



XXXII. OTDK

2015

Kémia és Vegyipar Szekció



Savas karakterű gázok kompetitív abszorpciója alkáli-lúgos közegben

Készítette:

Bobek Janka

Vegyészmérnöki M.Sc., I. évf.

Témavezető:

Rippelné Dr. Pethő Dóra

intézeti tanszékvezető adjunktus

Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszék

Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Tartalmi összefoglaló

Társadalmunk nagymértékben támaszkodik a földgázra. A földgáz használata legnagyobb mértékben lakossági felhasználás, de az ipar szükséglete és az elektromos áram termelésben is jelentős. A földgáz a nem megújuló energiaforrások közé tartozik, így számolnunk kell azzal, hogy a készletek idővel kimerülnek.

Az egyre szigorodó környezetvédelmi szabályzás és a nem megújuló energiaforrások pazarló használata miatt egyre nagyobb figyelem fordítódik a megújuló biogáz vizsgálatára, termelésére. A biogáz előnye a földgázzal szemben, hogy megújuló energiaforrás és biológiai hulladékból teremt értékes fűtőanyagot.

Mind a földgáz, mind a biogáz legnagyobb mennyiségben metánt tartalmaz, de mellette számos komponens detektálható (nitrogén, alkánok, nemesgázok, szén-dioxid, kén-hidrogén, stb.). A metánt kísérő vegyületek közül a kén-hidrogén és szén-dioxid több szempontból nem kívánatos vegyületek. A kén-hidrogén - és széndioxid mentesítésnek környezetvédelmi, egészségügyi, gazdasági és technológiai okai vannak.

A kén- hidrogén-mentesítésre számos széles körben alkalmazott technológia ismert.

Munkám során az alkáli-lúgos kén-hidrogénmentesítési technológiát használtam. Dolgozatomban bemutatásra kerül, hogy a nátrium-hidroxid koncentráció és a szén-dioxid mennyisége milyen hatással van az állandó kén-hidrogén tartalmú gáz tisztítási hatásfokára.

A gázkeverékek állandó kén-hidrogén és változó szén-dioxid koncentrációjúak voltak. Az adott gázkeverékeket állandó gázsebesség mellett különbözőkoncentrációjú NaOH oldaton buborékkoltattam keresztül.

Kulcsszavak: földgáz, biogáz, savas gáz, alkáli-lúgos abszorpció

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	1
2.	Irodalom	2
2.1.	Természetes szénhidrogének.....	2
2.1.1.	Földgáz.....	2
2.1.2.	Biogáz.....	4
2.2.	Savanyú gázok.....	6
2.2.1.	Savas gáz okozta hatások	7
2.3.	Földgáz kén-hidrogén mentesítése	8
2.3.1.	Fizikai oldószerek alkalmazása	9
2.3.2.	Adszorpció	10
2.3.3.	Membránok	11
2.3.4.	Abszorpció	11
2.3.4.1	Alkanol-aminok alkalmazása kén-hidrogén mentesítésre	12
2.3.4.2	Ammónia alkalmazása savanyú gázok tisztítására	14
2.3.4.3	Kén-hidrogén abszorpciója vízben	15
2.3.4.4	Folyadék fázisú oxidáció alkalmazása kén-hidrogén mentesítésre	15
2.3.4.5	Alkáli-lúgos abszorpció	16
2.4.	Biogáz kén-hidrogén mentesítése.....	18
3.	Anyag és módszer	21
3.1.	Célkitűzések	21
3.2.	Kísérleti berendezés	21
3.3.	Gázelőkészítés	24
3.3.1.	Rotaméter kalibrálása	25
3.4.	NaOH oldatok készítése	29
4.	Eredmények, kiértékelés	30

4.1.	Előkísérletek.....	31
4.2.	Lúg koncentráció hatása a kén-hidrogén mentesítésre.....	32
4.2.1.	140 ppmv H ₂ S tartalmú gáz vizsgálata	32
4.2.2.	200 ppmv H ₂ S tartalmú gáz vizsgálata	37
4.3.	Gáz térfogatáram hatása a kén-hidrogén mentesítésre	39
4.4.	CO ₂ hatása a kén-hidrogén mentesítésére	45
4.5.	Kén-hidrogén mentesítés hatásfokának számítása	48
5.	Összefoglalás.....	54
6.	Köszönetnyilvánítás	55
7.	Irodalomjegyzék.....	56

1. Bevezetés

A földgáz és biogáz fő alkotója a metán. A metán mellett számos nem kívánatos vegyület is előfordul többek között ammónia, kén-hidrogén, szén-dioxid. Ezen vegyületek jellemzője, hogy vizes oldatuk nagyon korrozív. A kén-hidrogén erősen toxikus vegyület, mely oxidálásának eredménye a környezetszennyező kén-dioxid. A szén-dioxid üvegházhatású gáz.

Azok a gázok, melyek kén-hidrogén mellett szén-dioxidot is tartalmaznak, savas gáznak nevezzük. A savas gázok tisztítására számos technológia ismert: abszorpció (alkanol-aminos, vizes, alkáli-lúgos, ammóniás), membrán szeparáció, adszorpció, folyadék-fázisú oxidáció, fizikai oldószeres módszer.

A kén-hidrogén mentesítés szén-dioxid jelenlétében nehézkes, mivel a két vegyület között kompetitív abszorpció zajlik. A műveleti paramétereket úgy kell megválasztani, hogy a kén-hidrogén megkötődésnek kedvezünk a szén-dioxiddal szemben. A kén-hidrogén abszorpciót minden módszer más-más paraméterekkel támogatja például: oldószer, tartózkodási idő, berendezés, gáz és oldószer bevezetés módja, gázsebesség, felület, stb.

Dolgozatomban az alkáli-lúgos módszert fejtem ki részletesebben. A kén-hidrogén és szén-dioxid közötti verseny abból fakad, hogy a szén-dioxid erősebb sav, mint a kén-hidrogén, viszont a szén-dioxid lassabb molekula. A kén-hidrogén abszorpció legfőbb támogatása a rövid tartózkodási idő biztosítása.

Munkám során nátrium-hidroxid oldatot alkalmaztam, mint abszorbeáló szer. A reakció felület növeléséhez Raschig gyűrűtöltetet használtam. A kilépő kén-hidrogén és szén-dioxid koncentrációkat Dräger X-am 7000 típusú műszerrel folyamatosan mértem.

Laboratóriumi munkám során vizsgáltam az eltérő mennyiségű szén-dioxid jelenlétét a kén-hidrogén abszorpció hatékonyságára. Kíváncsi voltam, hogy a nátrium-hidroxid koncentrációjának változtatásának milyen hatása van ezen gázkeverékek mellett a gáztisztítás hatásfokára. Adott mérési pontokban különböző gáz térfogatáramokat használtam.

2. Irodalom

2.1. Természetes szénhidrogének

2.1.1. Földgáz

Az elhalt, leülepedett szerves élőlények mikroorganizmusok segítségével biokémiai folyamatok útján természetes szénhidrogénekké alakulnak. Attól függően, hogy a fosszilis szerves anyag kis vagy nagy H/C arány illetve a bomlási fázis kezdeti szakaszát milyen mennyiségű oxigén jellemzi, beszélhetünk kerogénekről és szénhidrogénekről (1).

A szénközetek (kerogének) ligninből, cellulózból és magasabb rendű növényekből képződnek. CO_2 , NH_3 , CH_4 és H_2S gázok képződnek az aerob mikroorganizmusok tevékenységének köszönhetően. Az aerob szakasz a biokémiai szénülés, míg a következő folyamatot, a geokémiai szénülést oxigénmentes közeg jellemzi. A folyamat eredményekppen elemi szénben dús, magas humin anyagot tartalmazó szilárd anyag, kőszén keletkezik. Az átalakulást gázkeletkezés kíséri, mely nagy mennyiségű CH_4 , CO_2 valamint víz tartalmú.

Baktérium, planktonszervezetek, melyek nagy mennyiségű proteint, zsírt, viaszt tartalmaznak anaerob bomlásuk során kőolajjá és/vagy földgázzá alakulnak.

A természetes szénhidrogéneket atmoszférikus nyomáson és szoba hőmérsékleten halmazállapotuk alapján: kőolaj, földgáz és szilárd szénhidrogének csoportokba sorolhatjuk.

A földkéregből származó atmoszférikus nyomáson és hőmérsékleten is gáz halmazállapotú könnyű szénhidrogéneket földgáznak nevezzük. Az üledékes gázok összetétele a bomlási folyamattól és a vándorlási folyamattól függ. Alapvetően két osztályba sorolhatók: vízben nehezen oldódók (N_2 , O_2 , CH_4 , ^4He , ^{40}Ar , Kr , Xe , ^{222}Rn , C_2H_6) és vízben könnyen oldódók (CO_2 , H_2S , NH_3). A metán a gázképződés minden szakaszában jelen van (1).

Az átlagos földgáz összetétel az 1. táblázatban látható. Meg kell jegyezni, hogy a földgáz komponensei arányokban követik a leírtakat, de konkrét mennyiségük lelőhelyenként más és más (2).

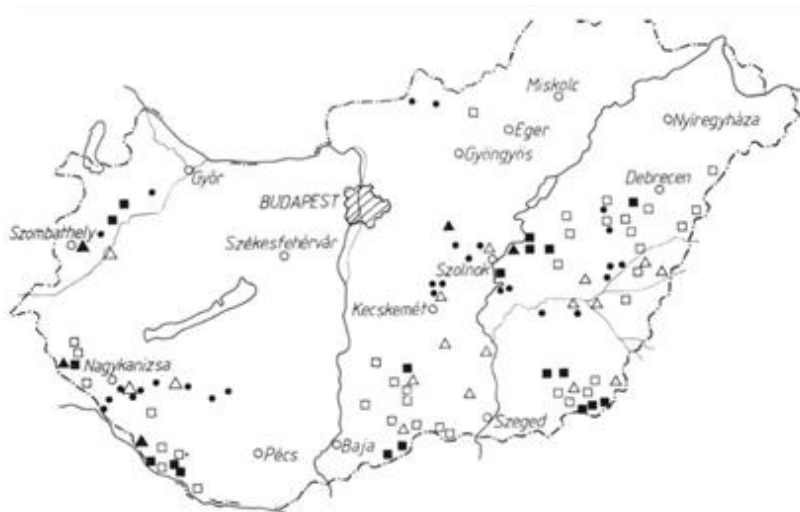
1. táblázat: Átlagos földgáz összetétel (2)

Komponens	Mennyiség (%)
Metán (CH ₄)	97
Nitrogén (N ₂)	0,936
Etán (C ₂ H ₆)	0,919
Szén-dioxid (CO ₂)	0,527
Propán (C ₃ H ₈)	0,363
Bután (C ₄ H ₁₀)	0,162
Oxigén (O ₂)	0-0,8
Nemes gázok (Ar, Ne, He, stb.)	nyomokban
Egyebek (például: H ₂ S)	0-0,001

A szén-dioxid a metánhoz hasonlóan az átalakulás több fázisában keletkezik. Szerves úton a tengeri üledékek mikrobiológiai bomlása révén jön létre. A szerves CO₂ mellett meg kell említeni a szervetlen CO₂ jelenlétét is, mely vulkáni működéshez vagy karbonát tartalmú kőzetek átalakulásához köthető (1).

A kénhidrogén lelőhelytől függően akár 20000ppm-es nagyság rendben is előfordulhat. A kénhidrogén keletkezésének több oka is ismert. Létre jöhet a szulfát tartalmú kőzetek mikrobiológiai redukciója révén vagy akár a kőolaj kén tartalmú vegyületeiből magas hőmérsékletű redukciójával is. Magas kén-hidrogén koncentráció karbonátokat tartalmazó talajban valamint evaporitos környezetben a jellemző. (1)

Magyarország ismert földgáz lelőhelyeit az 1. ábra mutatja. Jellemzően a Dél-alföldi régióban alacsonyabb kén-hidrogén (10-100 ppm) és szén-dioxid tartalmú (10-20 %) földgázt bányásznak. A Dunántúli régióban találunk akár 1000 ppm kén-hidrogén és 80 % szén-dioxid tartalmú földgázt, olajkísérő gázt is.



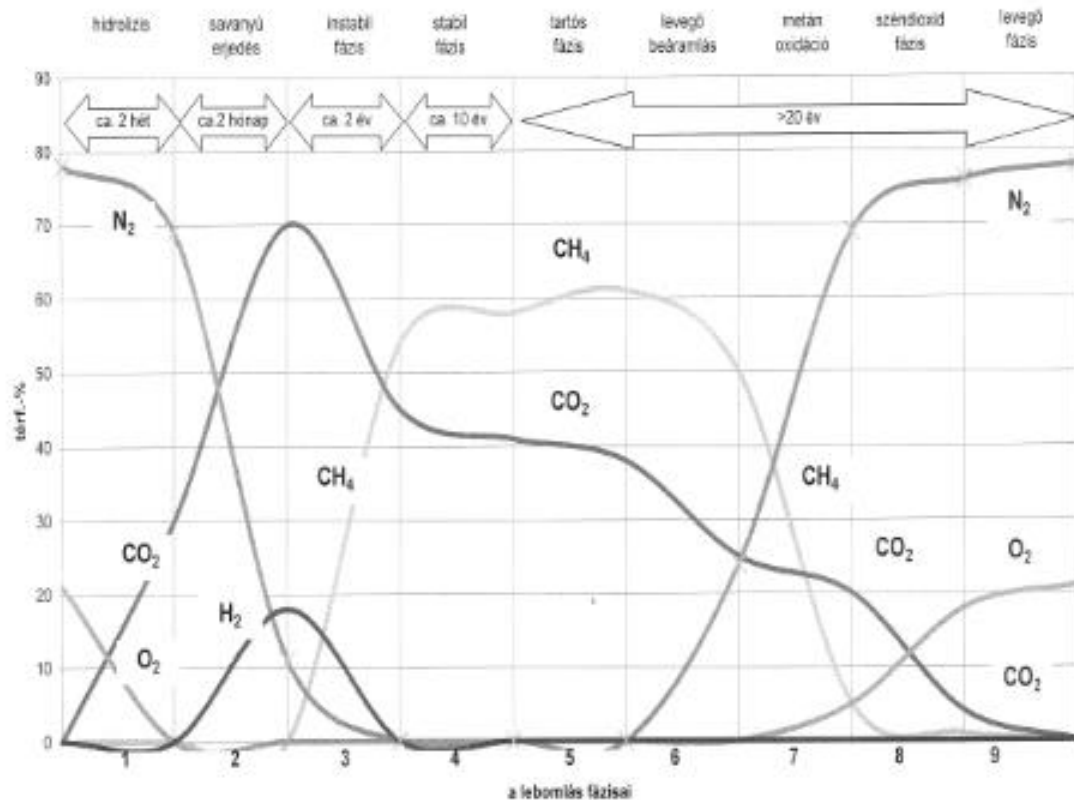
1. ábra: Magyarország ismert földgáz lelőhelyei (1)

2.1.2. Biogáz

A biogáz biológiai eredetű szerves anyag, anaerob rothasztása során keletkező magas metán tartalommal bíró gáz. A folyamat bakteriális és biokémiai események együttese. (3)

A biogáz termelés környezetkímélő energia előállítás forma. A biogáz nagy előnye, hogy a fosszilis energiahordozókkal szemben megújuló energia. A biológiai bomlásból származó gázok felhasználása csökkenti a kőolajfüggőséget. Az állattelepék mellé épített biogáz előállító üzemek alternatív bevételt jelentenek a gazdák számára, mindamellett, hogy a hígtrágya kritikus elhelyezési kérdése megoldódik (4).

A biogáz összetétele általában 60 % CH_4 és 40 % CO_2 , de az arány és más komponensek jelenléte nagyban függ attól, hogy milyen nyersanyagot alkalmaztunk. Attól függően, hogy mi a biogáz előállítás alapanyaga beszélhetünk: szennyvíz gázzal, depónia gázzal és biogázzal. A szennyvíz gáz alapanyaga szennyvíz iszap, a biogázé mezőgazdasági hulladék és a depónia gázé lerakói hulladék. A 2. ábrán látható a hulladéklerakóban történő lassú, szerves anyag lebomlás különböző fázisaiban a gáz összetétel. A hulladéklerakó biogáz-kinyerése kiépített gázkutakkal történik (3).



2. ábra: A depónia gázösszetételének alakulása az idő függvényében (3)

A depónia-gáz energia nyeresége mellett a legjobb tulajdonsága, hogy a véglegesen lerakott hulladék egyetlen hasznosítási módját jelenti. A hasznosítható gázkihozatal az hulladék összetételétől függően, 25 év átlagát tekintve átlagosan 3,5-4 m³/t-t jelent (3).

A 2. táblázatban a különböző nyersanyagú „biogázok” és európai lelőhelyű földgázok összetétele látható (4).

2. táblázat: Eltérő forrású biogázok összetétele (4)

Paraméter	Biogáz	Depónia gáz	Földgáz (Dánia)	Földgáz (Oroszország)
Metán [vol%]	60-70	35-65	89	97,9
Egyéb szénhidrogének	0	0	9,4	1,2
Hidrogén [vol%]	0	0-3	0	0
Szén-dioxid [vol%]	30-40	15-50	0,67	0,1
Nitrogén [vol%]	≤1	5-40	0,28	0,8
Oxigén [vol%]	≤0,5	0-5	0	0
Kén-hidrogén [ppmv]	0-4000	0-100	2,9	1,5
Ammónia [ppmv]	≤100	≤5	0	0

2.2. Savanyú gázok

A földgázok jelentős része tartalmaz kén tartalmú vegyületeket ezek közül is legjelentősebb mennyiségben kén-hidrogént. H_2S mellett előfordulnak még merkaptánok szulfidok, diszulfidok és szén-diszulfid. A kén tartalmú vegyületek oxidálása során környezetet szennyező kén-dioxid (SO_2) keletkezik.

A savanyú gázok definíciója az Energy Resource Conversation Board (RCB) Alberta tartományban a következő: „Savanyú gáz az a nyers gáz, mely mérhető mennyiségű kén-hidrogént tartalmaz”.

Gyakran savanyú gáznak nevezik azt a gázt, melyben szén-dioxid van jelen. Azonban szigorúan véve csak az savanyú gáz, melyben kén-hidrogén is jelen van. Azt a gázt melyben a kén-hidrogén mellett a szén-dioxid is mérhető, azt savas gáznak nevezik.

A világon számos olyan lelőhely van, ahol a földgáz nagy mennyiségű kén-hidrogént és szén-dioxidot tartalmaz. Kanadában, Alberta tartományban a kitermelt földgáz harmada savanyú gáz. A tartományt kén-hidrogén tartalom tekintetében extrémítások jellemzik;

Bearberry lelőhelyen a kén-hidrogén tartalom magasabb, mint 90 %. Természetesen az előbbi példa nem kereskedelemre szánt földgáz, viszont előfordul 35 %-os H_2S tartalmú savanyú gáz is (Caroline, Zama). Az Amerikai Egyesült Államokban, Wyoming területén 5%-os kén-hidrogén tartalom mellett 65 %-os CO_2 tartalom. Kazakhstan államban termelt földgázra általánosan elmondható, hogy 10 % körüli H_2S és 5 % CO_2 tartalommal bír. A Föld legnagyobb gázmezőjével bíró Közel-Kelet összes földgáz mennyisége savanyú gáz, bár a H_2S koncentráció kevesebb, mint 1 %. A fentiekben csak pár helyszínt soroltam fel a világon, ahol savanyú gáz található, de ezen példák is érzékeltetik a téma fontosságát (5).

2.2.1. Savas gáz okozta hatások

A savas gázok eltávolítása több szempontból is szükségszerű. A kérdést meg lehet közelíteni egészségügyi, gazdasági, technológiai és környezetvédelmi szempontból (6).

A „4/ 2011. (I. 14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről” kimondja, hogy a kén-hidrogén az egészségre és a környezetre gyakorolt hatása alapján fokozottan veszélyes. A rendelet 2. melléklete meghatározza, hogy a kén-hidrogén tervezési irányértéke $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 óra) és $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (60 perc). Az általános technológiai kibocsátási határértékek a rendelet 6. mellékletében olvashatók. Kén-hidrogént tekintve $0,05 \text{ kg/h}$ vagy ennél nagyobb légszennyező anyag tömegáram mellett a kibocsátási határérték $5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$. A kén-hidrogénél a kén-dioxid jóval szigorúbban szabályozott légszennyező anyag. A rendelet 1. melléklete előírja az egészségügyi határértékét: órás határérték $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (tűréshatár $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mely egy naptári évben 24-nél többször nem léphető túl. Az órás határérték mellett van napi határérték $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mely egy naptári évben 3-nál többször nem léphető túl és az éves határérték $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A kén-dioxid a környezetre és egészségre gyakorolt hatása alapján veszélyes kategóriába sorolt. Az ökológiai rendszerek védelmében meghatározott kritikus levegőterheltségi szint $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 5 kg/h vagy ennél nagyobb légszennyező anyag tömegáram mellett a kibocsátási határérték $500 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (7). A kén-dioxid az egyik fő okozója a Londoni-szomognak, mely egészségügyi károsodás mellett savas esőt és épített környezetbeli erodálódást okoz.

Gazdasági kérdésként lehet az tárgyalni, hogy a technológiai, környezetvédelmi és egészségügyi követelményeknek megfelelő kéntelenítő és szén-dioxid mentesítő berendezések költségét az elválasztott kéntartalmú vegyületek kénné alakításával és értékesítésével lehet mérsékelni (6).

A savanyú gázok vízzel érintkezve savas karakterű, erősen korrozív közeget eredményeznek. A korrózió problémája a kén-hidrogént és szén-dioxidot tartalmazó gázok szállítása, tárolása és feldolgozása során komoly problémát eredményez (8). Ma a korrózió okozta költség magasabb, mint a világ GDP-jének a 3 %, mely körülbelül évi 3,3 trillió USD. A természetes szénhidrogénekben jelenlévő szulfát-redukáló baktériumok „légzési” termékeként keletkezik kén-hidrogén. A kénhidrogén legfeljebb 3 ppm mennyiségben lehet jelen, mivel vízzel érintkezve 10^{-6} -os nagyságrendben is nagyon magas korrozivitást mutat. A nagy korróziós tulajdonság oka, hogy a kén-hidrogén vízben hidrogén-ionokra és hidrogén-szulfidra disszociál. A hidrogén-ionok koncentrációjának emelkedésével arányosan csökken az oldat pH-ja. A kén-hidrogén továbbá reakcióba lép az elemi kénnel is. A kén-hidrogén nagy parciális nyomása esetén az elemi kén mobilizálódik és a gáz fázisba lép (6).

2.3. Földgáz kén-hidrogén mentesítése

A földgázban kén vegyületek közül a legjelentősebb mennyiségben kén-hidrogén fordul elő, de tapasztalhatók még merkaptánok, elemi kén és karbonil szulfid is (9). A földgáz legfőbb szennyezőjeként a kén-hidrogént és a szén-dioxidot emelhetjük ki. A hidrogén-szulfid és szén-dioxid eltávolítása hét műveleti csoportba sorolható, melyet a 3. táblázat mutat (10).

3. táblázat: Savas gázok kén-hidrogén és szén-dioxid mentesítési technológiái (x: alkalmazható, - nem alkalmazható, Kén kapacitás 10tonna nap⁻¹-hez képest)

Művelet	Savas gáz		Kén kapacitás
	H ₂ S	CO ₂	
Abszorpció lúgos közegben	x	x	magas
Fizikai abszorpció	x	x	magas
Abszorpció/Oxidáció	x	-	alacsony
Száraz szorpció/Reakció	x	-	alacsony
Membrán művelet	x	x	alacsony
Adszorpció	x	x	alacsony
Metanizáció	-	x	-

2.3.1. Fizikai oldószerek alkalmazása

A savas gázok tisztítása során keletkezett oldószer regenerálása sokszor tetemesebb összeg, mint maga a tisztítási folyamat. A fejlesztések emiatt azon nem reaktív, szerves oldószerek felé fordultak, melyek fizikailag oldják a savas gázt, majd regenerálásként egyszerű nyomáscsökkentéssel kihajtják a szennyezőket. A leggyakrabban alkalmazott oldószerek a 4. táblázatban olvashatók.

4. táblázat: Leggyakrabban alkalmazott fizikai oldószeres eljárások (10)

	Eljárás neve	Alkalmazott oldószer
Egyszerű fizikai oldószerek	Fluor oldás	propilén-karbonát (PC)
	SELEXOL	polietilén - glikoldimetil –étere (DMPEG)
	Sepasolv MPE	polietilén - glikolizopropil –étere (MPE)
	Purisol	N-Methyl-2-pirrolidon (NMP)
	Rectisol	metanol
	Ifpexol	metanol
	Esta	tributil-foszfát
	Metil-cianoacetát	metil – ciano – acetát
Kevert fizikai/kémiai oldószerek	Sulfinol	szulfolán és DIPA vagy MDEA
	Amisol	metanol és szekunder alkil-amin
	Selefining	fizikai oldószer és tercier amin

Egyes oldószerek H₂S-re és CO₂-re vonatkozó oldhatósági adatait 5. táblázat tartalmazza az mol %-ban (1 atm, 298 K).

5. táblázat: Fizikai oldószerek oldékonysági tulajdonságai (10)

Oldószer	CO ₂	H ₂ S
dimetil-2-pirrolidone	1,99	21,1
n-metil-2-piperidon	1,68	22,5
n - metil-kaprolaktám	1,62	21,7
n-metil-4-piperidon	2,25	24,4
n-etil-pirrolidon	1,3	15,6
Selexol oldószer	3,56	22,4

Az oldószerral szemben támasztott követelmények: a jó oldhatósági tulajdonság, ne legyen korrozív, szelektivitás kén-hidrogénre, alacsony gőznyomás környezeti hőmérsékleten valamint alacsony ár(10).

2.3.2. Adszorpció

Az adszorpció a gáztisztítás egyik legelterjedtebb művelete. Alkalmazzák vízgőz, szerves oldószer, savas gázok, szaganyagok eltávolítására. Az adszorbensek nagy felületű, pórusos anyagok. Általában granulátumok és lapok formájában alkalmazzák (10). Számos szorbens alkalmazható gáztisztításra: aktív szén, zeolit, szilícium., alumínium, cink-, réz-oxidok (11). Habár a fluid-ágyas berendezések is alkalmasak a gáztisztításra a gyakorlatban mégis a fix-ágyas konstrukció terjedt el (10).

A kén-hidrogén fém ionok felé mutatott affinitása miatt gyakran alkalmaznak inert, szilárd hordozó felületére (alumínium, zeolit, aktív szén, agyag, szilícium-oxid) felvitt fém kationokat (vas, réz, cink, kobalt, magnézium, mangán). A hordozó anyaggal szemben támasztott követelmények: inertség, nagy felület, nagy pórusméret és jó mechanikai ellenálló képesség. Előfordul, hogy a több különböző fémot visznek fel a felületre, például Fe-Mn-Zn-Ti-O, Fe-Sb-O, Mn-Ti-Zn-O, stb. Meg kell jegyezni, hogy a fém-oxidok párolognak a felületről, mely veszteséget jelent, továbbá használat során a felület porozitása, szerkezete változik, így a szorbensek élettartama csökken (12).

A szorbens regenerálására általában hőmérséklet emelést vagy nyomás csökkentést alkalmaznak. Széles körben ismert eljárás a nyomásváltoztatásos adszorpció (PSA). A PSA kétlépcsős művelet. Az első lépésben nagy nyomáson végzik az adszorpciót, majd nyomáscsökkentéssel deszorbeálnak. A PSA nagy előnye, hogy nincs szükség hő befektetésére a regeneráláshoz (11).

2.3.3. Membránok

A membrán rendszerek a gázt szelektív permeációval szeparálják. A folyamat hajtóereje a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség. Savas gázok tisztítása esetén a CO₂ elválasztás hatékonyabbnak bizonyul, mint a H₂S-é.

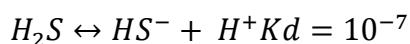
A membrán rendszerek nagy előnye, hogy kis helyigényük van, alacsony karbantartási és energiaigényük (13).

A membrán elválasztás ma az egyik legkutatottabb terület. Számos tanulmány foglalkozik az optimális membrán modul és membrán anyag vizsgálatával. A természetes polimer membránokat rugalmasság, jó áteresztőképesség és kialakításbeli sokrétűség jellemzi. Használatosak még a szintetikus membránok, melyek jobb hő- és kémiai ellenállóképességgel rendelkeznek, viszont jóval drágábbak, mint természetes társaik (14).

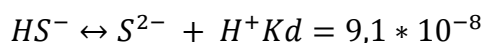
2.3.4. Abszorpció

A kén-hidrogén kétértékű gyenge sav, így vizes közegben disszociációra képes (1. és 2. egyenlet). A kén attól függően, hogy mekkora a környezeti pH értéke különböző formában van jelen. Az irodalom alapján pH 7 alatt legnagyobb mennyiségben di- hidrogén-szulfid (H₂S) formájában fordul elő. Mikor a pH 7 körüli értéket vesz fel, akkor a kén 50%-ban H₂S formájában és 50 %-ban HS⁻ formájában van jelen. A pH érték emelkedésével a HS⁻ aránya nő a H₂S-el szemben, majd pH 8 és pH 10 között a S csak HS⁻-ion formájában van jelen. A pH további emelésével a S diszulfid-ion (S²⁻) formájában van jelen.

1. egyenlet



2. egyenlet

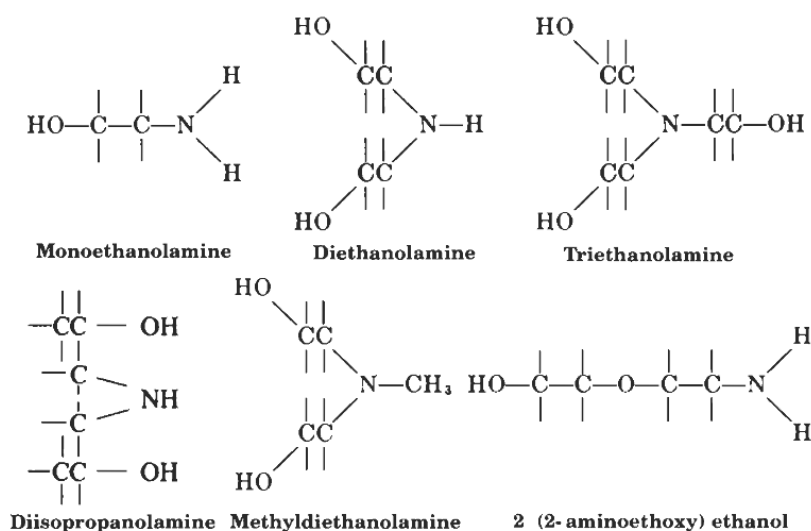


Az abszorpciós eljárásoknál elsődleges az, hogy megfelelő kémhatású közegben dolgozzunk (10).

Savas gázok tisztítására abszorpciós művelettel számos oldószert alkalmazhatunk. Lehet vizes oldata szervesen sóknak lúgos közegben. Leggyakrabban nátriumot, káliumot, borátot, foszfátot, metaborátot vagy arzenitet alkalmazhatunk. A szervesen sók mellett használatos még szerves bázisok vizes oldata, például: etanol-amin, etilén, diamin, dietilén-triamin (15).

2.3.4.1 Alkanol-aminok alkalmazása kén-hidrogén mentesítésre

Általánosan az alkanol-aminok tartalmaznak egy hidroxil-csoportot és egy amino-csoportot. A hidroxil-csoport csökkenti a gőznyomást és növeli az oldhatóságot, míg az amino-csoport a megfelelően magas pH-t biztosítja az abszorpcióhoz. Számos amin vegyületet lehet alkalmazni az eljáráshoz (3. ábra). Attól függően, hogy a nitrogén atomhoz kettő, egy vagy nulla hidrogén atom kapcsolódik, beszélhetünk primer, szekunder és tercier aminokról. Primer amin a mono-etanol-amin (MEA) és a 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA). A di-etanol-amin (DEA) és a di-izopropanol-amin (DIPA) szekunder aminok. A tercier aminok csoportjába tartozik például a tri-etanol-amin (TEA) és a metil-di-etanol-amin (MDEA). Az említett vegyületek kémiai tulajdonságai és alkalmazhatóságuk nagyban függ konfigurációjuktól.

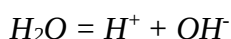


3. ábra: Alkanol-aminos abszorpció során alkalmazott oldószerek (10)

Mikor MEA az abszorbens és CO₂-t és H₂S-t kívánunk eltávolítani, akkor a vegyületek közötti főreakciók a következőképpen játszódnak le:

Víz ionizációja:

3. egyenlet



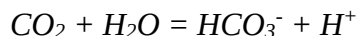
Oldott H₂S ionizáció:

4. egyenlet



Oldott CO₂ hidrolízise és ionizációja:

5. egyenlet



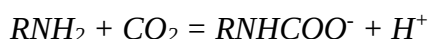
Alkanol-amin protonálódása:

6. egyenlet



Karbamát kialakulása:

7. egyenlet



A fent leírt reakciók kifejezetten a primer aminokra (pl.: MEA) jellemzők (3.-7. egyenlet), de szekunder aminokra (pl.: DEA) is alkalmazható az aminok módosításával. A tercier aminok az első négy reakciót (3.-6. egyenlet) az előzőekhez hasonlóan követik, de nem képes közvetlenül reagálni a CO₂-vel az utolsó egyenlet szerint (7. egyenlet).

A kén-hidrogén és szén-dioxid egyensúlyi koncentrációja az oldatban, arányos a parciális nyomásukkal a gázfázisban (Henry törvény). A második, harmadik, negyedik egyenlet a törvény alapján növeli mind két gáz parciális nyomását. A folyamat hőmérséklet érzékeny, mivel az abszorbeált gázok gőznyomása a hőmérséklet emelkedésével nő. Belátható, hogy az abszorbeált gázok kihajtása a folyadékból hővel történhet. Az amin oldatok megkötési hatékonysága, az oldatok pH-értékétől függ.

Vizes **mono-etanol-amin (MEA)** oldatát széles körben alkalmazzák kis mennyiségű kén-hidrogénnel és szén-dioxiddal szennyezett gáz tisztítására. Abban az esetben, mikor a tisztítandó gáz tartalmaz COS vagy CS₂ szennyezéseket is számolni kell azzal, hogy e vegyületekkel a MEA irreverzibilis reakcióval reagál, így jelentős mennyiségű hasznos oldószert veszünk el. A MEA hátrányai közé sorolható továbbá, hogy a többi amin oldathoz képest, jóval korrozívabb, mely a gáztisztítás korrózió csökkentési (megszüntetési) célját rontja. Hátrányként írható továbbá, hogy a vegyület és a savas gázok reakciója során magas a reakciós hő, így jóval nagyobb energiaigényt kell befektetni deszorbeálás során. Jó tulajdonságaként mondható, hogy szabályozott koncentráció mellett magas pH-val rendelkezik.

Di-etanol-amin (DEA) vizes oldatát számos esetben használják savas gáz tisztítására jelentős mennyiségű COS és CS₂ tartalom mellett. A szekunder aminok kevésbé reakcióképesek a karbonil-szulfiddal és a szén-diszulfiddal illetve a reakció termék nem olyan korrozív, mint a primer aminok esetében. Azon gázok tisztítására, melyek tartalmazznak COS-ot és CS₂-ot a szekunder aminok alkalmazása a legelőnyösebb. Hátrányként elmondható a DEA-ról, hogy a használt oldat regenerálásához vákuum-desztillálást kell alkalmazni. Hátrányként sorolható továbbá, hogy CO₂-vel irreverzibilis reakcióban korrozív terméket eredményez, így magas CO₂ tartalmú gázok tisztítására nem jó megoldás.

A terciér aminokkal bekövetkező reakciók alapján elmondható, hogy savas gázokból a H₂S szelektív megkötése, e vegyületekkel történhet. Kén-hidrogén szelektív eltávolítására CO₂ jelenlét mellett legelterjedtebben **metil-di-etanol-amint (MDEA)** alkalmaznak, főleg abban az esetben mikor a CO₂ jóval nagyobb hányadban található a gázban, mint a kén-hidrogén. Az irodalom alapján az MDEA szelektíven köti meg a kén-hidrogént, ha megfelelő körülményeket és rövid kontaktidőt biztosítunk. A MDEA nagy előnye a többi aminnal szemben, hogy kis gőznyomása miatt nagy koncentrációban (60 w%) alkalmazható. A kén-hidrogén megkötés az irodalom és gyakorlat alapján szelektíven működik nagy hatékonysággal. További előnye, hogy ellenáll a kémiai és hő hatására bekövetkező bomlásnak, nem korrozív valamint alacsony a reakcióhő. Bár széles körben alkalmazzák a MDEA-t szelektív H₂S megkötésre számos irodalomban olvasható, hogy a CO₂ megkötődése jelentősen meghaladta a vártakat, mivel a MDEA bázikusan katalizálja a CO₂ hidrolízisét. A kén-hidrogén szelektív megkötésére érdemesebb szterikusan gátolt aminokat alkalmazni, mivel azok gátolják a stabil karbamát képződését, így csökkentik a CO₂ megkötődésének a sebességét, mely a H₂S abszorpciónak kedvez (10).

2.3.4.2 Ammónia alkalmazása savanyú gázok tisztítására

Ammónia-alapú CO₂ és H₂S mentesítés nem nyúlik olyan régre, mint az aminos abszorpció. Az ammónia előnye, hogy a kritikus COS, CS₂ vegyületekkel nem mutat reakciót. A művelet összetettebb, mint a fentiekben leírtak illetve nem is mutat olyan hatékonyságot, így az iparban nem igazán elterjedt.

A kén-hidrogén abszorpciója gyors az ammónia vizes oldatában, habár ez az oldat koncentrációjától függ. A kén-hidrogén és ammónia reakciója segíthető, ha turbulenciát alakítunk ki a gáz fázisban és nagy sebességet biztosítunk a gázáramnak. Maximális szelektivitás akkor érhető el, ha permetező kolonnát alkalmazunk rövid kontaktidővel.

A szén-dioxid abszorpcióját akadályozza, hogy az oldott CO₂-nek reaktívabb ionos alkotókká kell alakulnia. A szén-dioxid megkötés hatékonyságát javítani lehet, ha turbulenciát alakítunk ki a folyadék filmben, illetve ha nagyobb tartózkodási időt biztosítunk (10).

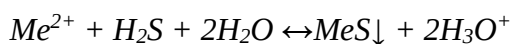
2.3.4.3 Kén-hidrogén abszorpciója vízben

A kén-hidrogén oldhatósága vízben jobb, mint a CO₂-é, mégsem használják ezt a technológiát az iparban. A víz, mint abszorbeáló-szer számos pozitív tulajdonsággal bír. A deszorpcióhoz nincs szükség hőre, így nem kell hőcserélőt alkalmazni. Ez a tény nagy beruházási és üzemeltetési költség csökkenést eredményez a többi technológiához képest. A vizes abszorpció igaz, hogy magára a gáz kén-hidrogén mentesítésére megoldást jelent, de további művelet szükséges a keletkezett gőz kénmentesítésére. A további tisztítási lépcső igénye miatt a gazdasági megtakarítás nem mérvadó (10).

2.3.4.4 Folyadék fázisú oxidáció alkalmazása kén-hidrogén mentesítésre

Az fém-szulfátos eljárás a kén-hidrogén abszorpcióján, majd elemi kénné történő oxidálásán alapszik folyadék fázisban. A kén-hidrogén szelektív megkötésére alkalmazhatók adott fémek vizes oldatai. Kettesoxidációs számú fém kationok és kén-hidrogén között lejátszódó reakció (8. egyenlet) a következő:

8. egyenlet



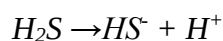
A megfelelő fémion kiválasztásával a H₂S, CO₂ mellett is szelektíven megköthető. A műveletre alkalmas fémionok: cink, réz, ezüst, magnézium, nikkel.

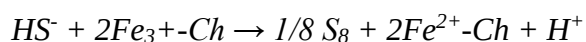
A fenti reakció mellett itt is számolni kell a CO₂ és a fém között lejátszódható konkurens reakcióval, mely terméke fém-karbonát lesz. A művelet azon alapszik, hogy biztosítani kell azt a pH tartományt, melyen a fém-szulfid keletkezik, de a fém-karbonát nem, így a kén-hidrogén CO₂ tartalom mellett is szelektíven eltávolítható (16).

A fém-szulfátos módszer mellett elterjedt abszorpciós művelet továbbá azon oxidációs reakciók, melyekben kelátot alkalmaznak. A világon elterjedt eljárások, melyek ezen az elven alapulnak a Locat és Sulferux művelet.

A művelet alapja, hogy lúgos vas oldatot alkalmaznak a hidrogén-szulfid abszorpciójára. A vas-ion a szulfidot elemi kénné oxidálja.

9. egyenlet





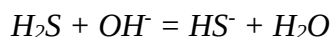
A10. egyenletből látható, hogy a vas-ion kelát-komplekként van jelen a rendszerben. Leggyakrabban etilén-diamin-tetra-ecetsavat alkalmaznak, mint kelát, de a legtöbb hasonlóvegyület is megfelelő. A kén szeparáció után a vasoldatot levegővel regenerálni kell. A művelet hátránya, hogy a keltok jelenléte szükséges ahhoz, hogy elkerüljük a vas-szulfid létrejöttét, mely jelentősen megemelné a környezet pH értékét. Az oldószer regenerálása során a kelátok oxidálódnak, de gyakran előfordul, hogy szerves vegyületekkel szennyeződnek vagy a kár a nyomokban megtalálható vas-szulfiddal. Mindkét esetben csökken a kelát koncentráció. A megoldás az lehetne, hogy alacsony pH-t alkalmazunk, de ez nem járható út, mivel a vas-oxidáció ilyen közegben nagyon lassan játszódik le.

Az Eni művelet kínál erre megoldást. A kelát helyett erős savat alkalmaz, majd a vas regenerálását katalizátoron kivitelezzi (9).

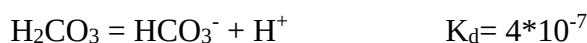
2.3.4.5 Alkáli-lúgos abszorpció

Az alkáli-lúgos abszorpció során a vizes oldat alkáli-fémet, főleg nátriumot vagy káliumot tartalmaz, mint kation és egy aniont tartalmaz. Az oldat pH értéke 9-11 közötti. Az oldat puffer-oldatként viselkedik a gyenge sav jelenlétének köszönhetően, így a pH értéke csak kis mértékben változik az abszorpció során.

A kén-hidrogén közvetlenül tud reagálni a hidroxid-ionokkal lúgos abszorpció során (11. egyenlet).



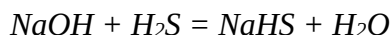
Annak köszönhetően, hogy a kén-hidrogén gyorsabban reagál a hidroxid-ionnal, mint a szén-dioxid, alkalmazható szelektív műveletként. A szelektivitás elősegíthető rövid kontaktidővel, így a szén-dioxidnak nincs ideje reagálni. A tartózkodási idő megfelelően rövid idejének megválasztása azért fontos, mert a szén-dioxid erősebb sav, mint a kén-hidrogén. A disszociációs állandók a következők:



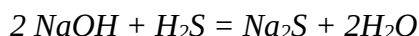
A disszociációs állandók alapján (12., 13. egyenlet), ha nem tartunk elég rövid tartózkodási időt, akkor a szén-dioxid reagál előbb a hidroxid-ionnal, így a kén-hidrogén megkötés nem valósulhatna meg. A kén-hidrogén megkötődést segíthetjük továbbá azzal, hogy alacsony hőmérsékleten (szoba hőmérsékleten) dolgozunk.

A H₂S alkáli-lúgos abszorpciójára a Dow Chemical Company fejlesztette ki a Dow eljárást. A művelet alapja, hogy rövid reakció időt biztosít, mellyel elkerülhető a CO₂ és H₂S között fellépő kompetitív abszorpciót. Abszorbeáló szerként NaOH-t alkalmaz, mely nem regenerálható vegyületet képez a kén-hidrogénnel. A CO₂ megkötés háttérbe szorításával elkerüljük a dugulást okozó Na₂CO₃ képződést és megakadályozzuk azt, hogy az értékes abszorbeáló szer ne a kén-hidrogén megkötésére fordítódjon. A reaktorban lejátszódó reakciók a következők:

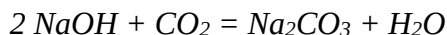
14. egyenlet



15. egyenlet



16. egyenlet



Az előnyben részesített reakció a 14. egyenlet szerint lejátszódó, a 15. egyenlet szerinti reakció is kén-mentesít, de vegyük észre, hogy kétszer annyi NaOH kell hozzá, mint az első esetben. Az elkerülendő reakció a 16. egyenlet.

Annak a mértékére, hogy mennyi H₂S alakult át NaHS-á használják a szulfiditást (17. egyenlet):

17. egyenlet

$$\text{Szulfiditás} = \left(\frac{\text{kén mólszáma} * 100}{\text{nátrium mólszáma}} \right) * 2$$

Abban az esetben, ha a szulfiditásra 200-at kapunk eredményül, akkor az összes nátrium nátrium- hidrogén-szulfiddá alakul át(10).

Számos irodalom foglalkozott az optimális NaOH koncentráció és kontaktidő vizsgálatával. *Álverez-Cruz és munkatársai* állandó gázösszetételű savanyú gázt abszorpció hatékonyosságát vizsgálták különböző koncentrációjú NaOH oldatokkal. Az általuk használt gázsebesség 0,2 l min⁻¹ volt az abszorbeáló szer mennyisége 1,5 liter. A savas gázt 60 percen keresztül

buborékoltatták át diffúzor segítségével az adott NaOH oldaton. A NaOH oldatból 10 percenként mintát vettek és vizsgálták. A szulfid-ion meghatározást jodometriával, a karbonát- és bikarbonát-ionokat valamint a hidroxid-ion mennyiségét sósavval titrálták. Tanulmányuk szerint kén-hidrogén megkötésre érdemesebb kis koncentrációjú (0,01 M, 0,1 M, 0,5 M) NaOH oldatokat alkalmazni, mivel rövidebb idő alatt, akár öt perc alatt, eléri az egyensúlyt. A NaOH koncentráció növelésével az egyensúly beállításához szükséges idő 20, 40 percre is nőhet. Az egyensúly beállításához szükséges időnek a növekedése abból fakad, hogy a kén-hidrogénnek több idő kell a disszociációhoz tömény oldatban(17).

A tartózkodási idő kérdésével többek között *Ersim Üresin és munkatársai* foglalkoztak. Munkájuk tartalmazza, hogy kén-hidrogén eltávolítás hatékonyságát csökkenti, ha a kén-hidrogén mellé más savas gázt keverünk a nitrogént tartalmazó keverékkel szemben. E kísérlet összefüggést mutatott a savas gáz kén-hidrogén tartalma és tisztítási hatékonysága között. Minél magasabb koncentrációban fordult elő a kén-hidrogén a savas gázban, annál kisebb volt a tisztítás hatékonysága. A kontaktidőre is folytattak vizsgálatokat. Tanulmányozták, hogy különböző kén-hidrogén tartalom mellett mekkora a szén-dioxid eltávolítás határfoka és fordítva, különböző gáz betáplálási sebesség mellett. A kutatók eredményei alapján a 3 másodpercnél kisebb tartózkodási idő esetén csökken az eltávolítás mértéke(18).

Vágó és munkatársai 10 % CO₂ és 20-100 ppm összetételű gázt vizsgáltak egy speciális kialakítású berendezésben. Kísérleteik során a változó paraméterek a gázsebesség, a lúg sebesség és alkáli koncentráció volt. Tanulmányuk alapján elmondható, hogy 20-100 ppm tartományban a kén-hidrogén koncentrációváltozásnak nincs jelentős befolyása a tisztítási határfokra. Ezen észrevétel gyakorlati szempontból nagyon jelentős, mivel a földgáz kinyerése során nem állandó az összetétel. Vizsgálataik bebizonyították, hogy a lúg adagolás sebességének növelése csak egy bizonyos szintig növeli az eltávolítás hatékonyságát, utána jelentősen csökkenti azt. A lúg koncentrációjának növelésével minimális hatékonyságbeli növekedést tapasztaltak(19).

2.4. Biogáz kén-hidrogén mentesítése

A **biogázok** tisztítása során a fent bemutatott technológiák alkalmazhatók. Biogáz esetében még fontosabb, hogy olyan technológiát válasszunk kéntelenítésre, mely rugalmas a kén-hidrogén koncentrációt tekintve.

Helyi kéntelenítésként alkalmazzák bizonyos **fém-sók** (pl.: vas-szulfát) adagolását a fermentorba. A reakciót követően a keletkező vas-szulfid a fermentlével eltávolításra kerül. A

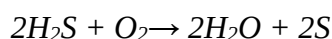
módszer előnye, hogy külön beruházási költséggel nem jár és már működő üzemek esetén is költség nélkül alkalmazható. Hátránya abban mutatkozik, hogy a kén-hidrogén mentesítés hatásfoka nehezen kontrolálható (20).

Számos kutatás foglalkozik a **fémoxidok** használatával biogáz tisztítás esetén. Nirattisai és munkatársai $\text{Fe}^{3+}/\text{MgO}$ katalizátor hatásfokát vizsgálták. Az abszorbeáló szer ionmentes víz volt. Tanulmányuk alapján 60 %-os tisztítási fok elérhető ezzel a módszerrel (21).

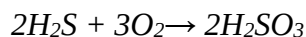
Fe-EDTA oldat alkalmazására biogáz tekintetében meggyőző tisztítási hatásfokot értek el a kutatók (22).

A **savas gáz biológiai kéntelenítése** elterjedt kéntelenítési eljárás a biogáz tisztításában. Az eltávolítás mikroorganizmusok (pl: *Thiobacillus denitrificans*) által végzett oxidáción alapszik. A biológiai folyamathoz oxigén szükséges (2-8 %), melyet levegő bevezetésével lehet biztosítani. Az oxidáció hatására a kén-hidrogén elemi kénné (18. egyenlet) vagy kénessavvá oxidálódik (19. egyenlet).

18. egyenlet



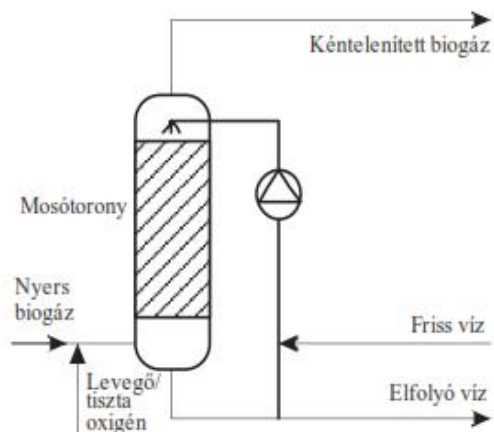
19. egyenlet



Ebben a biológiai kéntelenítési eljárásban a mikroorganizmusokat és a szükséges oxigént a fermentorban kell biztosítani. A levegő betalálásra a megfelelő hely a reaktor teteje ellentétes ponton a biogáz elvétel pontjával. Az egyenletekből is látható, hogy a reakciótermék esetleges korrozív hatása felmerülhet. A módszer, hátránya, hogy a kéntelenítés folyamatába nehézkes beavatkozni.

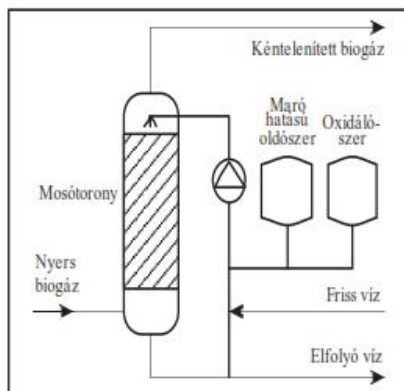
A kénmentesítés könnyebb felügyelete érdekében a biológiai kénmentesítés kialakítható a fermentoron kívül is (4. ábra). A berendezés tartalmazza az iszapban lévő baktériumokat. A biogázt ellenáramban vezetik rá a biológiai szűrő rétegre. A reakciótermék a mosóvízzel távozik a reaktor alján.

A biológiai kénmentesítés alkalmas nagy mennyiségű kén-hidrogén eltávolítására, viszont a koncentrációváltozást nem képes követni. A biológiai oxidáció nem alkalmas, olyan üzemek esetében, ahol a biogáz kén-hidrogén tartalma ingadozó (4) (20).



4. ábra: Biológiai kéntelenítés (20) (4)

Biogázok esetén a változó kén-hidrogén tartalom miatt a legjobb kénmentesítő eljárás az **alkáli lúgos abszorpció** (5. ábra). A műveletet stabil kezelhetőséget és megbízható tisztítási hatásfokot mutat. Az eljárás további előnye, hogy könnyen automatizálható így alacsony a munkaerő ráfordítás. Az automatizált technológiai egység ellenére elengedhetetlen a megfelelően szakképzett személyzet (20).



5. ábra: Alkáli lúgos abszorpció (20)

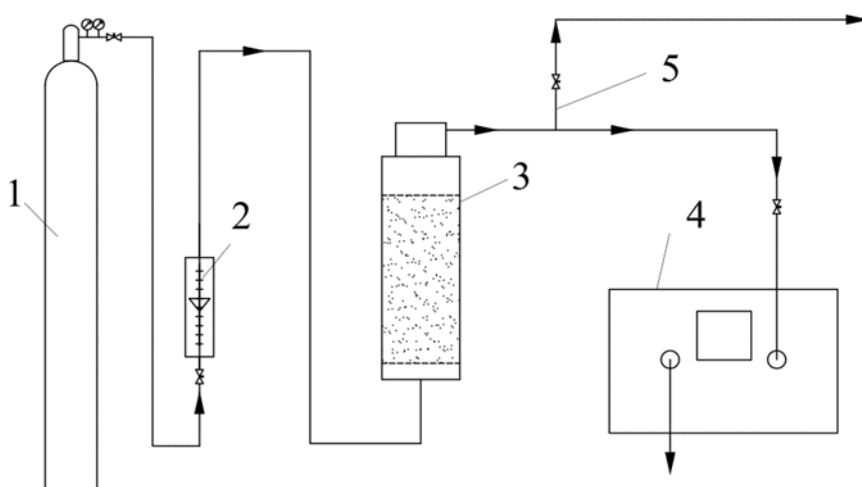
3. Anyag és módszer

3.1. Célkitűzések

Munkám során alkáli-lúgos abszorpcióval kutattam a savas gáz kénmentesítésére gyakorolt befolyásoló tényezőket. Modell gázként $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ keveréket használtam. Célom volt, hogy közel állandó H_2S koncentráció (~100,200 ppmv) mellett vizsgáljam az eltérő mennyiségű CO_2 (25; 50;75 v/v%) gáz hatását a kénmentesítés hatásfokára. A CO_2 mennyiség hatása mellett minden gázkeverék esetében vizsgáltam a NaOH koncentráció befolyását az elválasztás hatékonyságára. Munkám során kísérleteket végeztem a gázáram hatásainak feltérképezésére is.

3.2. Kísérleti berendezés

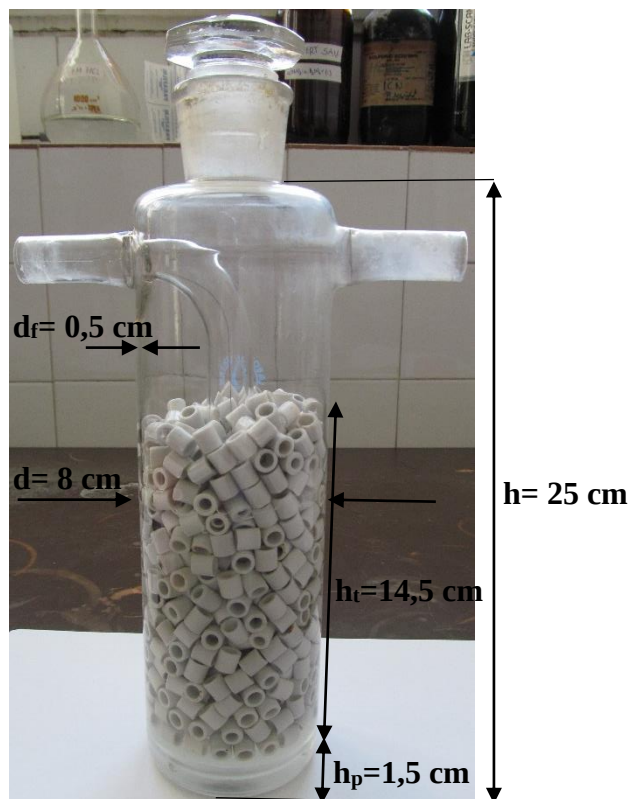
A kísérleti berendezés a 6. ábrán látható. A modellgázt tartalmazó gázpalackot (1) rotaméterrel kötöttem össze. A gázáramot a gázpalack reduktorának segítségével szabályoztam. A rotaméter (2) segítségével állítottam be a kívánt a gáz térfogatáramot. A kén-hidrogént tartalmazó gáz a rotaméter után a reaktorba (3) jutott. Reaktorként töltetes, üvegből készült abszorbert használtam. A reaktorban a gáz elosztását egy gázelosztó segítette, amely perforált üveg fritt volt. A reaktorból kilépő gázelegy egy része Y-osztón keresztül lefűvátásra (5), a másik része pedig analízisre került. A NaOH oldaton átbuborékolatott gáz kén-hidrogén és CO_2 koncentrációját DrägerX-am 7000 (4) típusú műszerrel folyamatosan mértem. A reaktoral összekötött detektor méréstartomány 0-1000 ppm. Rendelkezésemre állt egy másik DrägerX-am 7000 készülék, melyet magam mellett tartottam munkavédelmi okok miatt. A berendezést elszívófülkében állítottam össze és üzemeltettem.



6. ábra: Berendezés kapcsolási rajza (készítette: Rippelné Dr. Pethő Dóra)



7. ábra: A berendezés (saját fotó)



8. ábra: A reaktor paramétereit (saját fotó)

A reaktor magassága 25 cm, átmérője 8 cm, a falvastagsága 0,5 cm (8. ábra). A belső térfogat (20. egyenlet) ezen paraméterek ismeretében könnyen kiszámolható.

20. egyenlet

$$V_{reaktor} = h \cdot r^2 \cdot \pi = 25 \text{ cm} \cdot (3,5 \text{ cm})^2 \cdot 3,14 = 961,6 \text{ cm}^3$$

A reaktorba Raschig gyűrűt használtam töltésként felületnövelés céljából. A reaktorba elhelyezett Raschig gyűrűk össztömege 465,63 g. Analitikai mérlegen megmértem egy darab Raschig gyűrű tömegét, ami 0,698 g. Ebből következik, hogy a reaktorban 667 darab Raschig gyűrű került (21. egyenlet).

21. egyenlet

$$\text{Raschig gyűrűk darabszáma} = \frac{\text{Raschig gyűrűk teljes tömege}}{\text{Egy db Raschig gyűrű tömege}} = \frac{465,63 \text{ g}}{0,698 \text{ g}} = 667 \text{ db}$$

A töltet alkalmazásából fakadó felületnövelését a darabszámból könnyen kiszámoltam. Az általam használt Raschig gyűrű átmérője 0,8 cm. A töltet tulajdonságából fakadóan magassága is ugyanennyi.

$$d_R = h_R = 0,8 \text{ cm}$$

$$r_R = 0,4 \text{ cm}$$

Egy darab Raschig gyűrű felülete:

22. egyenlet

$$A_R = 2\pi r_R (r_R + h_R) = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,4 \text{ cm} \cdot (0,4 \text{ cm} + 0,8 \text{ cm}) = 3,0144 \text{ cm}^2$$

Egy darab Raschig gyűrű térfogata:

23. egyenlet

$$V_R = h_R \cdot r_R^2 \cdot \pi = 0,8 \text{ cm} \cdot (0,4 \text{ cm})^2 \cdot 3,14 = 0,40192 \text{ cm}^3$$

Egy darab Raschig gyűrű térfogat fajlagos felülete:

24. egyenlet

$$f_{v,1} = \frac{A_R}{V_R} = \frac{3,0144 \text{ cm}^2}{0,40192 \text{ cm}^3} = 7,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$$

A reaktorba elhelyezett Raschig gyűrűk teljes térfogatának fajlagos felülete:

25. egyenlet

$$f_{v,1} = 667 \text{ db} \cdot f_{v,1} = 5002,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$$

A reaktorban elhelyezett Raschig gyűrűk teljes magassága az alkalmazott oldószerrel együtt: 14,5 cm.

Így kiszámolható reaktor hasznos felülete.

$$h_t = 14,5 \text{ cm}$$

$$r = 3,5 \text{ cm}$$

26. egyenlet

$$A = 2\pi r (r + h_t) = 2 * 3,14 * 3,5 \text{ cm} * (3,5 \text{ cm} + 14,5 \text{ cm}) = 395,65 \text{ cm}^2$$

A reaktor hasznos térfogata:

27. egyenlet

$$V = h_t * r^2 * \pi = 14,5 \text{ cm} * (3,5 \text{ cm})^2 * 3,14 = 557,7425 \text{ cm}^3$$

A reaktor fajlagos térfogata töltet nélkül:

28. egyenlet

$$f_{v2} = \frac{A}{V} = \frac{395,65 \text{ cm}^2}{557,7425 \text{ cm}^3} = 0,71 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$$

A reakció szempontjából a hasznos fajlagos térfogat:

29. egyenlet

$$f_v = f_{v1} + f_{v2} = 5002,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3} + 0,71 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3} = 5003,21 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$$

3.3. Gázelőkészítés

A mérésekhez CO₂-N₂-H₂S modellgázt használtam. Az alumínium gázpalackot a Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszék munkatársainak segítségével töltöttük meg. A gázok keveréséhez, palackba fejtéséhez saválló szerelvényekből készített keverő telepet használtunk. A gázkeverékhez 4.5 N₂ standardból és élelmiszerminőségű CO₂-ből kevertük. A pontos kén-hidrogén beméréshez előzőleg készítettünk tiszta H₂S- ből és 4.5 N₂ből egy 10000 ppmv H₂S tartalmú gázkeveréket. A modellgázhoz a kén-hidrogén tartalmat ebből a gázkeverékből fejtettük.

A laboratóriumi vizsgálatokhoz különböző összetételű gázkeveréket használtam. A gázösszetétel meghatározásnál célom volt, hogy a Magyarországon előforduló gázlelőhelyeknek megfelelő CO₂ tartalmakat (20-80 v/v%) vizsgáljam. Ennek megfelelően 25, 50 75 v/v% CO₂ tartalmú modellgázokat vizsgáltam. A kén-hidrogén tartalom esetén először

kisebb koncentrációkkal kívántam foglalkozni a folyamat megismerésének céljából. A jövőben tervezem nagyon H₂S tartalmú modellgázok vizsgálatát is. A használt gázmintákra vonatkozó adatok a 6. táblázatban olvashatók.

6. táblázat: Kísérletek során alkalmazott gázösszetételek

Minta sorszáma	CO ₂ (v/v%)	H ₂ S (ppmv)	N ₂ (v/v%)	Nyomás (bar)
1.	75	50	24,995	40
2.	75	140	24,986	40
3.	25	200	74,999	40
4.	50	120	49,999	40
5.	25	140	74,999	40

A gázösszetételt minden mérés előtt a DrägerX-am 7000 készülékkel ellenőriztem.

3.3.1. Rotaméter kalibrálása

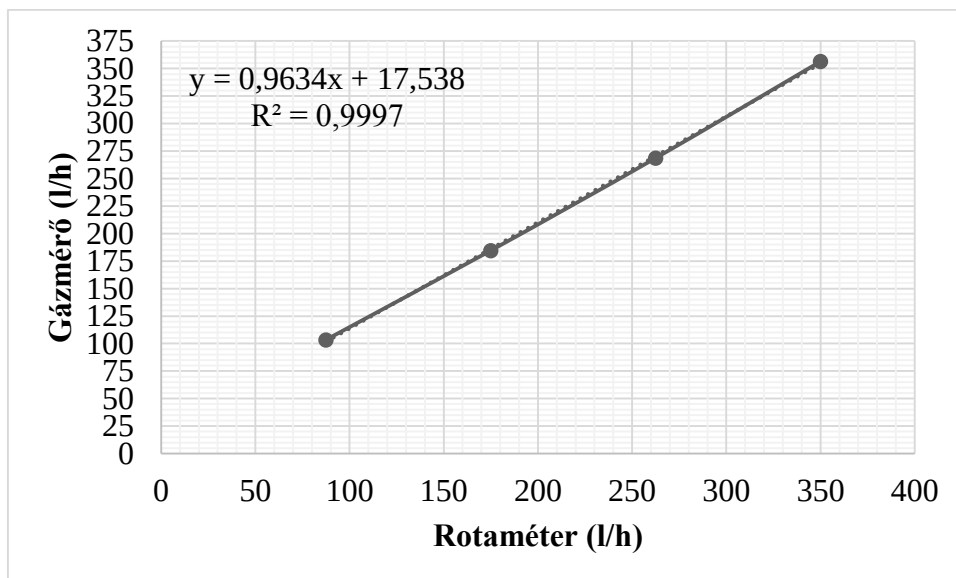
A méréseim megkezdése előtt a levegőre kalibrált rotamétert kalibráltam az általam használt gázkeverékre. A berendezés felépítését úgy módosítottam, hogy a Dräger analizátor helyett gázórát kötöttem a reaktor után. A reaktorba a töltet mellett, NaOH oldat helyett, desztillált vizet töltöttem.

A kalibráció célja, hogy meg tudjam határozni, hogy a rotaméterrel beállított gázáram pontosan mennyi a használt modellgázra.

Egyik esetben N₂ gázzal töltött palackot vizsgáltam. A mérés eredmények az 7. táblázatban és a 9. ábrán megtekinthetők.

7. táblázat: Rotaméter kalibráció N₂ gázra

Mérési pont	Rotaméter (l/h)	Gázmérő (l/h)
1.	88	103
2.	175	185
3.	263	269
4.	350	356



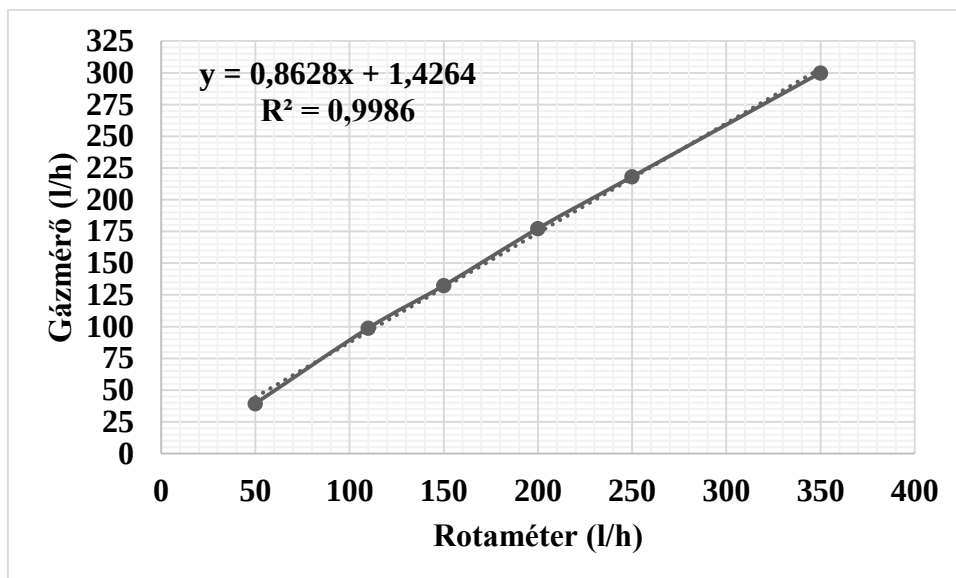
9. ábra: N₂ gázzal végzett rotaméter kalibráció

A különböző CO₂ összetételű modellgázok mindegyikére elvégeztem a kalibrációt.

A 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ tartalommal rendelkező gáz esetében a kalibrációt a 8. táblázat és 10. ábra mutatja.

8. táblázat: 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ összetételű modellgázra készített rotaméter kalibráció

Mérési pont	Rotaméter (l/h)	Gázmérő (l/h)	Eltérés (%)
1.	50	39	27
2.	110	99	11
3.	150	132	13
4.	200	177	3
5.	250	218	15
6.	350	300	17

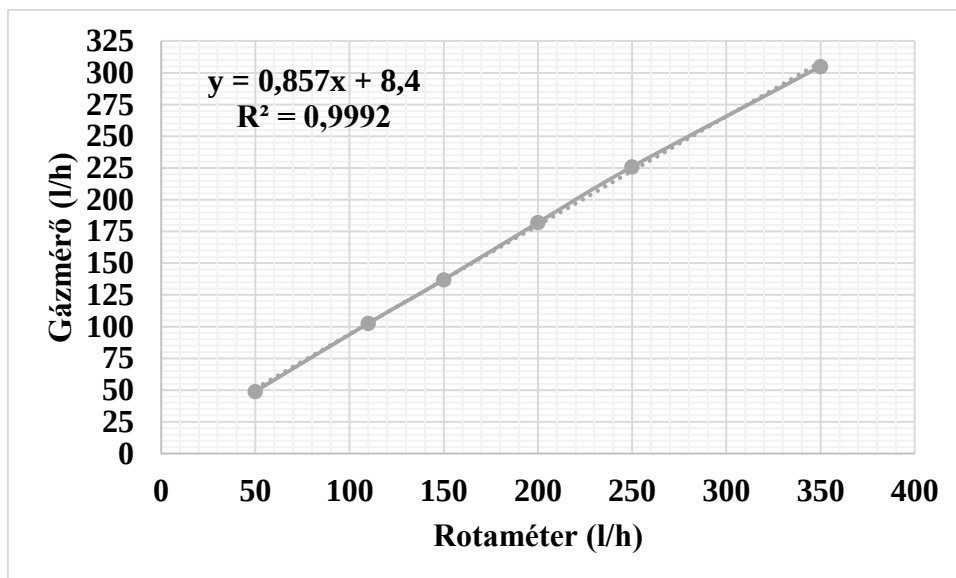


10. ábra: 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ összetételű modellgázra készített rotaméter kalibráció

Kalibráltam továbbá a rotamétert 50 v/v% CO₂ tartalmú gázra (11. ábra, 9. táblázat).

9. táblázat: 120 ppmv H₂S és 50 v/v% CO₂ összetételű modellgázra készített rotaméter kalibráció

Mérési pont	Rotaméter (l/h)	Gázmérő (l/h)	Eltérés (%)
1.	50	49	2
2.	110	103	7
3.	150	137	9
4.	200	182	10
5.	250	226	11
6.	350	305	15

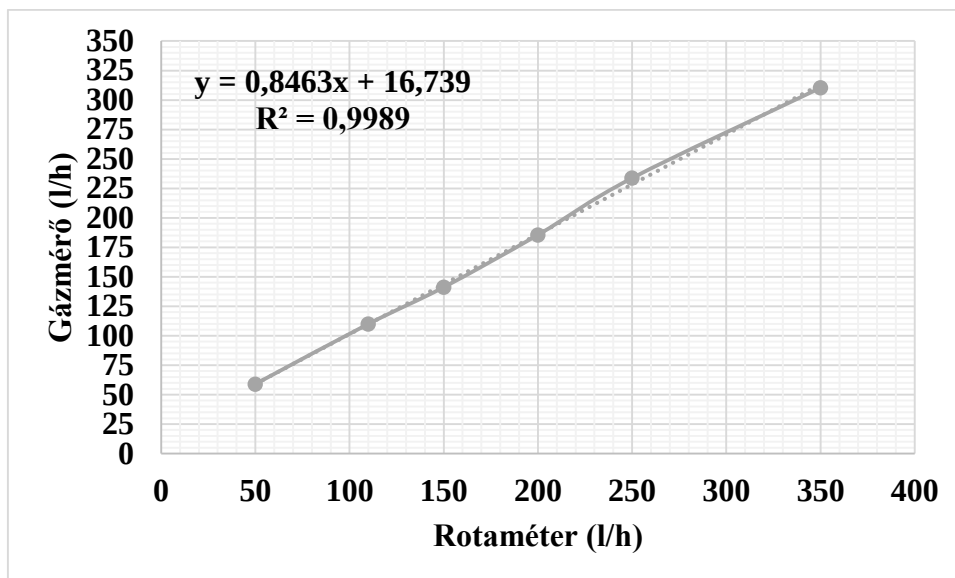


11. ábra: 120 ppmv H₂S és 50 v/v% CO₂ összetételű modellgázra készített rotaméter kalibráció

Mérést végeztem 25 v/v% CO₂ tartalmú modellgázra is (10. táblázat, 12. ábra).

10. táblázat: 140 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ összetételű modellgázra készített rotaméter kalibráció

Mérési pont	Rotaméter (l/h)	Gázmérő (l/h)	Eltérés (%)
1.	50	59	15
2.	110	110	0
3.	150	141	6
4.	200	186	8
5.	250	234	7
6.	350	310	13



12. ábra: 140 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ összetételű modellgázra készített rotaméter kalibráció

3.4. NaOH oldatok készítése

A kísérletek során abszorbensként különböző koncentrációjú NaOH oldatokat használtam. A használt NaOH oldatok: 0,5; 1; 1,5; 3; 6 tömegszázalékosak voltak. A töményebb (3, 6 w/w%) oldatokat 41 w/w%-os oldatból, míg a kisebb koncentrációjúakat szilárd, mikroszemcsés NaOH-ból (Molar 1310-73-2 100,07 %) készítettem. Az elkészített oldószer koncentrációját minden esetben ellenőriztem titrálással fenolftalein indikátor mellett.

4. Eredmények, kiértékelés

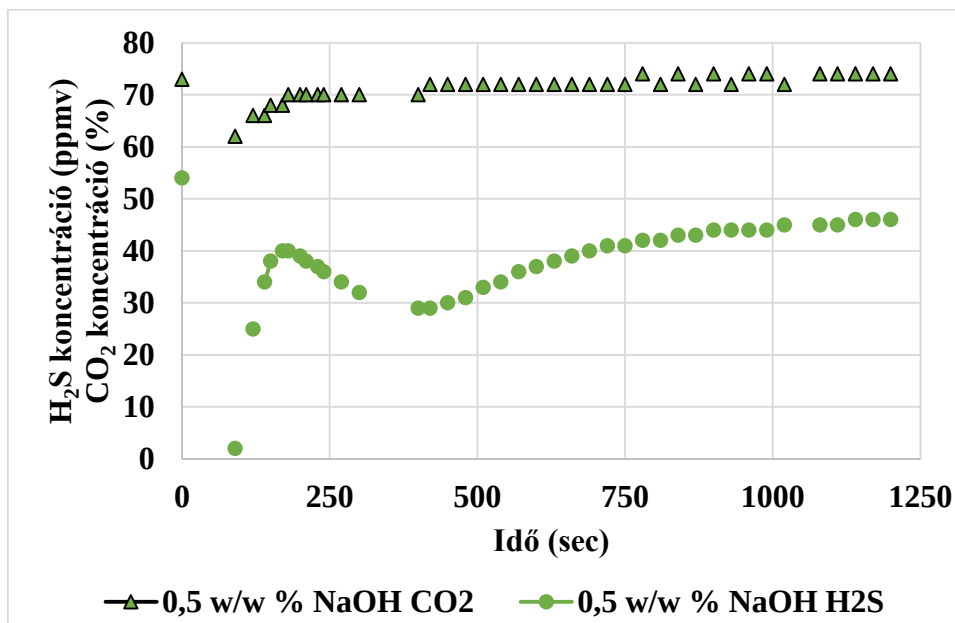
A laboratóriumi kísérletek során a kén-hidrogén elnyelés hatásfokát és a kompetitív kemisorpciót vizsgáltam NaOH abszorbens alkalmazása mellett. A munkám során különböző gáz térfogatáramokat és NaOH koncentrációkat használtam. A labormunka során alkalmazott koncentrációk és térfogatáramok a 11. táblázatban összefoglalva olvashatók.

11. táblázat: Kísérleti mátrix

Alkalmazott térfogatáram (l/h)	Lúg koncentráció (w/w%)				
	0,5	1	1,5	3	6
100	50 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂				
150	140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂	140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂		140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂	140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂
		200 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂	50 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂	200 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂	200 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂
		120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂	140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂	120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂	120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂
		140 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂		140 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂	140 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂
250		200 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂		120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂	140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂
		120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂			200 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂
		140 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂			120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂
					140 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂

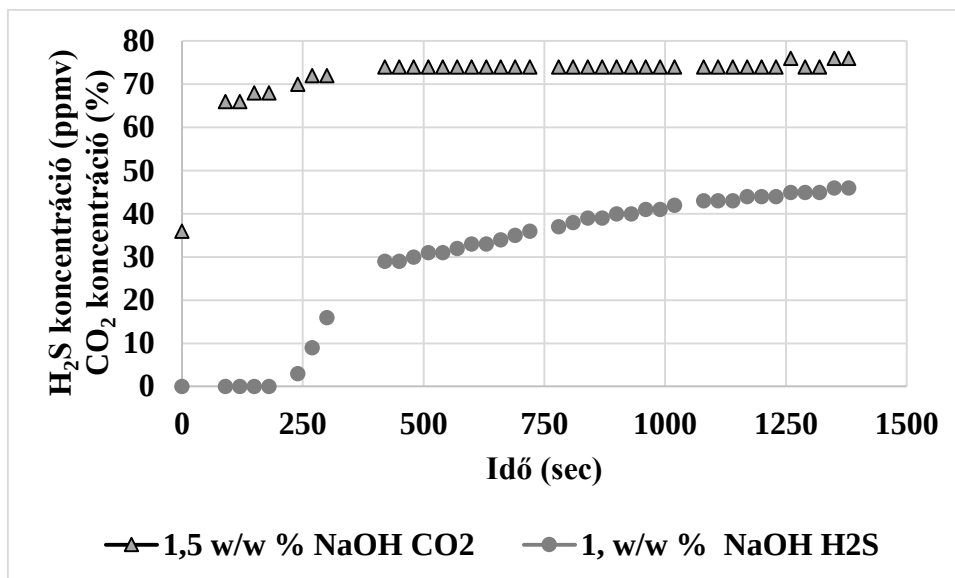
4.1. Előkísérletek

Elsőként 50 ppmv H_2S tartalmú és 75 v/v% szén-dioxid tartalmú gázkeveréket vizsgáltam. A 13. ábrán látható, hogy a gázt 0,5 w/w % NaOH oldószerben elnyelve, 100 l/h gázáram mellett jelentős effektus nem tapasztalható az általam használt készülékben.



13. ábra: 75 v/v% és 50 ppmv H_2S tartalmú gáz 0,5 w/w% NaOH oldószerben vizsgálva 100 l/h gázáram esetén

Azt a paramétertartományt kerestem, amelynél az adott készülék konstrukció mellett vizsgálni tudtam a különböző mennyiségű szén-dioxid hatását a kénhidrogén abszorpciója során. Növeltem a lúgkoncentrációt és a gáz térfogatáramát is, hogy kellő beporlasztást biztosítsak. Vizsgálatokat végeztem 1,5 w/w% NaOH és 150 l/h gáz térfogatáram alkalmazásakor. Ebben az esetben a 14. ábrán látható, hogy 3 percen keresztül a kimenő gázáramban 0 ppmv H_2S koncentrációt mértem, míg az előző esetben ez nem valósult meg.



14. ábra: 75 v/v% és 50 ppmv H₂S tartalmú gáz vizsgálata 1,5 w/w% NaOH oldószerben, 150 l/h gázáram alkalmazásával

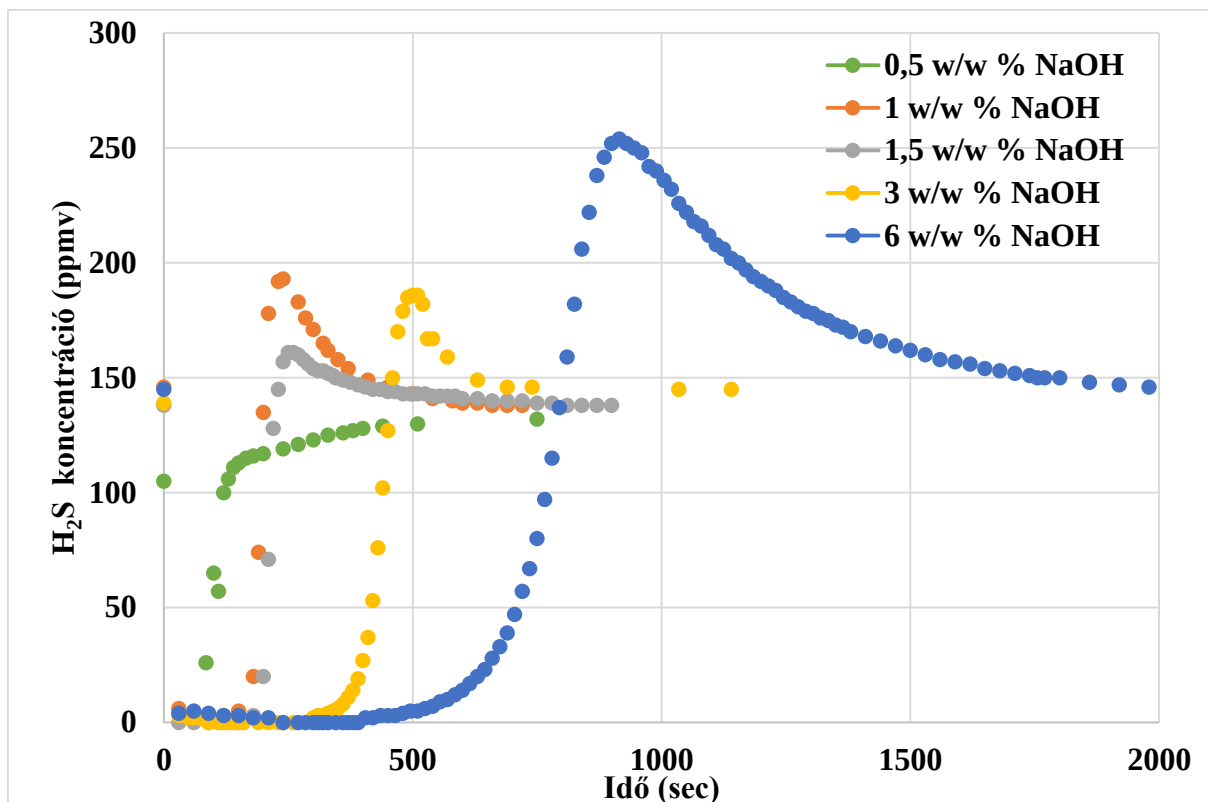
4.2. Lúg koncentráció hatása a kén-hidrogén mentesítésre

Az előkísérleteket követően az előzetes célkitűzéseknek megfelelően növeltem a kén-hidrogén mennyiségét a belépő gázáramban és változtattam a szén-dioxid mennyiségét is (25, 50 és 75 v/v%).

4.2.1. 140 ppmv H₂S tartalmú gáz vizsgálata

140 ppmv kén-hidrogén és 75 v/v% CO₂ tartalmú gázkeveréket készítettem. Vizsgáltam a kén-hidrogén elnyelés hatásfokát állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett miközben változtattam az abszorbens koncentrációját (0,5 %; 1 %; 1,5 %; 3 %; 6 %).

A mérési eredmények a 15. ábrán tekinthetők meg.



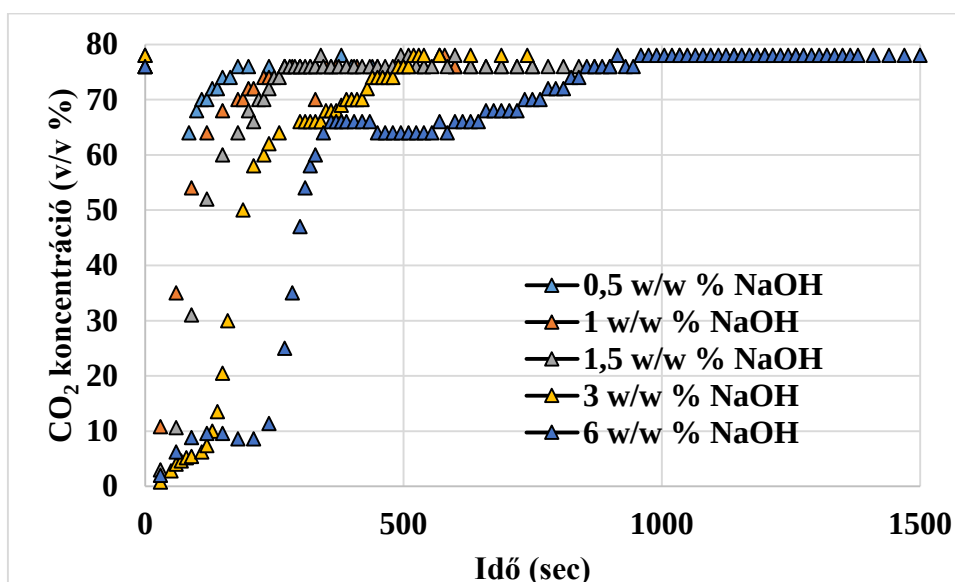
15. ábra: 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése különböző NaOH koncentrációk tükrében, állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

Az ábrázolt adatok alapján egyértelműen látható, hogy a lúg koncentráció meghatározza azt az időt, amíg az abszorbens telítődik. Nyilvánvaló, hogy minél nagyobb OH⁻ koncentrációt alkalmazunk, annál több S²⁻ képes megkötni az oldat, így később jelenik meg a kilépő gázban a kén-hidrogén. A különböző lúgkoncentrációk esetében vizsgáltam, hogy a kilépő gázban a kén-hidrogén mikor jelenik meg (áttörési idő) és mikor éri el a belépő koncentráció értékét.

12. táblázat: 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ tartalmú gázra (állandó 150 l/h gázáram) vonatkozó H₂S áttörési és telítődési idők különböző NaOH koncentrációk tükrében

Lúgkoncentráció (w/w%)	Áttörési idő (sec)	Telítési idő (sec)
0,5	0	125
1	0	205
1,5	180	225
3	300	455
6	405	800

A kis koncentrációjú NaOH oldatok (0,5; 1 w/w%) olyan gyorsan telítődtek, hogy nem lehetett nyomon követni az effektust, vagyis a kilépő gázáramban csak 0 ppmv-nél nagyobb H₂S koncentrációt mértem. A kén-hidrogén koncentrációja a kilépő gázban, az alkalmazott lúg koncentrációtól függően, közel állandó mértékben nőtt. Azonban a belépő koncentráció elérése után az értékek tovább növekednek. Minden görbe esetében látható egy csúcs, mely közel kétszer akkora H₂S koncentrációt mutat, mint a belépő gázé. Ennek az oka, hogy a megkötődött H₂S-t lehajtja a megkötött CO₂. Az oldatban olyan pH viszonyok alakulnak ki, amely a szén-dioxid megkötődésének kedveznek, így az addig megkötött kén-hidrogén egy része deszorbeálódik. A mérést akkor tartottam befejezettnek, mikor a kénhidrogén deszorpcióját követően a kilépő gázáramban több percen keresztül a belépő gázáram koncentrációját mértem vissza.

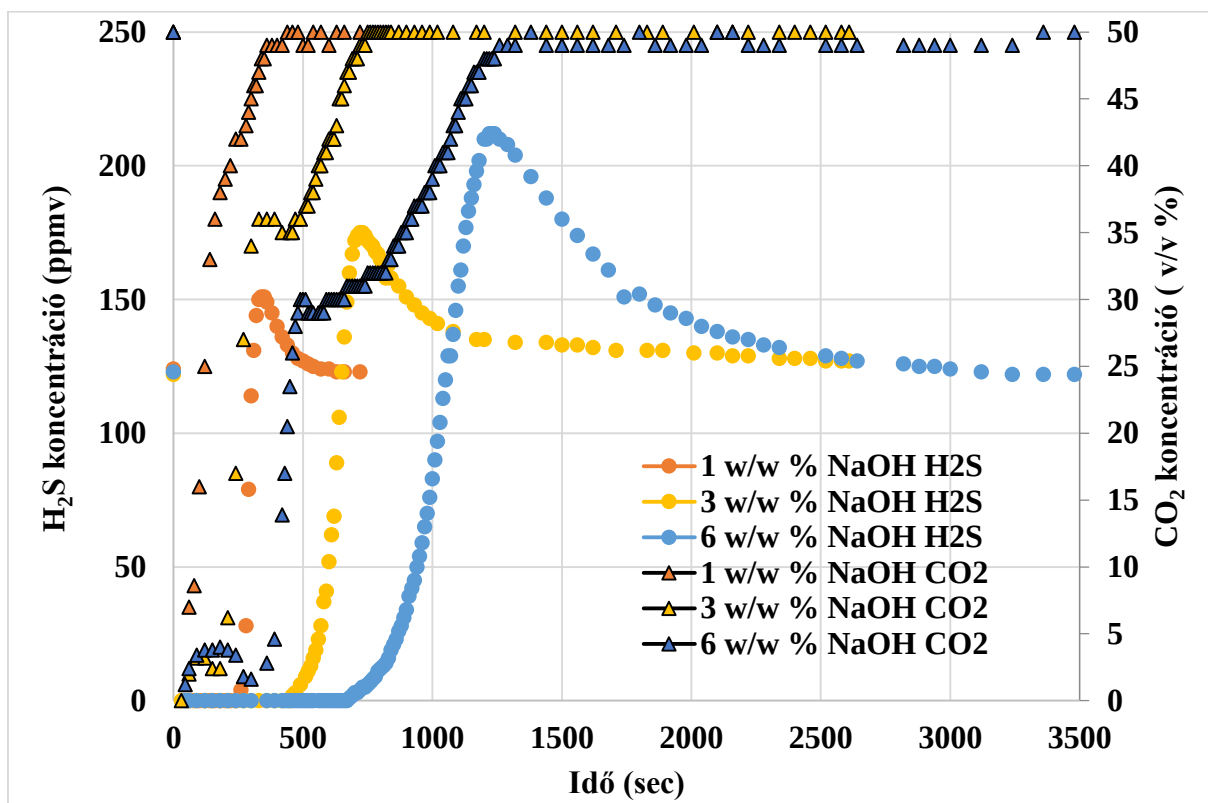


16. ábra: 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése során alakuló CO₂ koncentráció viszonyok különböző NaOH koncentrációk tükrében, állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

A 16. ábrán a CO₂ görbéket tekintve láthatjuk, hogy a hidroxid koncentrációtól függően, viszonylag rövid idő alatt a kilépő gázáramban a belépő gázáram CO₂ koncentrációját mértem. Míg a CO₂ nem éri el a belépő koncentrációját, addig elnyelődik a hidroxid oldatban. Ennek hatására változnak a szorpciós viszonyok.

A szén-dioxid hatásának feltérképezése végett vizsgáltam 50 v/v% CO₂ tartalmú gázkeveréket. A gáz kén-hidrogén tartalma 140 ppmv-nél kisebb, 120 ppmv. A kisebb koncentráció a betöltés hibájából fakad, de a lejátszódó mechanizmust jelentősen nem befolyásolja.

A megelőző mérések tapasztalata alapján a **120 ppmv H₂S 50 v/v %CO₂** tartalmú gázkeveréket 1, 3, és 6 w/w%-os oldószer koncentrációkkal vizsgáltam, állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett (17. ábra). Az ábrákon a továbbiakban együtt szemléltetem a kilépő gázban a kén-hidrogén (o jelölők) és szén-dioxid (Δ jelölők) koncentrációját. Az összetartozó méréseket azonos színnel jelöltem.



17. ábra: 120 ppmv H₂S és 50 v/v % CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése különböző NaOH koncentrációk tükrében, állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

A csökkentett szén-dioxid tartalomnak köszönhetően az effektus az 1 w/w%-os oldószerrel is nyomon követhető volt.

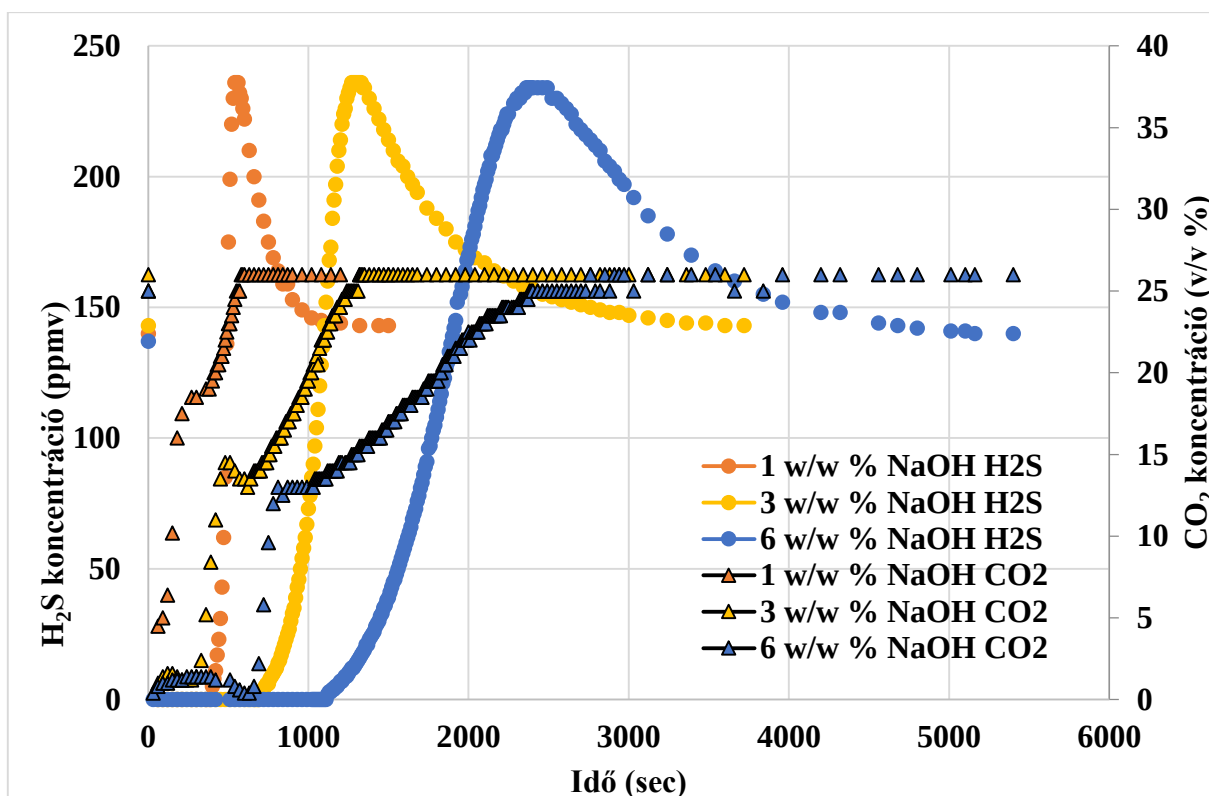
A H₂S deszorpcióból fakadó csúcsok ebben az esetben is megjelennek.

A 13. táblázatban látható, hogy az oldószer koncentrációjának növelésével mind az áttörési idő, mind a telítődési idő megnő.

13. táblázat: 120 ppmv H₂S és 50 v/v% CO₂ tartalmú gázra (állandó 150 l/h gázáram) vonatkozó H₂S áttörési és telítődési idők, az oldószer koncentráció függvényében

Lúgkoncentráció (w/w%)	Áttörési idő (sec)	Telítési idő (sec)
1	260	305
3	460	650
6	680	1050

A következő mérések során **140 ppmv H₂S tartalmú és 25 v/v% CO₂ tartalmú** gázt vizsgáltam. Az alkalmazott oldószer koncentrációk továbbra is 1, 3, 6 w/w% és a gáz térfogatáram 150 l/h.



18. ábra: 140 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése különböző NaOH koncentrációk tükrében, állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

A 18. ábrán jól látható mind három oldószer koncentrációnál a nagy áttörési idő.

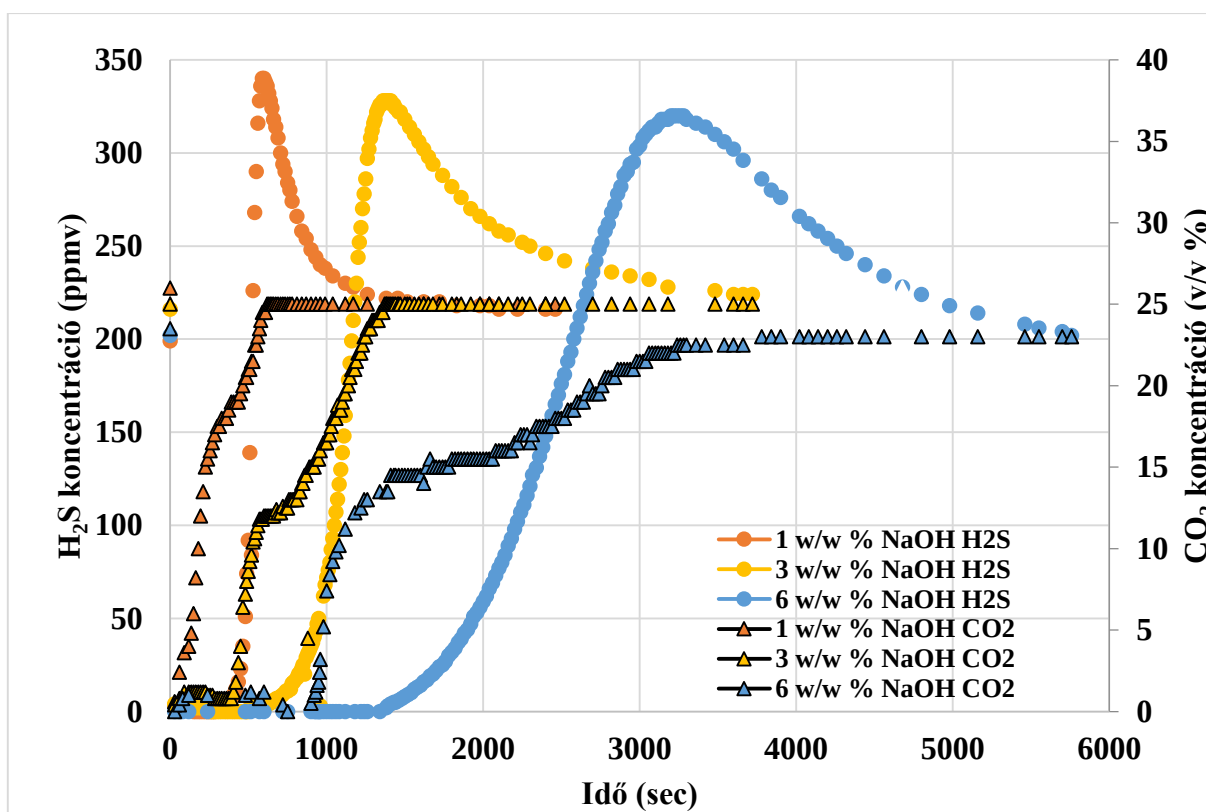
A CO₂-ot ábrázoló görbék követik az eddigi tapasztalatokat.

14. táblázat: 140 ppmv H₂S és 25v/v % CO₂ tartalmú gázra (állandó 150 l/h gázáram) vonatkozó H₂S áttörési és telítődési idők, az oldószer koncentráció függvényében

Lúgkoncentráció (w/w%)	Áttörési idő (sec)	Telítési idő (sec)
1	400	490
3	700	1095
6	1120	1905

4.2.2. 200 ppmv H₂S tartalmú gáz vizsgálata

200 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz esetén a különböző koncentrációjú NaOH oldatokkal végzett mérések eredménye a 19. ábrán látható. Az alkalmazott térfogatáram 150 l/h.



19. ábra: 200 ppmv H₂S és 25v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése különböző NaOH koncentrációk tükrében, állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

A 19. ábrán látható, hogy az effektus kis NaOH koncentrációnál is nyomon követhető volt.

15. táblázat: 200 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gázra (állandó 150 l/h gázáram) vonatkozó H₂S áttörési és telítődési idők, az oldószer koncentráció függvényében

Lúgkoncentráció (w/w%)	Áttörési idő (sec)	Telítési idő (sec)
1	300	525
3	510	1165
6	1380	2580

Az áttörési és telítési idők az oldószer növelésével itt is nőnek.

Annak köszönhetően, hogy az gáz térfogatáram (150 l/h) és az alkalmazott oldószer koncentrációk (1, 3, 6 w/w%) azonosak voltak, így a fent bemutatott gázkeverékek áttörési és telítődési ideje összehasonlítható.

A fejezetben ismertetett gázösszetételekre jellemző áttörési és telítődési idők az alkalmazott oldószer koncentráció függvényében a 16. táblázatban összefoglalva megtekinthetők.

16. táblázat: Különböző összetételű gázok H₂S áttörési és telítődési ideje az oldószer koncentráció függvényében

Gázösszetétel	Oldószer koncentráció					
	1 w/w%		3 w/w%		6 w/w%	
	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)
140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂	0	205	300	455	405	800
120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂	260	305	460	650	680	1050
140 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂	400	490	700	1095	1120	1905
200 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂	300	525	510	1165	1380	2580

A bemutatott gázösszetételek mindegyikére igaz, hogy az abszorbens koncentrációjának növelésével az áttörési és a telítődési idő is nő. Ennek az a magyarázata, hogy ugyan annyi kén-hidrogénre több Na⁺ ion jut, így később jelenik meg a kén-hidrogén a kilépő gázáramban.

Tekintsük azokat az áttörési és telítődési időket, melyek azonos H₂S, viszont eltérő CO₂ tartalmú gázra vonatkoznak.

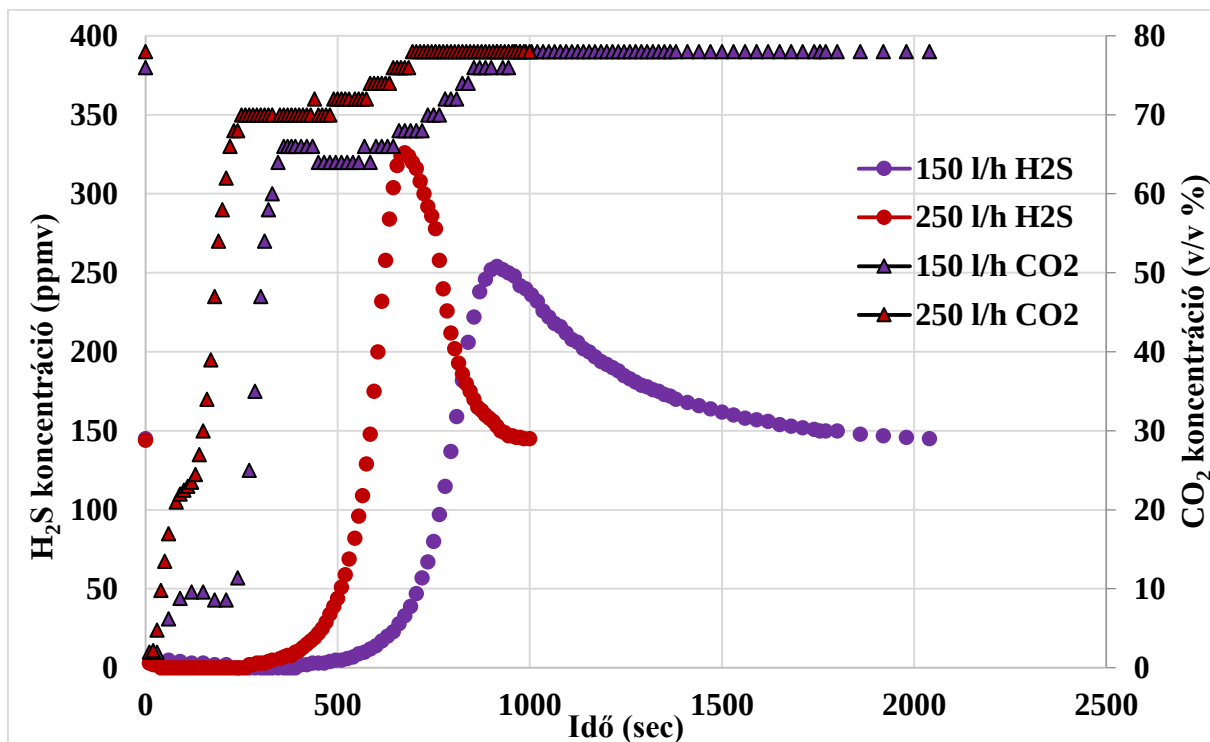
Állandó oldószer koncentráció függvényében vizsgálva az időket, a szén-dioxid tartalom csökkenésével, mind az áttörési, mind az telítődési idő nő. Ebből következik, hogy az áttörési és telítődési idők közötti időtartam is nő. 1 w/w% NaOH esetén ez nem látható be, mivel a 75 v/v% CO₂ tartalmú gáz vizsgálata során nem volt mérhető az effektus (50 és 25 v/v% CO₂-tartalomra már számolható).

Abban az esetben, ha a CO₂ koncentráció állandó (25 v/v%) és a kén-hidrogén tartalom változik (140 és 200 ppmv), akkor eltérő változást tapasztalhatunk. 1 és 3 w/w% abszorbens koncentrációval mérve, a H₂S koncentráció növelésével az áttörési idő csökken, míg a telítődési idő nő. A 6 w/w% NaOH alkalmazásakor ez nem tapasztalható, mely nagy valószínűséggel a kémiai gátlásnak köszönhető.

A mérési eredmények alapján elmondható, hogy az áttörési és telítődési időre az alkalmazott abszorbens koncentrációja, valamint a gáz CO₂ és H₂S koncentráció is hatással van.

4.3. Gáz térfogatáram hatása a kén-hidrogén mentesítésre

A gáz térfogatáramának vizsgálatára 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ tartalmú gázkeveréket használtam fel. Az előzetes tapasztalatok alapján, hogy biztosan nyomon követhessem a folyamatot 6 w/w%-os NaOH oldatot alkalmaztam, mint oldószer. A gázkeveréket 150 l/h és 250 l/h térfogatárammal vezettem be.



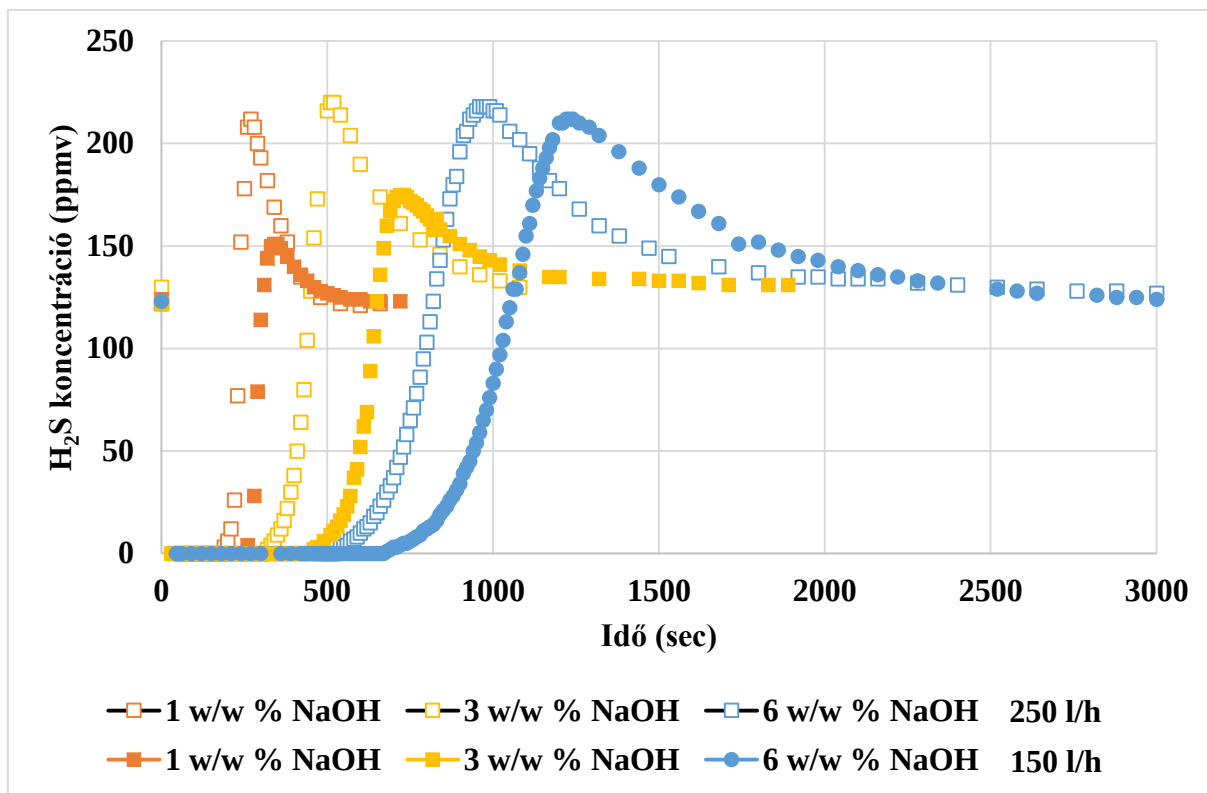
20. ábra: 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítés 6 w/w%-os NaOH koncentráció mellett, különböző gáz térfogatáram tükrében

Az áttörési és telítődési idők a gáz térfogatáram növelésével csökkennek. Ez azzal magyarázható, hogy állandó kapacitású oldószerre 1 sec alatt több gáz érkezik, így adott idő alatt hamarabb elfogy a szabad Na⁺ ion. Kisebb térfogatáramnál nagyobb a gáz tartózkodási idő és a szén-dioxid kén-hidrogén leszorító hatása is gyengébben érvényesül.

17. táblázat: Eltérő gáz térfogatáram során tapasztalt H₂S áttörési és telítődési idő 140 ppmv H₂S és 75 v/v% CO₂ gázösszetétel vizsgálatára, 6 w/w% NaOH oldószert alkalmazva

	Áttörési idő (sec)	Telítődési idő (sec)
150 l/h	405	800
250 l/h	270	580

A szén-dioxid görbék közül a nagyobb térfogatáramú állandósul korábban (20. ábra).

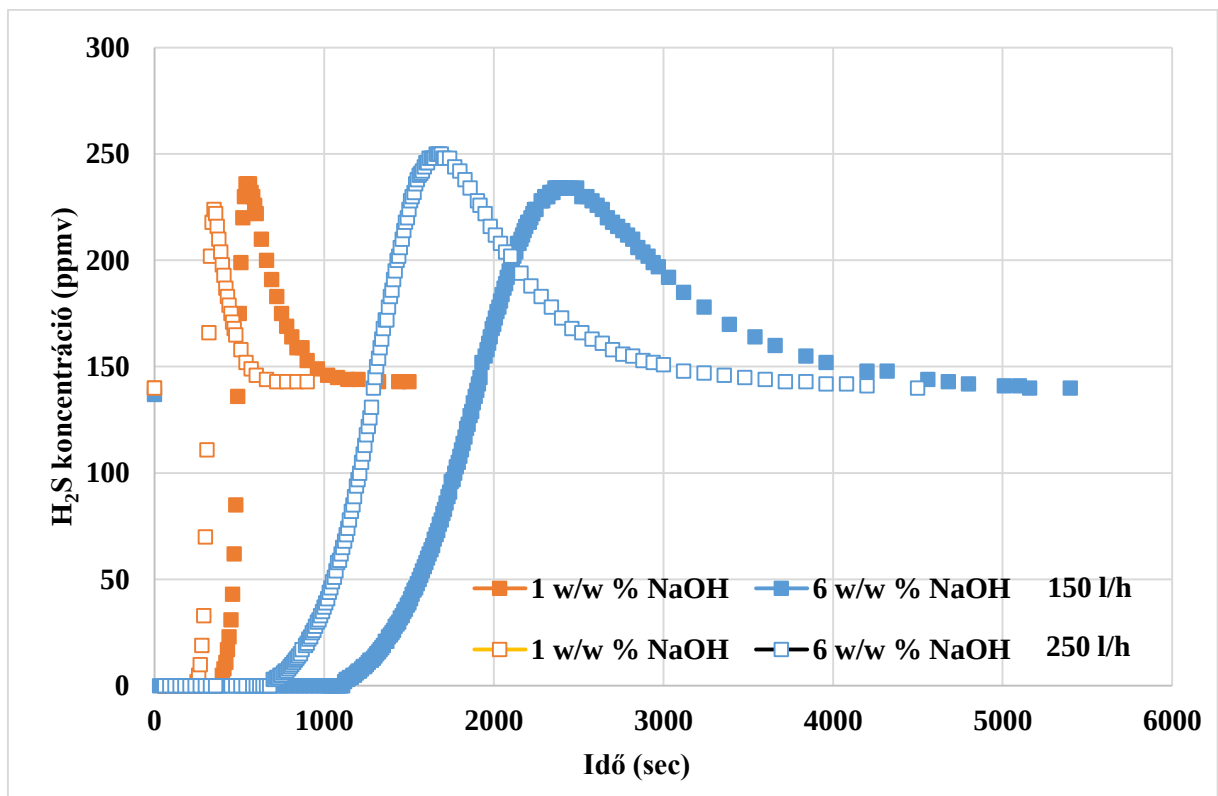


21. ábra: 120 ppmv H₂S és 50 v/v % CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése különböző NaOH koncentráció mellett, különböző gáz térfogatáram tükrében

Az áttörési és telítődési idők mindkét gáz térfogatáram alkalmazásakor nő, ha növeljük az oldószer koncentrációját (21. ábra, 18. táblázat).

18. táblázat: 120 ppmv H₂S és 50 v/v % CO₂ tartalmú gáz H₂S áttörési és telítődési idői, különböző NaOH koncentráció és gáz térfogatáram tükrében

Térfogatáram	Oldószer koncentráció					
	1 w/w%		3 w/w%		6 w/w%	
	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)
150 l/h	260	305	460	650	680	1050
250 l/h	190	235	320	445	540	820

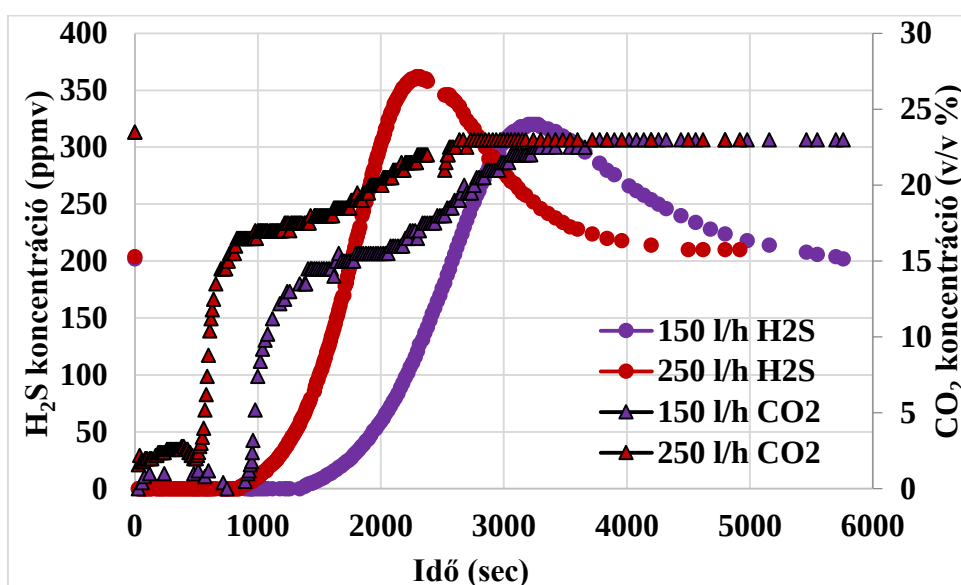


22. ábra: 140 ppmv H_2S és 25 v/v% CO_2 tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése különböző NaOH koncentráció mellett, különböző gáz térfogatáram tükrében

Az áttörési és telítődési időkre továbbra is az tapasztalható, hogy a térfogatáram növelésével csökkennek (22. ábra). Az áttörési és telítődési idő közötti időtartam is jelentősen csökken (19. táblázat).

19. táblázat: 140 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz H₂S áttörési és telítődési idői, különböző NaOH koncentráció és gáz térfogatáram tükrében

Térfogatáram	Oldószer koncentráció			
	1 w/w%		6 w/w%	
	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)
150 l/h	400	490	1120	1905
250 l/h	250	315	695	1290



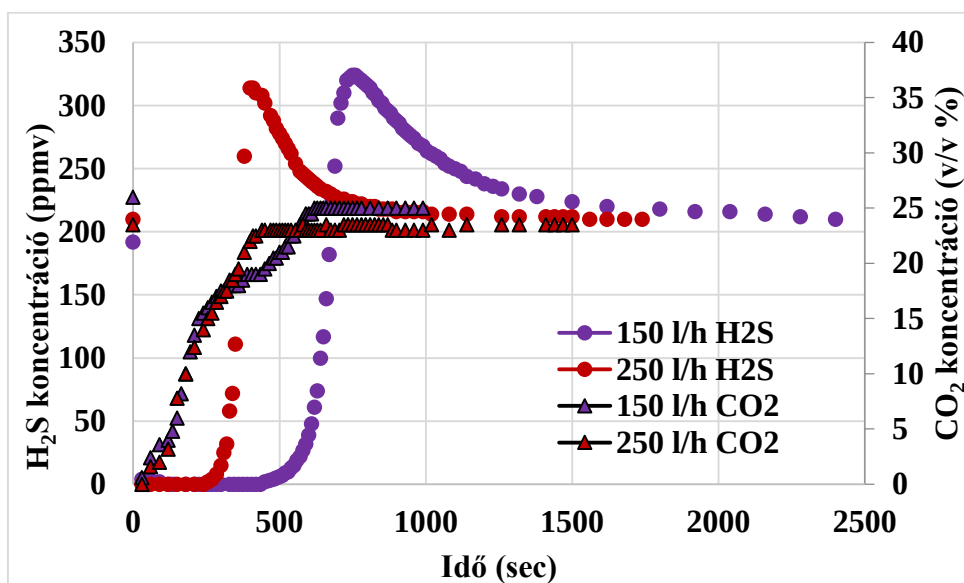
23. ábra: 200 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése 6 w/w%-os NaOH koncentráció mellett, különböző gáz térfogatáram tükrében

A 200 ppmv kén-hidrogén tartalmú gázkeveréssel végzett kísérlet során hasonló hatásokat figyeltem meg, mint az 140 ppmv kén-hidrogén tartalom esetében. A 23. ábrán a 6 w/w%-os oldattal végzett kísérletek eredményei láthatóak. Egyértelműen látható, hogy a CO₂ mennyivel korábban eléri a belépési koncentrációját. Ez is bizonyítja, hogy a kén-hidrogén és szén-dioxid közötti verseny a H₂S javára dől a kinetikát tekintve, megfelelő tartózkodási időt tartva.

20. táblázat: 200 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése 6 w/w%-os NaOH koncentráció mellett, különböző gáz térfogatáram tükrében

	Áttörési idő (sec)	Telítődési idő (sec)
150 l/h	1380	2580
250 l/h	860	1765

Az előzőekben bemutatott mérési eredmények alapján 200 ppmv H₂S koncentrációt tartalmazó modellgáz esetén az 1 w/w%-os NaOH oldatot is vizsgáltam különböző gáz térfogatáramoknál.



24. ábra: 200 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése 1 w/w%-os NaOH koncentráció mellett, különböző gáz térfogatáram tükrében

A 25 v/v% CO₂ és 200 ppmv H₂S összetételű gáznál 250 l/h tapasztaltam effektust 1 w/w%-os oldószer alkalmazása esetén is.

21. táblázat: 200 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítése 1 w/w%-os NaOH koncentráció mellett, különböző gáz térfogatáram tükrében,

	Áttörési idő (sec)	Telítődési idő (sec)
150 l/h	300	525
250 l/h	255	370

A gáz térfogatáram hatását az áttörési és telítődési időre a 22. táblázat foglalja össze.

22. táblázat: A gáz térfogatáram változtatásának hatásai a kén-hidrogén koncentrációra, különböző koncentrációjú oldószert alkalmazva

Gázösszetétel	Gáz térfogatáram (l/h)	Oldószer koncentráció			
		1 w/w%		6 w/w%	
		áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)	áttörési idő (sec)	telítődési idő (sec)
140 ppmv H ₂ S	150	0	205	405	800
75 v/v% CO ₂	250	-	-	270	580
120 ppmv H ₂ S	150	260	305	680	1050
50 v/v% CO ₂	250	190	235	540	820
140 ppmv H ₂ S	150	400	490	1120	1905
25 v/v% CO ₂	250	250	315	695	1290
200 ppmv H ₂ S	150	300	525	1380	2580
25 v/v% CO ₂	250	255	370	860	1765

A fent bemutatott gázösszetételek alkalmazása során mindegyik esetén azt tapasztaltam, hogy a gáz térfogatáram növelésével az áttörési és telítődési idő csökken.

A koncentráció függvényében a térfogatáram változtatásától függetlenül is nőnek az áttörési és telítődési idők.

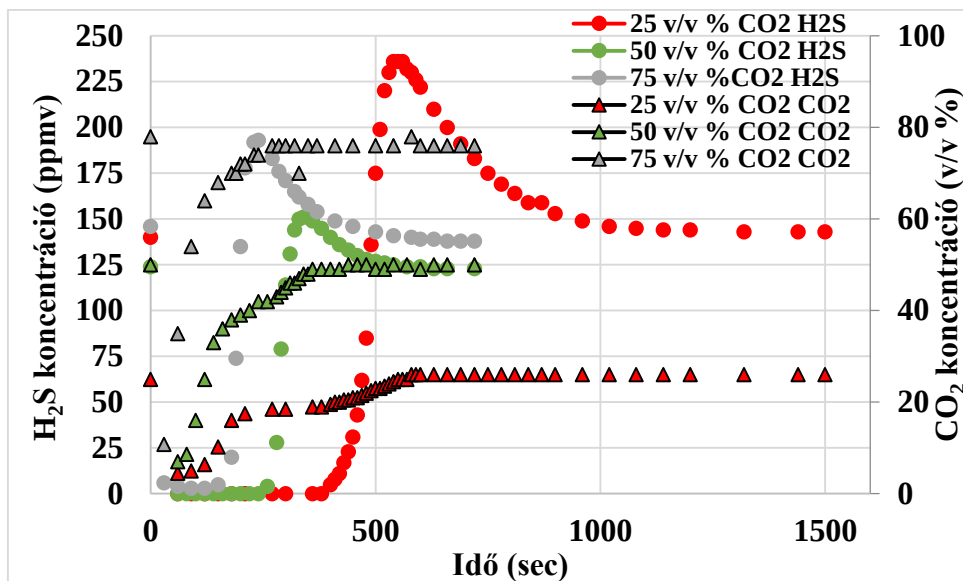
A szén-dioxid koncentráció csökkentésével az áttörési és telítődési idő nő 250 l/h gáz térfogatáram alkalmazása során is.

Állandó szén-dioxid tartalom esetén a 250 l/h gázáram esetén az oldószer koncentrációtól függetlenül nő az áttörési és telítődési idő a nagyobb kén-hidrogén koncentráció mellett. 150 l/h térfogatáram, 1 w/w% NaOH használatakor azt tapasztaljuk, hogy gáz áttörési ideje csökken, míg a telítődési ideje nő a kén-hidrogén koncentráció növelésével. A 6 w/w% NaOH-nál ez a hatás nem mutatkozik.

4.4. CO₂ hatása a kén-hidrogén mentesítésére

A CO₂ hatását úgy vizsgáltam, hogy állandó kén-hidrogén tartalmat (140 ppmv) és állandó gáz térfogatáramot biztosítottam a kísérletekhez.

Az alkáli lúgos abszorpció során H₂S és CO₂ között létrejövő kompetíció a következő ábrákon egyértelműen láthatóvá válik.



25. ábra: Állandó 140 ppmv H₂S tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítések különböző CO₂ koncentrációkkal, 1 w/w% NaOH oldószerrel vizsgálva állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

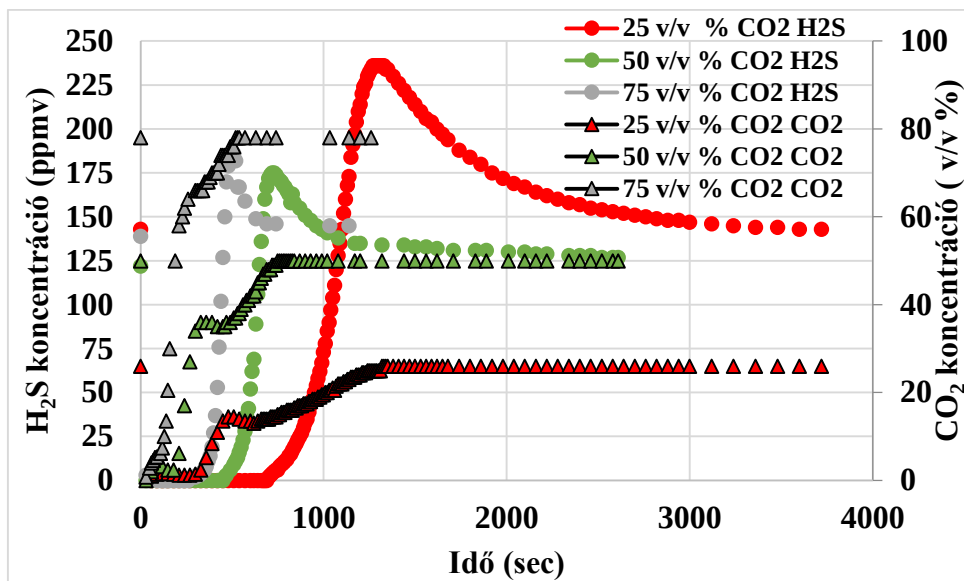
1 w/w%-os oldószer koncentrációt alkalmazva a vártak szerint a legkevesebb CO₂-ot tartalmazó modell gáz volt a leghatékonyabb kén-hidrogén mentesítés szempontjából, mivel az áttörési és telítődési idő ebben az esetben volt a legnagyobb.

A 23. ábrán látható, hogy a 75 v/v% CO₂ tartalmú CO₂ görbe állandósul legkorábban a kiindulási koncentrációján, míg legkésőbb a 25 v/v% -os.

23. táblázat: 140 ppmv H₂S tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítések különböző CO₂ koncentrációkkal, 1 w/w% NaOH oldószerrel vizsgálva állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

Gázösszetétel	Áttörési idő (sec)	Telítődési idő (sec)
75 v/v% CO ₂	0	205
50 v/v% CO ₂	260	305
25 v/v% CO ₂	400	490

A 23. táblázatban látható, hogy minél kisebb a CO₂ koncentráció, annál nagyobb volt az áttörési idő. 75 v/v% CO₂ mellett nem sikerült 0 ppmv H₂S koncentrációt mérni az általam használt berendezéssel, viszont az értékek 150 másodperctől kezdtek jelentősen megnőni.



26. ábra: Állandó 140 ppmv H₂S tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítések különböző CO₂ koncentrációkkal, 3 w/w% NaOH oldószerrel vizsgálva állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

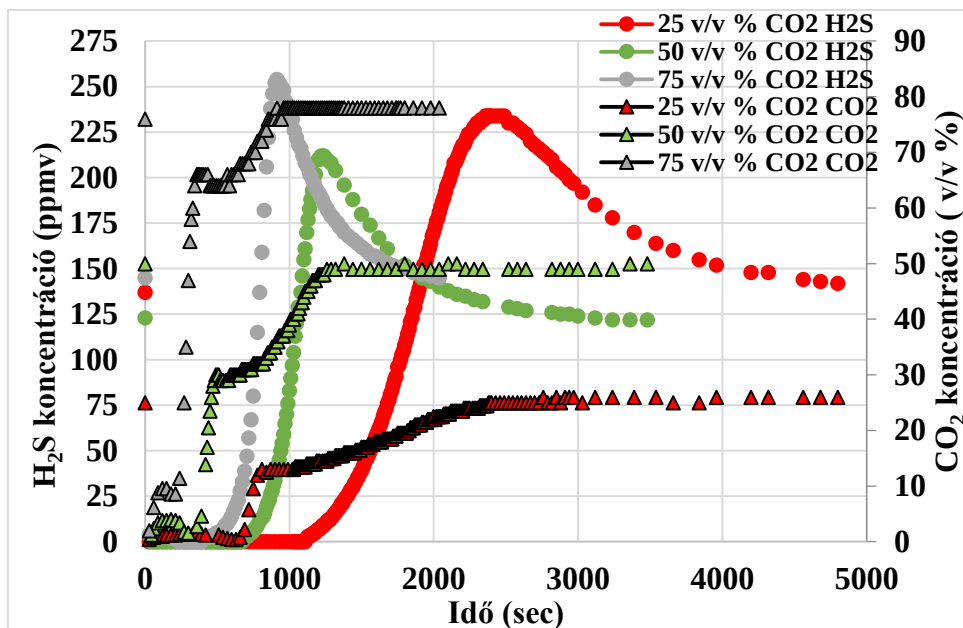
A 26. ábrán a 3 w/w% NaOH oldattal végzett kísérletek eredményei láthatóak. Az előzőekben elmondottak tapasztalhatók, a görbék lefutása azonos, csak időbeli eltolódás látható.

24. táblázat: Állandó 140 ppmv H₂S tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítések különböző CO₂ koncentrációkkal, 3w/w% NaOH oldószerrel vizsgálva állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

Gázösszetétel	Áttörési idő (sec)	Telítődési idő (sec)
75 v/v% CO ₂	300	455
50 v/v% CO ₂	460	650
25 v/v% CO ₂	700	1095

Az 1 w/w% NaOH esethez képest közel kétszer annyi ideig mértem minden esetben 0 ppmv H₂S koncentrációt.

Ebben az esetben a 75 v/v% CO₂ tartalmú gázban is mértem effektust, mely abból fakad, hogy háromszor annyi Na⁺ van az oldatban a kén-hidrogén megkötésére, mint az előző esetben.



27. ábra: Állandó 140 ppmv H₂S tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítések különböző CO₂ koncentrációkkal, 6 w/w% NaOH oldószerrel vizsgálva állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

A 27. ábrán az előzőhöz hasonlóan továbbra is az figyelhető meg, hogy minél nagyobb a szén-dioxid tartalom, annál kisebbek az áttörési és telítődési idők.

25. táblázat: Állandó 140 ppmv H₂S tartalmú gáz kén-hidrogén mentesítések különböző CO₂ koncentrációkkal, 6 w/w% NaOH oldószerrel vizsgálva állandó 150 l/h gáz térfogatáram mellett

Gázösszetétel	Áttörési idő (sec)	Telítődési idő (sec)
75 v/v% CO ₂	405	800
50 v/v% CO ₂	680	1050
25 v/v% CO ₂	1120	1905

A szén-dioxid negatív hatása a kén-hidrogén mentesítésre mind három ábrán jól látható. Minél több CO₂-t tartalmaz a gáz, annál rövidebb ideig képes az adott oldószer elnyelni a kén-hidrogént 100 % hatékonysággal (0 ppmv a kijövő gázáramban).

Az áttörési és telítődési időkre érvényes, hogy az oldószer koncentráció növelésével nőnek.

4.5. Kén-hidrogén mentesítés hatásfokának számítása

Az előzőekben bemutatott mérések mindegyikére végeztem számításokat a hatásfok kiderítésének céljából.

A 3.3.1. alfejezetben bemutatott gáz térfogatáramra vonatkozó kalibrációs értékeket a számítások során figyelembe vettem.

A számolás menetének bemutatását a 140 ppmv H₂S, 75 v/v% CO₂ tartalmú gáz vizsgálatára (150 l/h = 132 l/h, 1 w/w% NaOH) végeztem.

Minden esetben viszonyítási alapnak azt a kén-hidrogén koncentráció vettem, ami a kilépő gázáramban állandósult. Számításaim során, azt az időpontot vettem a folyamat végének, mikor a kilépő gázáramban nagyobb koncentrációt mértem, mint a kezdeti koncentráció. Erre az időtartamra számoltam H₂S elnyelést literben illetve a teljes bevezetett kén-hidrogén gázt (liter) is erre az időtartamra számoltam.

Ezen kikötések alapján tekintsük meg a 140 ppmv H₂S, 75 v/v% CO₂ tartalmú gáz (150 l/h = 132 l/h, 1 w/w% NaOH) vizsgálata során kapott adathalmazt.

26. táblázat: A 140 ppmv H₂S, 75 v/v% CO₂ tartalmú gáz (150 l/h = 132 l/h, 1 w/w% NaOH) vizsgálata során kapott adathalmaz

Idő (sec)	H₂S (ppmv)
0	0
30	6
60	4
90	3
120	3
150	5
180	20
180	74
200	135

Az elnyelt kén-hidrogén ppmv koncentrációját (27. táblázat) megkapjuk, ha a bázis, 132 ppmv, koncentrációból kivonjuk a fent látható értékeket.

27. táblázat: Elnyelt H₂S értéke ppmv mértékegységben

Idő (sec)	H₂S (ppmv)	Elnyelt H₂S (ppmv)
0	0	132-0=132
30	6	132-6=126
60	4	132-4=128
90	3	132-3=129
120	3	132-3=129
150	5	132-5=127
180	20	132-20=112
180	74	132-74=58
200	135	132-135=-3

Ahhoz, hogy megkapjuk, hogy hány liter kén-hidrogént nyelt el számolnunk kell a térfogatárammal és az idő intervallumokkal.

Az első 30 másodpercben elnyelt H₂S literben:

30. egyenlet

$$\left(\frac{30s - 0s}{3600s}\right) * 132 \text{ l/h} * 132 * 10^{-6} \text{ ppm H}_2\text{S} = 0,0001452 \text{ l H}_2\text{S}$$

A második 30 másodpercben elnyelt H₂S literben:

31. egyenlet

$$\left(\frac{60s - 30s}{3600s}\right) * 132 \text{ l/h} * 126 * 10^{-6} \text{ ppm H}_2\text{S} = 0,0001386 \text{ l H}_2\text{S}$$

A fenti példák alapján minden időintervallumra ki tudjuk számítani az elnyelt H₂S-t literben (28. táblázat), melynek összege: 0,000910433 liter H₂S.

28. táblázat: Elnyelt H₂S értéke liter mértékegységben

Idő (sec)	H ₂ S (ppmv)	Elnyelt H ₂ S (ppmv)	Elnyelt H ₂ S (liter)
0	0	132-0=132	0,0001452
30	6	132-6=126	0,0001386
60	4	132-4=128	0,0001408
90	3	132-3=129	0,0001419
120	3	132-3=129	0,0001419
150	5	132-5=127	0,0001397
180	20	132-20=112	4,10667E-05
180	74	132-74=58	2,12667E-05
200	135	132-135=-3	0,000022
összesen (H₂S₀):			0,000910433

A hatásfok számítására szükségünk van az adott időtartam (200 sec) alatt bevezetett H₂S mennyiségére literben. Az összefüggés kiszámolásához használnunk kell az alkalmazott gáz térfogatáramát (132 l/h) és a bázis H₂S koncentrációt (132 ppmv).

32. egyenlet

$$H_2S_{bev} = \left(\frac{200s}{3600}\right) * 132 \text{ l/h} * 132 \text{ ppmv} = 0,000968 \text{ liter}$$

A hatásfokot az elnyelt összes és a bevezetett kén-hidrogén ismeretében könnyen megkapjuk.

33. egyenlet

$$\eta = \frac{H_2S_0}{H_2S_{bev}} * 100 = \frac{0,000910433 \text{ liter}}{0,000968 \text{ liter}} * 100 = 94,1 \%$$

A 29. táblázat az összes általam végzett mérés hatásfokát tartalmazza.

29. táblázat: A H₂S elnyelés hatásfoka gázösszetétel, oldószer koncentráció és gáz térfogatáram függvényében

Modellgáz összetétel	Gáz térfogatáram	Oldószer koncentráció				
		0,5 w/w%	1 w/w%	1,5 w/w%	3 w/w%	6 w/w%
50 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂	100 l/h = 88 l/h	17 %				
	150 l/h =132 l/h			30,4 %		
200 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂	150 l/h =141 l/h		88,0 %		84,4 %	82,1 %
	250 l/h =234 l/h		89,0 %			80,7 %
140 ppmv H ₂ S 25 v/v% CO ₂	150 l/h =141 l/h		82,1 %		82,5 %	83,2 %
	250 l/h =234 l/h		75,8 %			80,0 %
120 ppmv H ₂ S 50 v/v% CO ₂	150 l/h=137 l/h		74,6 %		86,9 %	84,9 %
	250 l/h=226 l/h		79,%		77,5 %	81,1 %
140 ppmv H ₂ S 75 v/v% CO ₂	150 l/h=132 l/h	9,8 %	94,1 %	79,9 %	85,8 %	85,5 %
	250l/h=218 l/h					86,9 %

A 29. táblázat alapján látható, hogy az általam végzett kísérletek három vizsgálatot leszámítva 70 % fölötti H₂S-nyelést sikerült elérni.

Az első gázösszetételt tekintve (50 ppmv H₂S, 75 v/v% CO₂) 0,5 w/w%-os oldószer használata során jelentéktelen (17 %) az elnyelés. Ez elsősorban az alkalmazott oldószer alacsony koncentrációjából fakad, mivel ugyanezt az oldószert alkalmazva a 140 ppmv H₂S 75 v/v% CO₂ (150 l/h) gáz vizsgálatánál is alacsony hatásfokot értem el (9,8 %). A 13. és 15. ábra szemlélteti, hogy nem volt mérhető effektus, melyet a kis hatásfok is alátámaszt. A 15. ábrán látható, hogy a gázt 1,5 w/w%-os oldószerrel vizsgálva láthatunk effektust. Ennek megfelelően a hatásfok is nagyobb (30,4 %). Ebben a berendezés struktúrában nem érdemes ilyen kis abszorbens koncentrációt alkalmazni.

A **220 ppmv H₂S és 25 v/v% CO₂** tartalmú gázt tekintve nagy hatásfokot értem el. Ha azokat az eredményeket nézzük, melyek állandó 150 l/h (141 l/h) gáz térfogatáramnál kaptam, akkor a legnagyobb hatásfokot (88,0 %) az 1 w/w%-os oldószerrel értem el. A különböző oldószer koncentrációk alkalmazásával 2%-os eltérés tapasztalható. Az oldószer koncentrációjának a növelésével a hatásfok kis mértékben csökken.

250 l/h (234 l/h) térfogatáram alkalmazásánál szintén az 1 w/w%-os NaOH hatásfoka volt a nagyobb, azonban az abszorbens koncentrációjának növelésével nagyobb hatásfokcsökkentést tapasztaltam, mint 150 l/h-nál. hasonló ugyan ilyen tendenciát figyeltem.

Az oldószer koncentrációt állandónak tekintve és a térfogatáramot változtatva az 1 w/w% NaOH esetén 150 l/h (141 l/h) alkalmazásánál kisebb a hatásfok, mint 250 l/h esetén, bár az eltérés összesen 1 %. 6 w/w%-os NaOH oldószerrel tekintve az alacsonyabb gázáram hatékonyabbnak bizonyult (82 %).

Ennél a gázösszetételnél azt tapasztaltam, hogy érdekesebb kis koncentrációjú abszorbenst használni, alacsonyabb gáz térfogatárammal.

140 ppmv H₂S, 25 v/v% CO₂ tartalmú gáz mind három oldószer koncentráció esetében a kisebb 141 l/h –s térfogatáram volt a hatékonyabb. Ebben az esetben azt tapasztaltam, hogy a nagyobb abszorbens koncentrációval nagyobb hatásfokot lehet elérni, bár különbség itt is jelentéktelen (1 % körüli).

Nagyobb térfogatáram alkalmazása során jelentősebb a hatásfok különbség. Továbbra is a koncentráltabb oldószer a nagyobb hatásfokú (80,0 %).

120 ppmv H₂S 50 v/v% CO₂gázvizsgálata során 137 l/h (150 l/h) gázáram esetén a 3 w/w%-os NaOH oldatra kaptam a legnagyobb hatékonyságot (86,9 %).

250 l/h (226 l/h) gázáramot használva legnagyobb hatásfokot továbbra is a 6 w/w%-os NaOH esetén értem el (81,1).

140 ppmv H₂S 75 v/v% CO₂ összetételű gázt tekintve az 1 w/w%-os NaOH-ra kiemelkedően nagy hatásfokot kaptam, 94,1 %. Koncentráltabb oldószer alkalmazása során a hatásfok jóval (10-11 %), az 1 w/w%-os alatt marad.

Nagyobb gáz térfogatáram alkalmazása során a 6 w/w%-os NaOH esetén jobb hatásfokot kaptam.

A hatásfokok vizsgálatát a különböző CO₂ tartalom felől közelítjük meg, akkor az tapasztalható, hogy 150 l/h (141 l/h) esetén nagy CO₂ tartalom mellett (75 v/v%) a kis

koncentrációjú (1 w/w%) abszorbenssel kaptam a legnagyobb hatásfokot, 94,1 %. 25 v/v% CO₂ mellett a legnagyobb koncentrációjú (6 w/w%) oldattal kaptam a legjobb hatásfokot, 83,2 %. 50 v/v%-os CO₂ tartalmú gáz esetén a 3 w/w%-os NaOH-val kaptam a jobb tisztítási hatásfokot.

Elmondható, hogy minél nagyobb a CO₂ koncentráció (állandó H₂S tartalom mellett), annál kisebb koncentrációjú oldószerrel lehet elérni a legjobb hatásfokot az általam használt berendezésben.

Állandó szén-dioxid tartalom (25 v/v%) mellett változtatott kén-hidrogén (140, 200 ppmv) koncentráció esetén a hatásfokok 80-90 % közé esnek. Ez gyakorlati szempontból azért fontos, mert változó kén-hidrogén tartalmú gázokat is nagy hatékonysággal lehet kén-hidrogén mentesíteni lúgos abszorpcióval.

5. Összefoglalás

Dolgozatomban $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-N}_2$ összetételű modell gáz tisztítását vizsgáltam, lúgos karakterű oldószerben, több paraméter függvényében.

A laboratóriumi mérések során megvizsgáltam az oldószer koncentrációjának, a gáz térfogatáramának és a gáz CO_2 tartalmának változtatásának a hatásait a gáz kén-hidrogén mentesítésére.

Eredményeim alapján elmondható, hogy az alkalmazott oldószer koncentráció növelésével az áttörési és telítési idők minden esetben nőttek. A gáz térfogatáram növelésével csökkennek ezek az idők.

A különböző szén-dioxid összetételű gázok vizsgálata esetén a CO_2 tartalom növelésével az áttörési és telítés idők csökkennek. Minél nagyobb a CO_2 koncentráció, annál kisebb az áttörési idő. Ezen kísérletekkel bebizonyosodott a kén-hidrogén és szén-dioxid közötti kompetíció. A H_2S megkötődésének tudunk kedvezni, ha nagy CO_2 tartalmú gázt kis koncentrációjú abszorbensben nyeljük el. A H_2S abszorpciónak kedvez továbbá, ha kis kontakt időt biztosítunk, mellyel a kinetikai folyamatokat, így a H_2S megkötődést támogatjuk. A kén-hidrogén mentesítés hatásfokát javítja, ha megfelelő konstrukciójú berendezést alkalmazunk, ezért a jövőben tervezem egy olyan berendezés kialakítása, mely alkalmas nagyobb térfogatok befogadására valamint oldószer folyamatos pótlására.

Elmondható, hogy laboratóriumi munkám során 70-90 % - os hatásfokot értem el, ehhez azonban sztöchiometriailag szükséges nátronlúghoz képest jelentősen több nátronlúgot használtam fel. Méréseim alapján bebizonyosodott, hogy változó kén-hidrogén koncentrációjú gázok is nagy hatásfokkal tisztíthatók (80 %) alkáli lúgos abszorpcióval. Céлом kisebb lúgkoncentrációk esetén is a lehető legjobb hatásfok elérése és a kompetitív kemisorpció visszaszorítása. Ehhez egy speciális kialakítású, kis tartózkodási idejű berendezésben tervezek méréseket végezni.

A jövőben céлом nagyobb koncentrációjú H_2S -t tartalmazó gáz vizsgálata valamint az abszorpció során lejátszódó folyamatok nyomon követése pH és vezetőképesség méréssel. Tervezem olyan gázkeverékek vizsgálatát, melyek azonosak a magyarországi földgázok és a biogázok összetételével.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék nyilvánítani témavezetőmnek, Rippelné Dr. Pethő Dórának, aki szakmai útmutatásával irányította munkámat és szabadidejét nem kímélve segítette a dolgozatom megírását.

Köszönettel tartozom Molnár Éva, doktorandusz hallgatónak, aki segítette laboratóriumi munkámat.

Továbbá hálás vagyok Bocsi Róbert tanársegédnek, aki szakmai tapasztalatával irányította a laboratóriumi vizsgálatokat.

A „Hátrányos Helyzetű Gyerekek Oktatásáért” Alapítvány és a Sumitomo Chemical Co., Ltd. szociális-tanulmányi ösztöndíja nélkül ez a munka nem valósult volna meg.

7. Irodalomjegyzék

- 1.K. BALOGH,Szedimentológia III. , Akadémia Kiadó, (1992), ISBN: 963-05-6100
2. <http://www.mol.hu>.
3. R. KURDI. Hulladékgazdálkodás: Biológiai hulladékkezelési módszerek, Oktatási segédanyag Környezetmérnöki B.Sc. hallgatók részére, Pannon Egyetem, (2012)
4. T. AL SEADI, D. RUTZ, H. PRASSL, M. KÖTTNER, T. FINSTERWALDER,S. VOLK, R. JANSSEN, Biogas Handbook, University of Southern Denmark Esbjerg , (2008), ISBN 978-87-992962-0-0.
5. Y. WU, J. J. CARROLL, W. ZHU, Sour gas and related technologies, Scrivener Publishing LLC., (2012), ISBN: 978-0-470-94814-9
6. D. DARKHAN, Production and processing of sour crude and natural gas-challenges due to increasing stringent regulations, Norwegian University of Science and Technology Trondheim, Norway :, (2013)
7. VIDÉKFEJLESZTÉSI MINISZTERIUM. 4/2011. (I.14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről. (2011)
8. Á. BÁNHEGYINÉ –TÓTH, Savas gázok által okozott korrozio biztonsági problémái. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem :, (2005), http://www.omikk.bme.hu/collections/mgi_fulltext/munkavedelem/2006/04/0403.pdf
9. A. DE ANGLAIS, Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans, Applied Catalysis B: Environmental .,114-114 (2012),37-42
10. A.L. KOHL, R.B. NIELSEN, Gas purification, Gulf Publising Company, (1997), ISBN: 0-88415-220-0.
11. H. BAEHR, K. BRAUS, Recovery of hydrogen sulphide from gases, United States Patent Office, (1937).
12. R.ÁLVAREZ-CRUZ, B.E. SÁNCHEZ-FLORES, J.TORRES-GONZÁLEZ, R. ANTANO-LÓPEZ, F.CASTANEDA, Insights in the development of a new method to treat H₂S and CO₂ from sour gas by alkali, Fuel, 100, (2012),173-176
13. E. ÜRESIN,H. IBRAHIM SARAC,A. SARIOGLAN, S. AY, An experimental study for H₂S and CO₂ removal via caustic scrubbing system., Process Safety and Environmental : (2014)
14. Á.VÁGÓ, D. RIPPEL-PETHŐ, G.HORVÁTH, I.TÓTH,K.OLÁH, Removal of hydrogen sulphide from natural gas, a motor vehicle fuel, Hungarian Journal of Inustrial Chemistry, 39(2), (2011), 283-287
15. H. TER MAAT,J.A. HOGENDOOR,G.F VERSTEEG, The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions., Separation and Purification Technology, 43, (2005),183-197
16. M. TAGLIABUE, G. BELLUSSI,P. BROCCIA,A. CARATI, R. MILLINI, P. POLLESEL, C. RIZZO, High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica-aluminas, Chemical Engenieering Journal,210, (2012), 398-403
17. D. MONTES, E. TOCUYO, E. GONZÁLEZ, D. RODRÍGUEZ, R. SOLANO, R. ATENCIO, M. A. RAMOS, A. MORONTA, Reactive H₂S chemisorption onmesoporous silica

molecular sieve-supported CuO or ZnO. Microporous and Mesoporous Materials, 168, (2013),111-120

18. MOKHATAB, W.A.P.J.G.S. SAEID. Handbook of natural gas transmission and processing, Gulf Professional Publishing, (2006), ISBN: 978-0-7506-7776-9

19. M. TÖRŐ, Á. VÁGÓ, K. BÉLAFINÉ-BAKÓ, Application assessment of membrane-based gas separation technology, MOL Group, (2011), 50-57

20. TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN , Biogázból biometán-technológiai áttekintés, (2012)http://www.fedarene.org/wpcontent/uploads/2013/09/BMR_D.3.1.1_BiogasUpgrading_TechReview_HU.pdf

21. N. RAKMAK, W. WIYARATN, J. CHUNGSIRIPORN, Removal of H₂S from biogas by iron (Fe³⁺) doped MgO on ceramic honeycomb catalyst using double packed columns system, Engineering Journal, 14 (2010), ISSN 0125-8281

22. M.S. HIRIKAWA, F. ROSSI, M.L. GIMENES, C.M.M. COSTA, M.G.S. DA SILVA, Chemical absorption of H₂S for biogas purification, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 21 (3), 2004, 415-422