları prosesin geri kazanım verimiyle ilgili olup, proses verimi arttıkça emisyon miktarları azalacaktır. En yaygın kullanılan emisyon azaltım tekniklerinden birisi kükürlü gazların aminli su ile yıkanmasıdır. Bu yıkamalar dolgu kolonlarda gerçekleştirilir. Amin yıkaması dışında sıvı redoks tipi yıkayıcılar da kullanılabilir. Redoks reaksiyonu yıkama sırasında metalik redoks katalizörü kullanılarak gerçekleşir.

Bir diğ er emisyon azaltım tekniğı de, çıkan gazların termal veya katalitik oksitleyici (gaz insinerat r ) içinde oksitlenmesidir. Böylece az miktarda kalmış olan H<sub>2</sub>S varsa, bu da SO<sub>2</sub>'ye dönüştürülerek atılır. Bu nedenle Claus tesisi baca gazları sürekli ölçüm yapılabilen SO<sub>2</sub>  l  m cihazlarına sahip olmalıdır.

TASLAK

## 5. ÖLÇÜM VE İZLEME

### 5.1. Sülfürik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme

Sülfürik asit üretimi tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Sülfürik asit üretimi tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

| Emisyon kaynağı<br>(Ölçüm noktası)                                                                                                                                | İzlenecek kirleticiler                                                                       | İzleme periyodu  | Sürekli<br>İzleme <sup>1</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Enerji üretimi <sup>2</sup>                                                                                                                                       | Yakıt ve ısı gücüne göre belirlenir.                                                         |                  |                                |
| Absorpsiyon kulesi bacası                                                                                                                                         | SO <sub>2</sub><br>Asit dumanı (SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )            | Periyodik + İzin | SO <sub>2</sub>                |
| Metal cevherlerin<br>kavrulması                                                                                                                                   | Toz, özel toz emisyonları<br>(As, Se, Cd, Hg), HCl                                           | Periyodik + İzin |                                |
| Sülfür içeren gazların ya da<br>sülfürün yüksek<br>derecelerde yakılması,<br>harcanan asitlerin<br>çözünmesi, sülfat<br>cevherlerinin ve piritlerin<br>kavrulması | NOx                                                                                          | Periyodik + İzin |                                |
| Proses ventilasyon, sıvı ve<br>gazların taşınması, kaçak<br>emisyon kaynakları                                                                                    | TOK, UOB’ler (aldehitler,<br>merkaptanlar, aminler,<br>ve diğer sülfür içeren<br>bileşikler) | Periyodik + İzin |                                |
| Harcanan asitlerin<br>çözünmesi, demirsiz metal<br>işlemede pirit kavrulması                                                                                      | TOK                                                                                          | Periyodik + İzin |                                |

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

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

## 5.2. Fosforik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme

Fosforik asit üretimi tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Fosforik asit üretimi tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

| Emisyon kaynağı<br>(Ölçüm noktası)       | İzlenecek kirleticiler               | İzleme<br>periyodu | Sürekli<br>İzleme <sup>1</sup> |
|------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| Enerji üretimi <sup>2</sup>              | Yakıt ve ısı gücüne göre belirlenir. |                    |                                |
| Fosfat kayasının asitleşme işlemi        | HF, SiF <sub>4</sub>                 | Periyodik + İzin   |                                |
| Soğutma havası                           | HF                                   | Periyodik + İzin   |                                |
| Fosfat kayasının öğütme ve taşıma işlemi | Toz                                  | Periyodik + İzin   |                                |
| Duman yıkayıcılar                        | HF                                   | Periyodik + İzin   |                                |

## 5.3. Nitrik Asit Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme

Nitrik asit üretimi tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 3’de verilmiştir.

**Tablo 3.** Nitrik asit üretimi tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

| Emisyon kaynağı<br>(Ölçüm noktası) | İzlenecek kirleticiler               | İzleme<br>periyodu | Sürekli<br>İzleme <sup>1</sup> |
|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| Enerji üretimi <sup>2</sup>        | Yakıt ve ısı gücüne göre belirlenir. |                    |                                |
| Asit absorpsiyon kolonu            | NO <sub>x</sub>                      | Periyodik + İzin   | NO <sub>x</sub>                |
| Sistemi başlatma kapama aşamaları  | NO <sub>x</sub>                      | Periyodik + İzin   |                                |
| Amonyak oksidasyonu                | NO <sub>x</sub>                      | Periyodik + İzin   |                                |

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

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

#### 5.4. Claus Prosesinden Kaynaklanan Emisyonlarda Ölçüm ve İzleme

Claus prosesi tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 4’de verilmiştir.

**Tablo 4.** Claus prosesi tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

| Emisyon kaynağı<br>(Ölçüm noktası) | İzlenecek kirleticiler             | İzleme<br>periyodu | Sürekli<br>İzleme <sup>1</sup>     |
|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| Proses bacası                      | SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S | Periyodik + İzin   | SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S |

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



## 6. KAYNAKLAR

- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.
- IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), 2007. IPCC Reference Document on Best Available Techniques for the Mancufature of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilizers.
- TA LUFT, 2002. “Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit”, Almanya Hava Kirliliği Kontrolü Teknik Talimatnamesi - TA Luft.

TASLAK