



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Sampsa Korpilo

# Rikinpoistopesuri koksaamokaasulle

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

12.2.2019

Tekijä Otsikko	Sampsa Korpilo Rikinpoistopesuri koksaamokaasulle
Sivumäärä Aika	32 sivua + 4 liitettä 12.2.2019
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	kemiantekniikka
Ohjaajat	Johtava tutkija Pekka Simell, VTT Tutkija Noora Kaisalo, VTT Lehtori Timo Seuranen
<p>Insinööriyön toimeksiantajana oli Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy, jonka palveluiden on tarkoitus parantaa asiakasyrityksien kilpailukykyä, edistää uusien liiketoimintojen luomista sekä parantaa ja nopeuttaa tutkimus- ja kehitystoimintaa. Insinööriyö tehtiin osana VTT:n iBEX SteelChem -projektia, jonka tarkoituksena on tutkia uusia puhdistusmenetelmiä terästeollisuuden koksaamokaasulle.</p> <p>Tämän insinööriyön tarkoituksena oli vertailla eri kaasunpesureja lietemäisille aineille ja löytää kirjallisuudesta niiden mitoittamiseen tarvittavat tiedot. Kokeellisessa osassa insinööriyötä tutkittiin rautaoksidin ominaisuuksia sekä rikinpidätyskapasiteettia varioimalla olosuhteita, kuten kaasun tilavuusvirtausta, viipymäaika, pH:ta sekä rikkipitoisuutta. Puhdistettua koksaamokaasua pystyttäisiin käyttämään kemikaalien raaka-aineena synteetikaasun muodossa.</p> <p>Rikinpoisto rautaoksidia sisältävällä vesiliuoksella perustuu kemisorptioon, jossa rikkiyhdisteet reagoivat raudan pinnalla aiheuttaen kemiallisen reaktion. Rikinpidätyskokeiden perusteella rautaoksidin käyttö rikinpoistossa osoittautui toimivaksi, mutta vaatii pitkän viipymääjan. Koeajojen välissä vaihtui adsorbentti uuteen erään, mikä vaikutti osien koeajojen tuloksien luotettavuuteen.</p> <p>Rikin konversioon vaikutti eniten kaasun viipymäaika, jota kasvattamalla päästiin jopa 100 %:n konversioon ensimmäisen tunnin aikana koeajossa. Vaikka rikin konversio oli hyvällä tasolla, teoreettisesta adsorptiomaksimista saavutettiin vain noin 0,6–1,4 %.</p>	
Avainsanat	kaasupesuri, koksaamokaasu, rautaoksidi, rikinpoisto

Author Title	Sampsa Korpilo Gas scrubber for coke oven gas desulfurisation
Number of Pages Date	32 pages + 4 appendices 12 February 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Bio- and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Pekka Simell, Principal Scientist, VTT Noora Kaisalo, Research Scientist, VTT Timo Seuranen, Senior Lecturer
<p>This thesis was commissioned by VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, whose services are intended to aid the competitiveness of customer companies, encourage the creation of new businesses and improve and accelerate research and development. The thesis was carried out as part of VTT's iBEX SteelChem project, which aims to study various gas scrubbing methods for coke oven gas.</p> <p>The purpose of this thesis was to compare the different gas scrubbers for a slurry and find the information needed for dimensioning a gas scrubber. In the experimental part of this thesis, the properties of iron oxide and sulfur retention capacity were studied by varying conditions such as gas volume flow, residence time, pH and sulfur content. Purified coke oven gas could be used as a raw material for chemicals in the form of synthesis gas.</p> <p>Sulfur removal with an aqueous solution containing iron oxide is based on chemisorption, in which the sulfur compounds react on the surface of iron, causing a chemical reaction. On the basis of the sulfur retention tests, the use of iron oxide in desulfurization proved to be functional but requires a long retention time. Between the experiments, the adsorbent was changed to a new batch that affected the reliability of the test run results.</p> <p>The most important factor influencing the conversion of sulfur was the residence time of the gas. By increasing the residence time, 100 % conversion was achieved during the first hour of the test run. Although the conversion of sulfur reached a high level, only about 0,6 – 1,4 % of the theoretical maximum adsorption was achieved.</p>	
Keywords	gas scrubber, coke oven gas, iron oxide, sulfur removal

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Koksin valmistus	2
2.1	Koksaamokaasu	2
2.2	Koksaamokaasun käsittely	4
2.2.1	Pääjäähdytin	5
2.2.2	Kaasunpuhallin	5
2.2.3	Tervan sähkösuodatin	5
2.2.4	Ammoniakin erotus	6
2.2.5	Loppujäähdytin	7
2.2.6	BTX:n erotus koksaamokaasusta	7
2.3	Koksaamokaasun rikinpoistoprosessit	8
2.3.1	Claus-prosessi	9
2.3.2	Adsorptio rautaoksidilla	9
3	Absorptio ja adsorptio	11
3.1	Kaasun absorptio	11
3.2	Kaasun adsorptio	12
3.3	Kaasunpesurit	13
3.3.1	Pohjapesuri	13
3.3.2	Täytekappalepesuri	14
3.3.3	Suihkutorni	14
3.3.4	Venturipesuri	15
3.3.5	Rotating packed-bed	15
4	Kokeellinen osuus	17
4.1	Syöttökaasu	17
4.2	Adsorbentti	17
4.3	Koelaitteisto	18
5	Analyysimenetelmät	20

5.1	Rikkivedyn mittaus	21
5.2	FTIR-spektrometri	22
5.3	Kaasuanalysaattori	22
6	Tulosten tarkastelujen perusteet	22
7	Koeajot	24
7.1	Koeajojen suoritus	24
7.2	Koeajojen tulokset	24
7.2.1	Viipymääajan vaikutus	24
7.2.2	Tilavuusvirran vaikutus	26
7.2.3	pH:n vaikutus	28
7.2.4	Adsorptiotehokkuus	29
8	Yhteenveto	30
	Lähteet	31
	Liitteet	
	Liite 1. Jarosiitin massan vaikutus rikkivedyn konversioon kaasunvirtauksilla 0,5 l/min, 1 l/min ja 1,5 l/min	
	Liite 2. Koematriisi	
	Liite 3. Märkähapetusprosesseja	
	Liite 4. Absorptio- ja strippausprosesseja	

## Lyhenteet

BTX	Bentseenin, toluenin ja ksyleenin seos.
COG	Coke Oven Gas. Koksamokaasu.
PPM	Parts per million. Suhdeyksikkö, joka ilmaisee miljoonasosan mitä jokin on jostakin.
RPB	Rotating packed bed. Kaasun ja nesteen väliseen aineensiirtoon käytettävä laite, joka perustuu keskipakoisvoimaan.

## 1 Johdanto

Tämän insinööriyön toimeksiantajana oli Teknologian Tutkimuskeskus VTT. Insinööriyön tarkoituksena oli tehdä kirjallinen selvitys koksaaamokaasun rikinpoistoon soveltuvasta kaasunpesurista sekä kokeellisesti tutkia laboratoriomittakaavassa rikkivedyn erottamista koksaaamokaasusta rautapitoisen kuonan avulla. Insinööriyö tehtiin osana VTT:n iBEX SteelChem -projektia, jonka tarkoituksena on tutkia mahdollisuuksia puhdistaa terästeollisuuden sivutuotekaasuja esimerkiksi synteetisikaasuksi.

Teollisuus on merkittävä energiankuluttaja, vuonna 2015 noin 32 % tuotetusta energiasta meni teollisuuden käyttöön. Suurin osa teollisuuden energiankulutuksesta aiheutuu rauta- ja terästeollisuudesta, kemian- ja petrokemianteollisuudesta sekä epämetallisten mineraalien valmistuksesta. Rauta- ja terästeollisuuden osuus teollisuuden energiankulutuksesta on noin 18 %. [1.]

Teollisuuden suuren energiankulutuksen takia vuonna 2007 rauta- ja terästeollisuudesta aiheutuvat hiilidioksidipäästöt olivat 30 % teollisuuden päästöistä ja 8 % maailman hiilidioksidipäästöistä. Korkean energiankulutuksen ja potentiaalisten energiansäästötekniikoiden vuoksi on käynnistetty uusia tutkimuksia rauta- ja terästeollisuuden sivutuotekaasujen puhdistamiseksi. [2, s. 5–8.]

Rauta- ja terästeollisuuden sivutuotekaasuille tutkitaan eri käyttökohteita, jotta ne voitaisiin hyödyntää mahdollisimman energiatehokkaiksi tuotteiksi. Koksaaamoista syntyvä koksaaamokaasu on erinomainen energiasisällöltään, mutta sisältää haitallisia epäpuhauksia, muun muassa rikkivetyä ja ammoniakkaa. [3, s. 289.] Rikkivety on yhdisteenä haastava, sillä se on katalyyttimyrkky, eli deaktivoi katalyyttejä, myrkyllinen ja aiheuttaa korroosiota putkistoissa, kompressoreissa sekä kaasusäiliöissä [4, s. 175].

## 2 Koksen valmistus

Koksia, eli kuivatislattua hiiltä, valmistetaan kivihiilestä koksamoissa 900–1200 °C:n lämpötilassa ilmatiiviissä uunissa. Koksausprosessi kestää 14–20 tuntia, jonka aikana kivihiilessä olevat haihtuvat aineet tislautuvat. Koksen valmistuksessa käytetään noin 1,25–1,65 tonnia kivihiiltä tuotettua koksitonnia kohden, jota käytetään masuunissa polttoaineena sekä pelkistimenä rautamalmille. Koksausprosessin sivutuotteena syntyy koksamokaasua. [3, s. 288; 5, s. 30.]

### 2.1 Koksamokaasu

Koksamokaasu on koksenvalmistusprosessissa syntyvä sivutuote, joka syntyy hiilen haihtuvista aineista. Kun valmistetaan tonni koksia, koksamokaasua syntyy noin 300–360 Nm<sup>3</sup>. Koksamokaasulla on suuri lämpöarvo, 19,9 MJ/m<sup>3</sup>, minkä takia sitä voidaan käyttää polttoaineena. Kiinassa vuonna 2007 vain 20 % kaasusta hyödynnettiin polttoaineena ja loput päästettiin ilmakehään, josta aiheutuu energian tuhlaamista sekä ympäristön kuormitusta. Koksamokaasun muuntaminen energiataloudelliseksi tuotteeksi tai arvokkaaksi raaka-aineeksi parantaisi terästeollisuuden energiatehokkuutta. [3, s. 288–289.]

Koksamokaasussa vetyä on yli 50 tilavuusprosenttia ja se voidaan ottaa talteen adsorptiolla tai hyödyntää synteetikaasun valmistuksessa. Synteetikaasua voidaan valmistaa osittaishapetuksella, höyryreformoinnilla tai kuivareformoinnilla. Synteetikaasua voidaan käyttää orgaanisten tuotteiden, kuten metanolin tuottamiseen. [3, s. 289–291.]



Taulukko 1. Tyyppillisen koksamokaasun koostumus tilavuusprosentteina [3, s. 289; 6, s. 150; 7, s. 6240].

Koksamokaasun komponentit	Kemiallinen kaava	til-%
Vety	H <sub>2</sub>	52 - 60
Metaani	CH <sub>4</sub>	23 - 27
Hiilimonoksidi	CO	5 - 8
Hiilidioksidi	CO <sub>2</sub>	1,2 - 2,5
Typpi	N <sub>2</sub>	2,8 - 4,8
Hiilivedyt	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	1 - 1,5
Happi	O <sub>2</sub>	0,1 - 1
Rikkivety	H <sub>2</sub> S	3200 (ppm)

Koksamokaasu on monimutkainen seos palavia ja palamattomia kaasuja, joiden pitoisuudet riippuvat koksatun hiilen koostumuksesta. Taulukon 1 lisäksi koksamokaasu sisältää pieniä määriä muita komponentteja, jotka on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Koksamokaasussa esiintyviä muita komponentteja [8, s. 223].

Ammoniakkia	NH <sub>3</sub>
Vetysyanidia	HCN
Ammoniumkloridia	NH <sub>4</sub> CL
Bentseeniä, tolueenia, ksyleeniä, naftaleenia sekä muita aromaattisia yhdisteitä	-
Tervan komponentteja	-
Tervan happamia kaasuja, eli fenolisia kaasuja	-
Tervan emäksisiä kaasuja kuten pyridiiniä	-
Hiilisulfidia	CS <sub>2</sub>

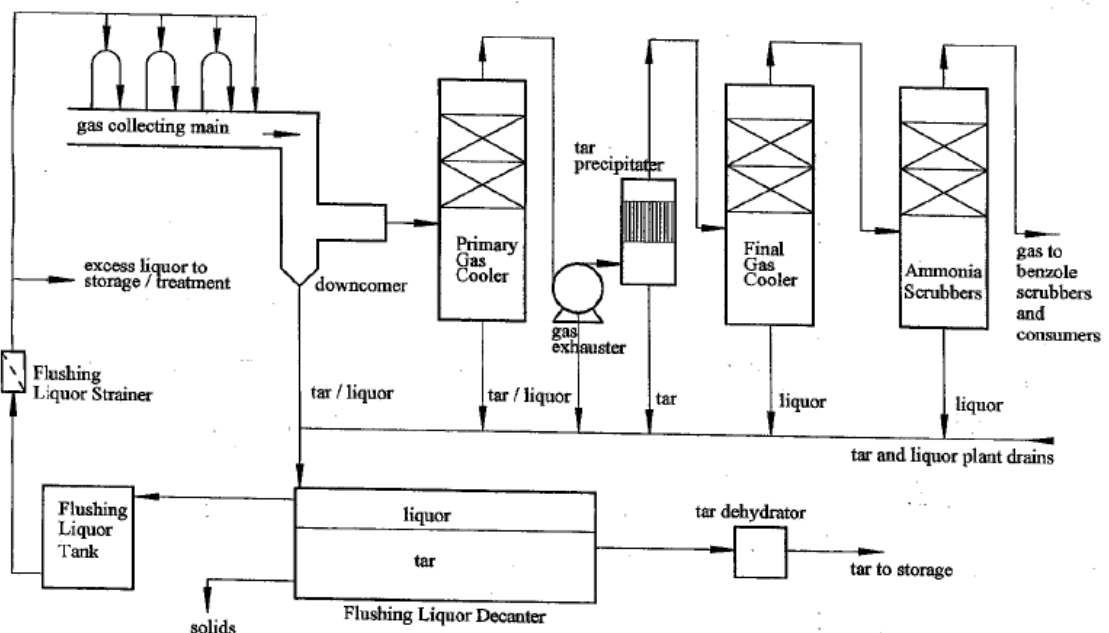
Koksamokaasussa olevat halutut komponentit ovat vety, metaani, hiilimonoksidi sekä parafiinit ja tyydyttymättömät hiilivedyt. Näiden komponenttien lisäksi puhdistetussa koksamokaasussa voi olla pieniä määriä hiilidioksidia ja typpeä, mutta muut komponentit tulisi poistaa mahdollisimman hyvin ja taloudellisesti. [8, s. 223.]

## 2.2 Koksaamokaasun käsittely

Koksaamokaasu käsitellään sivutuotelaitoksessa, jossa koksaamokaasu puhdistetaan sopivaksi jatkojalostukseen tai hyödynnetään energiantuotannossa polttamalla. Koksaamouunista tuleva kaasu jäähdytetään vesiliuoksella, jolloin kaasu saturoituu vedellä ja jäähtyy 80 °C:seen. Tässä vaiheessa noin 70 % kaasun sisältämästä tervasta lauhtuu pois kaasuvirrasta. Saturoitunut kaasu siirtyy tämän jälkeen sivutuotelaitokseen. Kuvassa 1 on esimerkki sivutuotelaitoksen prosessikaaviosta.

Sivutuotelaitoksen tarkoituksena on

- jäähdyttää koksaamokaasu, jolloin vesihöyry ja epäpuhtaudet lauhtuvat
- erottaa tervayhdisteet ja naftaleeni linjojen ja laitteiden likaantumisen estämiseksi
- erottaa ammoniakki linjojen korroosion estämiseksi
- erottaa kevyet öljyt bentseenin, tolueenin ja ksyleenin talteenottoa varten
- erottaa rikkivetyä säännösten mukaisiin pitoisuuksiin. [8, s. 226–230; 9.]



Kuva 1. Esimerkki sivutuotelaitoksesta [8, s. 231].

### 2.2.1 Pääjäähdytin

Pääjäähdytin on ensimmäinen laite koksaamokaasun sivutuotelaitoksessa. Pääjäähdyttimessä kaasu jäädytetään 80 °C:sta 50 °C:seen, jolloin vesihöyry, naftaleeni ja noin 20 % tervan alkuperäisestä määrästä lauhtuvat kaasusta pois. Lauhde otetaan talteen jatkokäsittelyä varten. Vesihöyryn lauhtumisen takia koksaamokaasun tilavuus pienenee merkittävästi. Pääjäähdyttimenä voidaan käyttää joko suihkutornia, jossa jäähdytysvesi suihkutetaan kaasuun jäähdyttimen yläpäästä, tai putkijäähdytintä, jossa jäähdytysvesi kulkee jäähdyttimen putkipuolella. Esimerkiksi Trinecissä, Tšekissä, sijaitsevan sivutuotelaitoksen pääjäähdyttimen kapasiteetti on 30 000 m<sup>3</sup>/h. Kyseinen jäähdytin on putkijäähdytin, jonka pinta-ala on 12,2 m<sup>2</sup>, korkeus 22 m ja lämmönsiirtopinta-ala 3 700 m<sup>2</sup>. [8, s. 232; 9; 10, s. 4.]

### 2.2.2 Kaasunpuhallin

Koksaamokaasu poistetaan koksiuunista kaasunpuhaltimella keskipakoisvoiman avulla. Kaasunpuhaltimen avulla koksaamokaasu saadaan kulkemaan sivutuotelaitoksen läpi ja sen avulla voidaan hallita laitoksen loppupään kaasunpainetta. Useimmissa koksaamoissa kaasunpuhaltimet sijaitsevat pääjäähdyttimen jälkeen, mutta ne voidaan myös sijoittaa sivutuotelaitoksen kaasulinjan loppupuolelle. [8, s. 252; 9.]

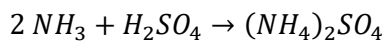
### 2.2.3 Tervan sähkösuodatin

Sähkösuodatin sijoitetaan tavallisesti heti kaasunpuhaltimen jälkeen. Koksaamokaasun jäähtyessä tervahöyry lauhtuu ja 10 % tervan alkuperäisestä määrästä muodostaa aerosoleja, jotka kulkevat kaasuvirran mukana. Tervapartikkelit likaavat puhdistusprosesit, kaasulinjat sekä polttimet, joten sähkösuodatinta käytetään välivaiheena tervapartikkelien poistamiseen. Sähkösuodattimeen saapuvassa kaasussa oleviin tervapartikkeleihin johdetaan varaus korkeajännitteisillä elektrodeilla, minkä jälkeen partikkelit erotetaan sähköstaattisesti. [8, s. 252; 9.]

#### 2.2.4 Ammoniakin erotus

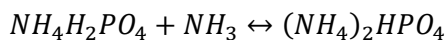
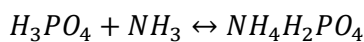
Ammoniakki voidaan poistaa koksaamokaasusta kolmen perusprosessin avulla: ammoniumsulfaatin valmistusprosessilla, Phosam-prosessilla tai vesipesuprosessilla.

Ammoniumsulfaattiprosesseja on monenlaisia, mutta jokaisessa peruseriaatteena on koksaamokaasun pesu rikkihappoliuoksen kanssa. Eri menetelminä voidaan käyttää absorberia, jossa rikkihappo suihkutetaan kaasuun tai kyllästysprosessia, jossa kaasu kuplitetaan rikkihapon läpi. Rikkihappo reagoi ammoniakkin kanssa yhdensuuntaisen reaktioyhtälön



mukaisesti, tuottaen ammoniumsulfaattia. Ammoniumsulfaatti kiteytetään ja kuivatetaan, jonka jälkeen se voidaan myydä lannoitteena. Ammoniumsulfaatin valmistus ei ole taloudellisesti kannattavaa, johtuen prosessille tarvittavan rikkihapon määrästä ja hinnasta. [8, s. 245–247; 9.]

Phosam-prosessissa koksaamokaasun ammoniakista valmistetaan puhdasta, vedetöntä ammoniakkaa. Ammoniakki on huomattavasti ammoniumsulfaattia arvokkaampaa, joten se on taloudellisesti kannattavampi vaihtoehto. Prosessissa ammoniakki absorboidaan liuoksella, joka sisältää fosforihappoa, monoammoniumfosfaattia, diammoniumfosfaattia ja triammoniumfosfaattia reaktioiden



mukaisesti. Yllä mainitut tasapainoreaktiot suosivat ammoniakkaa korkeassa lämpötilassa, joten strippauksessa käytettävän höyryn vähentämiseksi prosessi on korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Ammoniakki ja vesihöyryn seos saadaan talteen ja ab-

sorptioliuos regeneroitua höyrystripperissä 13 baarin paineessa. Ammoniakki ja vesihöyry lauhdutetaan ja fraktioidaan kolonnissa, jossa vedetön ammoniakki saadaan ylätuotteena ja pohjatuote on lähinnä jätevettä. [8, s. 248; 9.]

Vesipesuprosessi on yksinkertaisin ja eniten käytetty prosessi ammoniakin poistoon koksaamokaasusta. Vesipesu tapahtuu pesusäiliössä, joka voi olla suihkutorni tai täytekappaletorni. Täytekappaletornissa täytekappaleena käytetään metallista reikälevyä, jotka kasvattavat kaasun ja nesteen kosketuspinta-alaa sekä vastustavat likaantumista. Ammoniakkipitoinen liuos stripataan vesihöyryllä strippauskolonnissa, jossa ylätuotteena saadaan ammoniakki- ja vesihöyryä ja alatuotteena absorptioliuos, joka jäädytetään ja palautetaan pesusäiliöön. Vesipesu on tehokkaimmillaan kun koksaamokaasun lämpötila on 20–30 °C:n välillä. Vesipesun mukana merkittävä määrä happamia kaasuja absorboituu, joten nykyään strippauskolonnin materiaalina käytetään korroosion kestävää titaania tai ruostumatonta AISI 316L -terästä. Strippauskolonnin välipohjissa käytetään joko kelloja tai venttiilejä. [8, s. 250–253; 9.]

#### 2.2.5 Loppujäähdytin

Loppujäähdyttimen tarkoituksena on poistaa kaasunpuhaltimesta aiheutunut kompressiolämpö. Jäähdytin sijoitetaan yleensä ennen ammoniakin vesipesuprosessia, jotta koksaamokaasu olisi tarpeeksi viileää prosessille. Loppujäähdyttimen tarkoitus on erottaa naftaleenin jäämät. [9.] Esimerkiksi Venäjällä, Svobodassa sijaitsevan loppujäähdyttimen halkaisija on 5 m ja korkeus 28 m sekä sen kapasiteetti 45 000 m<sup>3</sup>/h [10, s. 5].

#### 2.2.6 BTX:n erotus koksaamokaasusta

Bentseeni, tolueeni ja ksyleeni erotetaan koksaamokaasusta, sillä niistä saadaan arvokkaita raaka-aineita. BTX erotetaan koksaamokaasusta pesuöljyn avulla ja ohjataan stripperiin, jossa BTX-yhdisteet kiehutetaan pesuöljystä käyttäen höyryä [8, s. 225; 9]. Stripperissä pesuöljy regeneroidaan käytettäväksi uudelleen. Trinecissä, Tšekissä sijaitsevan BTX-stripperin kapasiteetti regeneroida pesuöljyä on 80 m<sup>3</sup>/h sekä sen halkaisija on 1,4 m ja korkeus 13,2 m. [10, s. 7.]

### 2.3 Koksaamokaasun rikinpoistoprosessit

Koksaamokaasu sisältää enintään 9 g/Nm<sup>3</sup> rikkivetyä, joten se täytyy puhdistaa ennen jatkokäyttöä. Rikkivedyn erottamiseen käytetty prosessi valitaan puhdistetun koksaamokaasun käyttökohteen mukaan. Taulukossa 3 on esitetty koksaamokaasun epäpuhtauksien maksimipitoisuudet eri käyttökohteisiin. [11, s. 2.]

Taulukko 3. Koksaamokaasun epäpuhtauksien rajat eri käyttökohteissa [11, s. 3].

Käyttökohte	NH <sub>3</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> COG)	H <sub>2</sub> S (mg/Nm <sup>3</sup> COG)	HCN (mg/Nm <sup>3</sup> COG)
Koksaamon uunissa polttaminen	< 100 - 200	< 300 - 900	< 500 - 1000
Teollisuuden höyrykattilat	< 10 - 200	< 300 - 500	< 500 - 1000
Kaasumoottorit	< 15	< 300 500	-
Alhaisen tehokkuuden kaasuturbiini	-	< 500	-
Korkean tehokkuuden kaasuturbiini	< 0,3	< 1,2	< 7,0
Korkean lämpötilan polttokennot	< 0,5	< 2,0	< 150
Fischer-Tropsch-synteesi	< 1 ppmV	< 1 ppmV	< 1 ppmV

Rikkivedyn erotusprosessit voidaan jakaa kolmeen ryhmään:

- kuivahapetusprosessit
- märkähapetusprosessit
- absorptio- ja strippausprosessit.

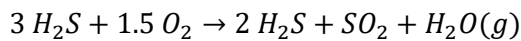
Näiden prosessien sivutuotteena saadaan yleensä alkuainerikkiä tai rikkihappoa. Kuivahapetusprosesseja käytettiin 1800-luvun puolivälistä lähtien, jolloin ne korvasivat kalsiumhydroksidia käyttävät kaasunpesurit. Kuivahapetusprosessit tuottavat huonolaatuisia rikkiä, vaativat suuren maa-alueen sekä niistä aiheutuu suuret operointikustannukset, joten niiden käyttö on korvattu pääasiassa absorptio- ja märkähapetusprosesseilla, niiden regenerointikyvyn takia. [12, s. 732.]

Rikkivedyn erottamiseen käytettyjä märkähapetusprosesseja on esitelty liitteessä 3 sekä absorptio- ja strippausprosesseja liitteessä 4. Märkähapetusprosesseilla on korkea rikinerotuskyky ja niillä voidaan erottaa koksaamokaasun rikkivedystä yli 99,9 %. Absorptio- ja strippausprosessien rikinerotuskyky ei ole yhtä hyvä kuin märkähapetusprosesseilla.

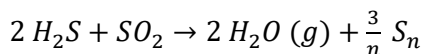
Esimerkiksi kehittyneempien prosessien, kuten ASK- ja Cyclasulf-prosessien, rikinerotuskyky on noin 95 %. [13, s. 262.]

### 2.3.1 Claus-prosessi

Claus-prosessi on ensimmäinen prosessi, jolla rikkivety on otettu talteen alkuaine rikkinä ja joka on edelleen yleisimmin käytetty tekniikka rikin poistamiseksi maakaasusta ja polttolaitoksien virroista [14, s. 410]. Rikkivedyn poisto koksamokaasusta ammoniakkiuoksella on vakiintunut koksivalmistusteollisuudessa, ja sitä pidetään riittävän kehittyneenä erotusprosessina. Prosessiin kuuluu rikkivedyn talteenotto nestemäisellä ammoniakilla, jota seuraa käsittely happamalla kaasulla Claus-prosessissa, josta saadaan alkuainerikkiä. Prosessissa ensin kolmasosa rikkivedystä osittaishapetetaan reaktiolla:



Hapetusreaktion jälkeen rikkivety käy läpi Claus-reaktion:

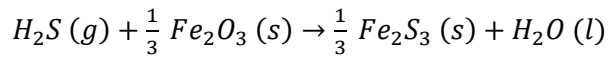


Reaktio tapahtuu 230–250 °C:n lämpötilassa alumiinioksidi katalyytillä. [14, s. 411–415.]

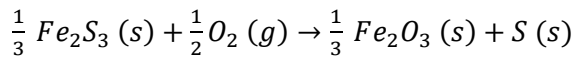
Claus-prosessin huono puoli on se, että happamassa kaasussa oleva ammoniakki voi hapettua muodostaen vettä, typpeä ja typpioksidia, jolloin alkuainerikin konversio heikkenee. Toisena huonona puolena voidaan pitää katalyytin pilaantumista rikkivedyn takia. [3, s. 289.]

### 2.3.2 Adsorptio rautaoksidilla

Eri metallit toimivat heterogeenisena katalyyttina tietyille kaasufaasireaktioille tarjoamalla adsorptiopintaa, johon komponentti voi kiinnittyä kemisorption avulla [15, s. 463]. Rikkivedyn sorptio rautaoksidilla perustuu hapetusreaktioon, jossa rauta ottaa vastaan sulfidi-ionin reaktioyhtälön

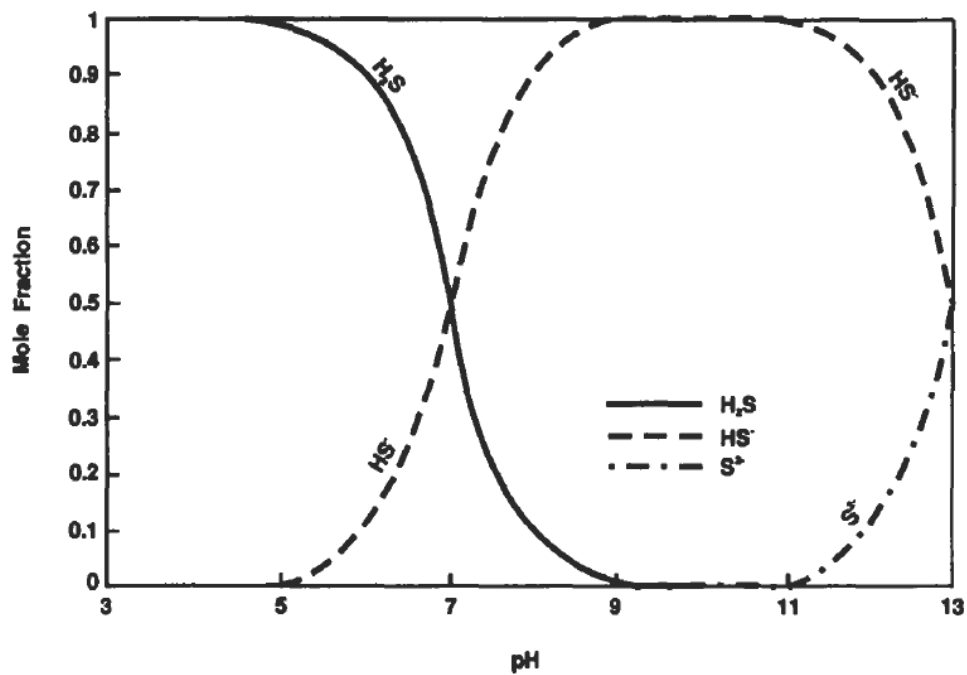


mukaisesti. Rautasulfidi on mahdollista regeneroida, kun se on yhteydessä hapen kanssa reaktioyhtälön



mukaisesti. Useimmiten prosessissa käytetään rautakelaattia, joka liukenee nesteeseen. [16, s. 4745.]

Kuvassa 2 on rikkivedyn jakautuminen vetysulfidiksi 25 celsiusasteessa. Kuvasta voidaan nähdä, että rikkivety alkaa konvertoitua vetysulfidiksi, kun pH on yli 5.



Kuva 2. Rikkivedyn konvertoituminen vetysulfidiksi pH:n funktiona 25 celsiusasteessa [12, s. 774].



### 3 Absorptio ja adsorptio

Absorptio on kaasunpuhdistuksessa käytettävä erotusoperaatio, jossa liukoiset kaasuseoksen komponentit liukenevat nesteeseen. Absorptiota voidaan käyttää käänteisesti, jolloin kyseessä on strippaus eli desorptio. Desorptiossa nestefaasista tai adsorbentin pinnalta siirtyy haihtuvia komponentteja kaasufaasiin. Absorptiossa ja strippauksessa aineensiirron kannalta tärkeää on saada neste- ja kaasufaasille mahdollisimman hyvä kontaktipinta-ala, joten hyvän kontaktin saavuttamiseksi käytetään erikoislaitteita. Tavanomaisesti absorptiossa kaasufaasi ja nestefaasi virtaavat vastavirtaisesti, mutta virtaus voi olla myös myötävirtaista tai ristivirtaista. [17, osa 14 s. 4.]

#### 3.1 Kaasun absorptio

Absorptio voidaan jakaa yleisiin luokituksiin absorboitavan aineen ja absorboivan aineen välillä aiheutuvien vuorovaikutusten takia fysikaaliseen liukenemiseen, reversiibeliin reaktioon sekä irreversiibeliin reaktioon. Fysikaalisessa liukenemisessä absorboitava komponentti liukenee absorboivaan aineeseen enemmän kuin kaasuvirran muut komponentit. Fysikaalinen liukeneminen perustuu kaasun osapaineeseen ja sen liukoisuuden suhteeseen, eikä siinä tapahdu kemiallista reaktiota. [12, s. 6.] Fysikaaliseen liukenemiseen voidaan soveltaa Henryn lakia

$$p_A = Hx_A$$

tai

$$P_A = H'c_A$$

jossa  $H$  on Henryn lain kerroin, joka ilmaistaan kilopascaliala mooliosuutta kohden ja  $H'$  on Henryn lain kerroin, joka ilmaistaan kilopascaliala kilomoolia ja neliometriä kohden. Vaikka Henryn laki on hyödyllinen, sen soveltuvuus tulisi tarkistaa kokeellisesti, jotta voidaan todentaa, millä tarkkuudella sitä voidaan käyttää. [17, osa 14 s. 5.]

Reversiibelissä reaktiossa tapahtuu absorboitavan kaasumaisen komponentin ja neste-faasissa olevan komponentin välillä kemiallinen tasapainoreaktio. Irreversiibelissä reaktiossa absorboitunut komponentti reagoi nestemäisen faasin komponentin kanssa tuottaen reaktiotuotteita. Irreversiibeli reaktio on yksisuuntainen, mutta voi olla haastava analysoitava, jos reaktio on välitön tai sisältää useita reaktiovaiheita. [12, s.6.]

Monet nykyiset absorptioprosessit käyttävät menetelmiä, joissa kemialliset reaktiot tapahtuvat nestefaasissa. Nämä reaktiot parantavat absorptioopeutta ja kasvattavat nesteliuoksen liuotuskykyä verrattuna fysikaalisiin absorptiomenetelmiin. [17, osa 14 s. 17.]

### 3.2 Kaasun adsorptio

Adsorptiota sovelletaan kaasunpuhdistuksessa yhden tai useamman komponentin selektiiviseen erotukseen kiinteän aineen pinnalla oleviin mikrohuokosiin. Adsorboitujen komponenttien seosta kutsutaan adsorbaatiksi ja mikrohuokoista kiinteää ainetta adsorbentiksi. [12, s. 2.] Adsorptio perustuu pintajännityksen tavoin pintaenergiaan. Kiinteän aineen pinnalla olevat atomit ovat epätäydellisesti sidottuja, jolloin Van der Waalsin voimien takia atomit ovat reaktiivisempia ja houkuttelevat kaasua, höyryä ja nesteitä atomivoimien epätasapainon tyydyttämiseksi. [18.] Adsorbaattia kiinni pitävät voimat ovat heikompiä kuin kemialliset sidokset, joten adsorbaatti voidaan yleensä desorboida nostamalla lämpötilaa tai kaasufaasissa olevaa osapainetta [12, s. 2].

Adsorboituneen aineen määrään vaikuttaa suoraan adsorbenttien pinta-ala, joten kaupallisten adsorbenttien pinta-ala on erittäin suuri. Adsorbentit kaasunpuhdistuksessa voivat olla epäsäännöllisiä rakeita tai erilaisia rakenteita, kuten palloja tai levyjä. Kaasufaasista epäpuhtaudet jäävät selektiivisesti adsorbenttien sisäpintoihin ja puhdas kaasu kulkee adsorptiopedin läpi. [12, s. 1023.]

Molekyylit ja atomit voivat kiinnittyä adsorbenttien pintaan kahdella tavalla, fysisorptiolla eli fysikaalisella adsorptiolla tai kemisorptiolla eli kemikaalisella adsorptiolla. Fysisorptio perustuu Van der Waalsin voimiin adsorbaatin ja substraatin välillä, jolloin adsorptiokerros voi olla monikerroksinen. Kemisorptiossa adsorboitunut aine reagoi kemiallisesti kiinteän

aineen kanssa, aiheuttaen vahvempia sidoksia, useimmiten kovalenttisia sidoksia. Kovalenttisten sidoksien vuoksi adsorboitunut aine ei yleensä desorboidu adsorbentin pinnalta, joten adsorbentin regenerointi ei ole yleensä mahdollista. [15, s. 455]

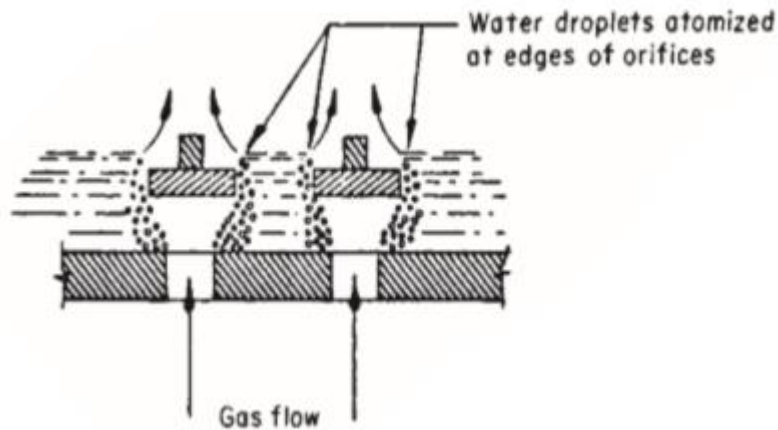
### 3.3 Kaasunpesurit

Kaasunpesurit ovat tavallisesti pystysuoria lieriömäisiä kolonneja tai torneja, joissa on välipohjia tai täytekappaleita [17, osa 14 s. 4]. Kaasunpesureiden ensisijainen tehtävä on tarjota suuri nestepinnan pinta-ala, joka on kontaktissa kaasufaasin kanssa olosuhteissa, jotka suosivat aineensiirtoa. Kaasunpesureissa käytetään mekanismeina yleensä kaasun jakamista pieniksi kupliksi jatkuvassa nestefaasissa, nesteen levittämistä ohutkalvoiksi, jotka kulkevat jatkuvan kaasufaasin läpi, tai nesteen muodostamista pieniksi pisaroiksi jatkuvassa kaasufaasissa. [12, s. 6.]

#### 3.3.1 Pohjapesuri

Pohjapesureita käytetään vastavirtaperiaatteella sekä yhdellä tai useammalla välipohjalla aineensiirron parantamiseksi. Pohjapesurit ovat periaatteessa identtisiä kaasun absorptiossa käytettävien pohjakolonniin kanssa. Pohjapesureita ei yleensä käytetä pelkän pölyn poistamiseen, sillä vastavirta ei ole järin hyvä pölyn keräämisessä. Pohjapesureita käytetään useimmiten sovelluksissa, joissa kaasua absorboidaan samanaikaisesti pölyn poistamisen kanssa. [17, osa 17 s. 36.]

Välipohjina voidaan käyttää minkä tahansa tyyppisiä levyjä, mutta partikkelien erotukseen suositetaan välipohjia, joissa jokaisen kaasunvirtausaukon yläpuolella on levy, johon nestefaasi törmää ja pisaroituu (kuva 3). Kaasun painehäviö yhdelle välipohjalle on rajoitettu, joten hyvän kontaktin saamiseksi tulee käyttää useampia välipohjia. Pohjapesurit ovat alttiita tukkeutumiselle ja likaantumiselle, etenkin suurilla kaasun- ja nestevirtauksilla. [17, osa 17 s. 36.]



Kuva 3. Pohjapesurin välipohja levyllä, johon nestefaasi törmää [17, osa 17 s. 38].

### 3.3.2 Täytekappalepesuri

Täytekappalekolonneja käytetään yleisimmin absorptiossa, mutta niitä voidaan myös soveltaa pölyn keräämiseen. Pölyn keräyksessä säännölliset täytekappaleet ovat suositeltuja, jottei tukkeumia syntyisi. Etenkin satunnaisesti pakatuilla Raschig- ja Berl-täytekappaleilla on suuri riski aiheuttaa tukkeumia pesurissa. [17, osa 17 s. 36.]

Täytekappalepesurit voivat olla joko pystysuuntaiselle ja vaakatasossa olevalle kaasunvirtaukselle. Pystysuuntaisessa kaasunvirtauksessa täytekappalepesurissa on yleensä kaasun ja nesteen vastavirtaus ja vaakatasossa useimmiten ristivirtaus. [17, osa 17 s. 36.]

Absorptiossa käytettävät täytekappalekolonnit ovat yleensä matalia ja niissä käytetään pienen painehäviön aiheuttavia täytekappaleita. Näitä täytekappaleita ovat esimerkiksi Intalox, Jaeger Tri-Packs sekä Telletrex. Täytekappaleet on suunniteltu parantamaan aineensiirtoa mahdollisimman pienellä painehäviöllä. [12, s. 419.]

### 3.3.3 Suihkutorni

Suihkutorni on yksinkertainen pesurityyppi. Suihkutornissa kaasu virtaa säiliöön, jossa se joutuu kosketuksiin nestesuihkun kanssa. Nestesuihku tuotetaan korkeapainesuuttimilla, joiden avulla pesunesteen virtausnopeus on riittävän suuri. Suihkutornia voidaan käyttää

myötä-, vasta- tai ristivirtauksilla. Suihkutornilla on pienemmät pääomakustannukset kuin muilla märkäpesureilla. Lisäksi myös suihkutornin virrankulutus on useimmiten alhaisempi kuin muilla pesureilla, joten niiden käyttökustannukset ovat pienemmät. [19.]

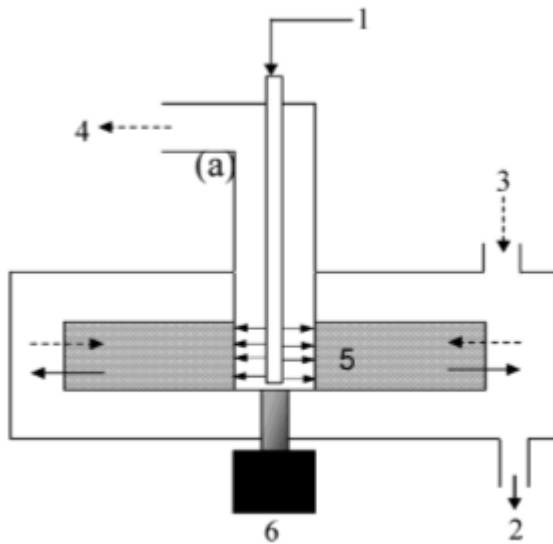
### 3.3.4 Venturipesuri

Venturipesuri on yksi yleisimmin käytetyistä pesureista, jota käytetään hiukkasten poistoon. Vaikka venturipesuri ei ole tehokkain pesuri tietyissä kaasunpesutilanteissa, sen yksinkertaisuus suosii venturipesurin käyttöä. Venturipesuria on mahdollista käyttää myös absorberina helposti liukeaville kaasuille. [17, osa 17 s. 36.]

Venturipesurissa kaasun ja pesunesteen aineensiirto tapahtuu pesurissa olevan venturin kavennuksessa, jota kutsutaan kurkuksi. Venturin kavennuksessa poikkipinta-ala pienee, joten kaasun nopeus ja turbulenssi kasvaa. Turbulenssi aiheuttaa pesunesteen hajoamisen pisaroiksi, jolloin aineensiirto paranee. Venturipesurissa aiheutuva painehäviö riippuu pesurin kavennuksen pinta-alasta: mitä pienempi kavennus on, sitä suurempi painehäviö pesurissa aiheutuu. [19.]

### 3.3.5 Rotating packed-bed

RPB eli rotating packed-bed on pyörivä täytekappalepeti, joka jäljittelee korkean painovoiman ympäristöä. RPB saa aikaan korkean painovoiman ympäristön pyörimällä, aiheuttaen suuren keskipakovoiman. RPB:ä voidaan käyttää pienikokoisissa eri yksikköprosesseissa, jolloin energiankulutuksessa ja käyttökustannuksissa voidaan säästää. RPB:ssä täytekappaleena käytetään metalliverkkoa. Pyörimisen takia osa nestefaasista pisaroituu säteittäisessä suunnassa. Nestefaasin toinen osa tarttuu metalliverkkoon viskoosivoiman vaikutuksen alaisena. [20, s. 6844–6845; 21, s. 1150–1151.]



Kuva 4. Pyörivä täytekappalepeti [21, s. 1151].

Kuvassa 4 on esitetty RPB, jossa numeroituina tärkeimmät ominaisuudet.

1. Nestesyöttö
2. Nesteenpoisto
3. Kaasunsyöttö
4. Kaasunpoisto
5. Täytekappalepeti
6. Laitetta pyörittävä moottori. [21, s. 1151.]

## 4 Kokeellinen osuus

Insinööriyön kokeellisessa osuudessa pyrittiin puhdistamaan simuloidusta koksamo- kaasusta rikkivety adsorption avulla. Koeajoissa varioitiin sisään tulevan kaasun tila- vuusvirtaa, adsorbentin massaa, kaasun viipymäaikaa sekä pH:ta. Näiden lisäksi testat- tiin suolahapon sekä sisään tulevan rikkivedyn pitoisuuden vaikutusta adsorptioon. Nat- riumhydroksidia käytettiin kokeissa pH:n säätöön. Käytetyn natriumhydroksidin määrä oli riippuvainen jarosiitin massasta. Kaikki kokeet suoritettiin huoneenlämpötilassa ja normaalipaineessa.

### 4.1 Syöttökaasu

Kokeellisessa osuudessa käytetty simuloitu koksamokaasu sisälsi hiilimonoksidia, hiili- dioksidia, metaania, vetyä, typpeä, ammoniakkia sekä rikkivetyä. Taulukossa 6 on ko- keissa käytetyn syöttökaasun pitoisuudet tilavuusprosentteina tai tilavuusosuutena.

Taulukko 4. Syöttökaasun komponenttien pitoisuudet.

CO (til-%)	CO <sub>2</sub> (til-%)	H <sub>2</sub> (til-%)	CH <sub>4</sub> (til-%)	N <sub>2</sub> (til-%)	NH <sub>3</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (ppm)
17,4	6,4	46,3	14,6	15,3	50	100 - 200

Syöttökaasun pitoisuus ja tilavuusvirta säädettiin massavirtaussäätimillä.

### 4.2 Adsorbentti

Adsorbenttina kokeellisessa osuudessa käytettiin rautaoksidia sisältävää jarosiittia, joka on vesipitoinen raudan ja kaliumin sulfaatti. Jarosiitti syntyy rautamalmien pinnalle rau- tasulfidien hapettuessa. Jarosiitti on kuona, jota syntyy jätteenä kaivostoiminnasta. Ja- rosiitti on vesiliuoksessa hapan ja sen pH on noin 2,6.

Rautaoksidin käyttö rikkivedyn adsorptioon on tunnettu tekniikka jo 1900-luvun alkupuol- lelta, mutta taloudellisesta näkökulmasta kustannuksien minimointi käyttämällä kuonaa olisi kannattavaa. Taulukossa 7 ilmoitettu jarosiitin koostumus.

Taulukko 5. Jarosiitin koostumus massaprosenteina [22].

SO <sub>3</sub> (m-%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m-%)	K <sub>2</sub> O (m-%)	H <sub>2</sub> O (m-%)
31,97	47,83	9,41	10,79

Jarosiitin rautaoksidipitoisuus taulukon 7 mukaisesti on noin 48 %.

#### 4.3 Koelaitteisto

Koelaitteistona toimi sarjassa olevat pesupullot, joissa oli 4 - 8 g jarosiittia, 20 ml vettä ja noin 1 - 3 ml natriumhydroksidia pesupulloa kohden. Pesupullot olivat koeajossa 2 - 4 kappaleen sarjassa riippuen halutusta kaasun viipymäajasta. Lisäksi yhtä tyhjää pesupulloa käytettiin koeajosteemin jälkeen, jos painepiikin vaikutuksesta pesuliukset olisivat purskahtaneet ulos pesupulloista. Natriumhydroksidia käytettiin pH:n säätöön, ja sen määrä riippui jarosiitin määrästä ja halutusta pH:sta.

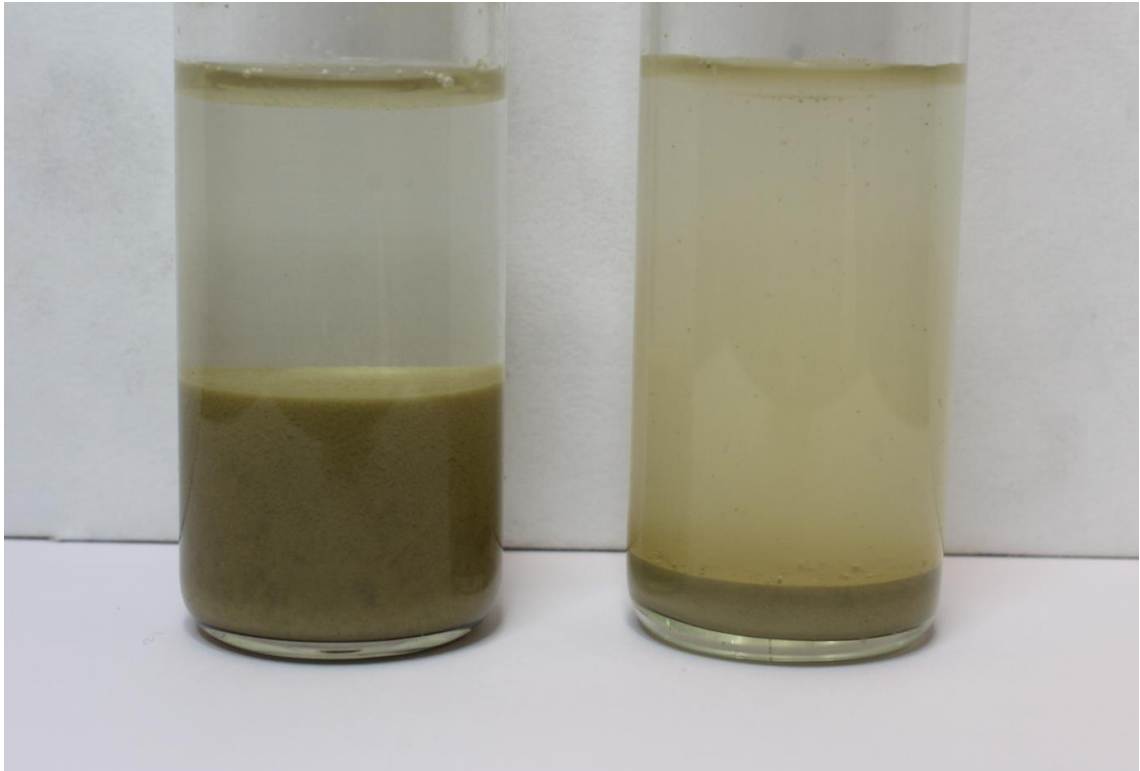


Kuva 5. Koeajoissa käytetyt pesupullot. Vasemmalla olevassa pesupullossa on jarosiitin ja veden seos ja oikealla olevassa pesupullossa on pelkkää jarosiittia.



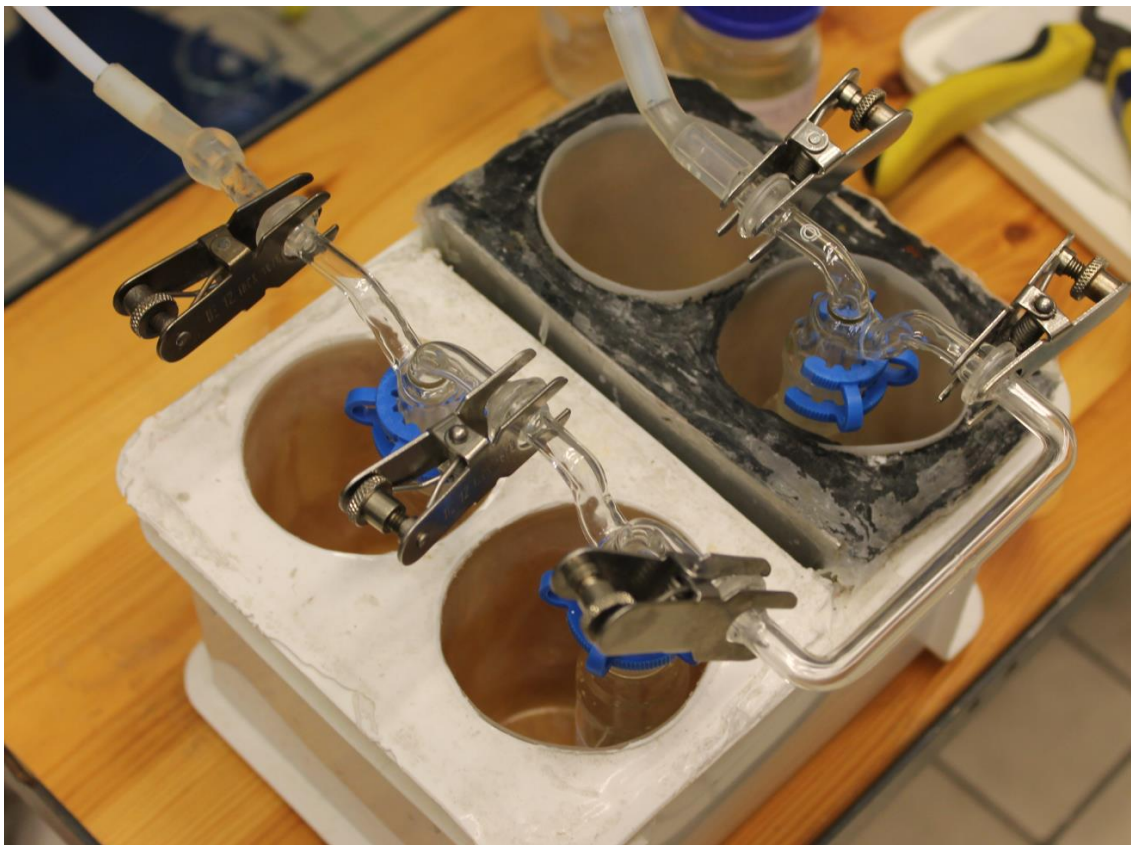
Kuvassa 5 olevissa pesupulloissa on 2 grammaa jarosiittia ja vasemmalla olevasta pullosta huomaa, että jarosiitin vesiliuos on lietemäistä.

Koeliuokset valmistettiin lisäämällä pesupulloihin haluttu määrä jarosiittia ja lisäämällä niihin 20 ml vettä. Liuksen pH:n säätöön käytettiin 1 M natriumhydroksidiliuosta. Liukset valmistettiin päivää ennen koeajoa, jonka aikana pH hieman laski. Kuvassa 6 näkyy natriumhydroksidin vaikutus jarosiitin pinta-alaan, jolloin adsorptio paranee.



Kuva 6. pH:n vaikutus jarosiittiin. Vasemmalla olevassa pesupullossa on lisätty jarosiitin ja veden lisäksi natriumhydroksidia. Oikealla olevassa pesupullossa on jarosiittia ja vettä.

Jarosiitti ei liukene veteen vaan pysyy lietteenä, kuten kuvassa 6 näkyy. Kirjallisuuden mukaan jarosiitti liukenee suolahappoon, jota kokeiltiin koeajoissa.



Kuva 7. Koeajosteemi, jonka läpi simuloitu koksamokaasu kulkee.

Kuvan 7 koeajosteemin pesupullojen hiokset on pinnoitettu kuivavoiteluaineella, jotta liitokset eivät vuotaisi.

## 5 Analyysimenetelmät

Koeajosteemin läpi käyneestä kaasusta mitattiin rikkivetytitoisuus Dräger-putkella ohituslinjasta ja analysoitiin linjaan liitetyillä Gasmetin DX-4000 FTIR:llä ja Sick Maihak S710 -kaasuanalysointilaitteella.

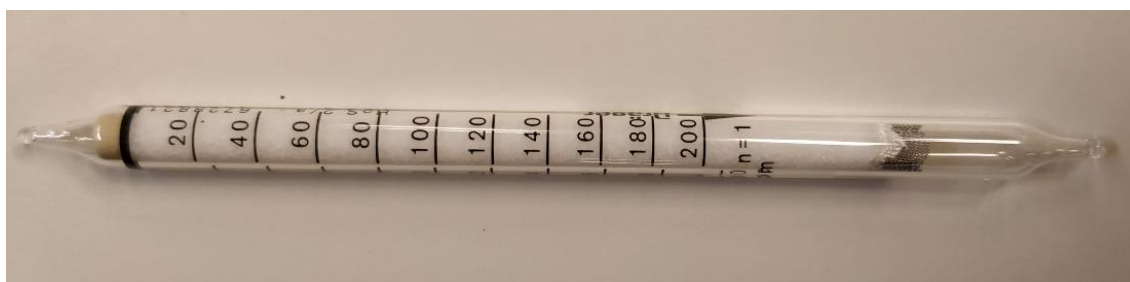
## 5.1 Rikkivedyn mittaus

Koeajosteemin läpi käyneen kaasun rikkivetytitoisuus mitattiin kertakäyttöisillä Dräger-putkilla kaasulinjan ohituslinjasta. Käytettävien Dräger-putkien mittaalueet olivat 0,2–6 ppm, 2–200 ppm sekä 100–2000 ppm.

Taulukko 6. Rikkivetymittauksiin käytettyjen Dräger-putkien spesifikaatiot.

Malli	Hydrogen sulfide 2/a	Hydrogen sulfide 0.2/b	Hydrogen sulfide 100/a
Mittaalue	2 - 200 ppm	0,2 - 6 ppm	100 - 2000 ppm
Keskihajonta	± 5 - 10 %	± 15 - 20 %	± 5 - 10 %
Reaktio	$\text{H}_2\text{S} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgS} + 2 \text{H}^+$	$\text{H}_2\text{S} + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgS} + 2 \text{HCl}$	$\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS} + 2 \text{H}^+$

Dräger-putket ovat lasisia putkia, joista molemmat päädyt ovat suljettuja. Molemmat päädyt avataan mittauksia tehdessä, jolloin kaasu saadaan virtaamaan putken läpi pumpun avulla aiheuttaen kemiallisen reaktion, jonka avulla voidaan määrittää kaasussa mitattavan komponentin konsentraatio.



Kuva 8. Dräger-putki.

Dräger Accuro -pumppua käytettiin Dräger-putkien kanssa, minkä avulla kaasua saatiin noin 100 ml iskua kohden Dräger-putkeen. Iskun aikana Dräger-putkessa tapahtuu kemiallinen reaktio, jonka jälkeen kaasussa olevan mitattavan komponentin konsentraatio voidaan lukea putkessa olevasta taulukosta.

## 5.2 FTIR-spektrometri

Gasmetin FTIR-kaasuanalysointia käytettiin koeajoissa mittaamaan ulos tulevan kaasun  $\text{NH}_3$ -,  $\text{CH}_4$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{CO}_2$ -kaasujen pitoisuudet sekä vesihöyrypitoisuuden. FTIR-spektroskopia on Fourier-muunnokseen pohjautuva infrapuna-absorptio spektroskoopi. FTIR-spektroskopiassa mittauksista saatu signaali muunnetaan Fourier-muunnoksella, jotta monesta komponentista saadaan konsentraatio samanaikaisesti. Gasmetin FTIR-spektrometrissä detektorina on MCT, Peltier jäähdytyksellä, infrapunasäteilyn lähteenä piikarbidi sekä säteen jakajana sinkkiselenidiä.

## 5.3 Kaasuanalysointilaite

Kaasuanalysointilaite käytetään käsiteltyjen kaasujen eri komponenttien pitoisuuksien mittaamiseen reaaliaikaisesti. Koeajoissa käytetty Sick Maihak -kaasuanalysointilaite koostui kahdesta analysointimoduulista, jonka detektorit tunnistavat eri komponentteja. Happipitoisuuden analysointi oli toisessa moduulissa, jossa oli OXOR-P-detektori. Toisessa moduulissa oli vetypitoisuuden analysointiin THERMOR-TCD-detektori ja  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  analysointiin MULTOR-detektori.

Kaasuanalysointilaite kalibroitiin tyypellä sekä kalibrointikaasulla. Analysointilaite käytettiin  $\text{CO}$ -,  $\text{CO}_2$ -,  $\text{H}_2$ -,  $\text{CH}_4$ - ja  $\text{O}_2$ -pitoisuuksien mittaamiseen.

## 6 Tulosten tarkastelujen perusteet

$\text{H}_2\text{S}$  konversio lasketaan adsorboituneesta rikkivedyn määrästä kaavalla

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} - c_{\text{H}_2\text{S},\text{out}}}{c_{\text{H}_2\text{S},\text{in}}} * 100 \% \quad (1)$$

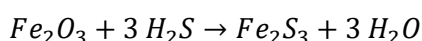
jossa  $X_{\text{H}_2\text{S}}$  on rikkivedyn konversio ja  $c_{\text{H}_2\text{S},\text{in}}$  sekä  $c_{\text{H}_2\text{S},\text{out}}$  ovat rikkivedyn konsentraatiot ennen ja jälkeen koeajoyhteistönä.

Mitatusta adsorboidusta rikkivedyn konsentraatiosta voidaan laskea adsorboitu tilavuus ja koska koeajot toteutetaan huoneenlämmössä sekä ilmanpaineessa, voidaan laskeissa käyttää ideaalikaasun tilanyhtälöä. Ideaalikaasun tilanyhtälön avulla saadaan adsorboituneen rikkivedyn ainemäärä kaavalla

$$pV = nRT \quad (2)$$

jossa  $p$  on paine,  $V$  on adsorboituneen rikkivedyn tilavuus,  $R$  on kaasuvakio ja  $T$  on lämpötila. Ainemäärän ja komponentin moolimassan avulla voidaan laskea adsorboitu massa, josta saadaan kumulatiivinen adsorboitu rikkivedyn massa ja adsorboitu rikkivedyn massa grammaa jarosiittia kohden.

Teoreettinen adsorptiomaksimi voidaan laskea reaktioyhtälöllä



olettaen, että kaikki rautaoksidi kuluu. Teoreettinen adsorptiomaksimi lasketaan yhtälöllä

$$Ads_{max} = \frac{w_{Fe_2O_3} * M_{H_2S} * 3}{M_{Fe_2O_3}} \quad (3)$$

jossa  $Ads_{max}$  on adsorptiomaksimi,  $w_{Fe_2O_3}$  on rautaoksidin massaosuus adsorbentissa,  $M_{H_2S}$  rikkivedyn moolimassa ja  $M_{Fe_2O_3}$  rautaoksidin moolimassa. Adsorptiomaksimiksi saatiin  $Ads_{max} = 0,306 \frac{g H_2S}{g jarosiitti}$ . Käytännössä adsorptiomaksimi on vain suuntaa antava, koska on haastava arvioida, minkälainen pintarakenne jarosiitilla on.

Kaasun viipymäaika koeajosysteemissä lasketaan yhtälöllä

$$\tau = \frac{\dot{V}}{V} \quad (4)$$

jossa  $\tau$  on viipymäaika,  $\dot{V}$  on kaasun tilavuusvirtaus ja  $V$  on adsorptioliuoksen tilavuus.

## 7 Koeajot

### 7.1 Koeajojen suoritus

Koeajot aloitettiin kokeilemalla simuloidun koksamokaasun tilavuusvirtausta muuttamalla, kun muut parametrit olivat vakioita. Kokeissa käytetyt kaasun tilavuusvirtaukset vaihtelivat 0,5-2 l/min. Tilavuusvirtauskokeista saatuja tuloksia verrattiin samoilla virtauksilla tehtyihin kokeisiin, joihin jarosiitin massa tuplattiin. Jarosiitin massat koeajoliuoksissa olivat 2-4 g pesupulloa kohden. Jarosiitin massan vaikutus rikkivedyn konversioon liittyvät kuvaajat ovat liitteessä 1.

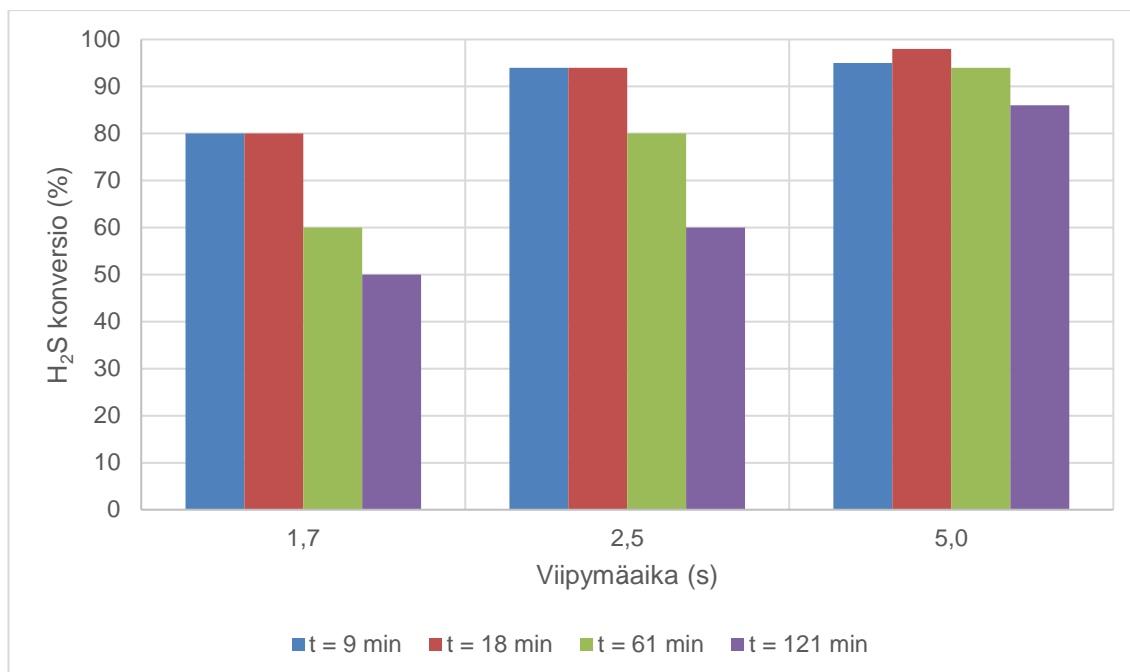
### 7.2 Koeajojen tulokset

Rikkivedyn adsorption lisäksi ammoniakkin absorptiota pesuliuokseen mitattiin FTIR:llä. Lähes kaikki ammoniakki absorboitui pesuliuokseen, aiheuttaen endotermisen reaktion. Vaikka rikkivedyn adsorptio on eksoterminen ja sisään tulevan koksamokaasun lämpötila noin 200 °C, koeliuokset olivat ajon aikana huomattavasti jäähtyneet huoneenlämpötilan alapuolelle.

Kirjallisuuden mukaan jarosiitti ei liukene vesiliuoksiin, mutta liukenisi suolahappoon. Kokeellisesti tarvittu suolahapon määrä oli suuri, joten natriumhydroksidia tarvittaisiin huomattavasti enemmän pH:n neutralointiin, eikä se olisi taloudellista. Suolahapon vaikutus adsorptioon kokeiltiin, muttei tuloksissa ollut merkittävää eroa vastaaviin koeolosuhteisiin, joissa ei käytetty suolahappoa.

#### 7.2.1 Viipymäajan vaikutus

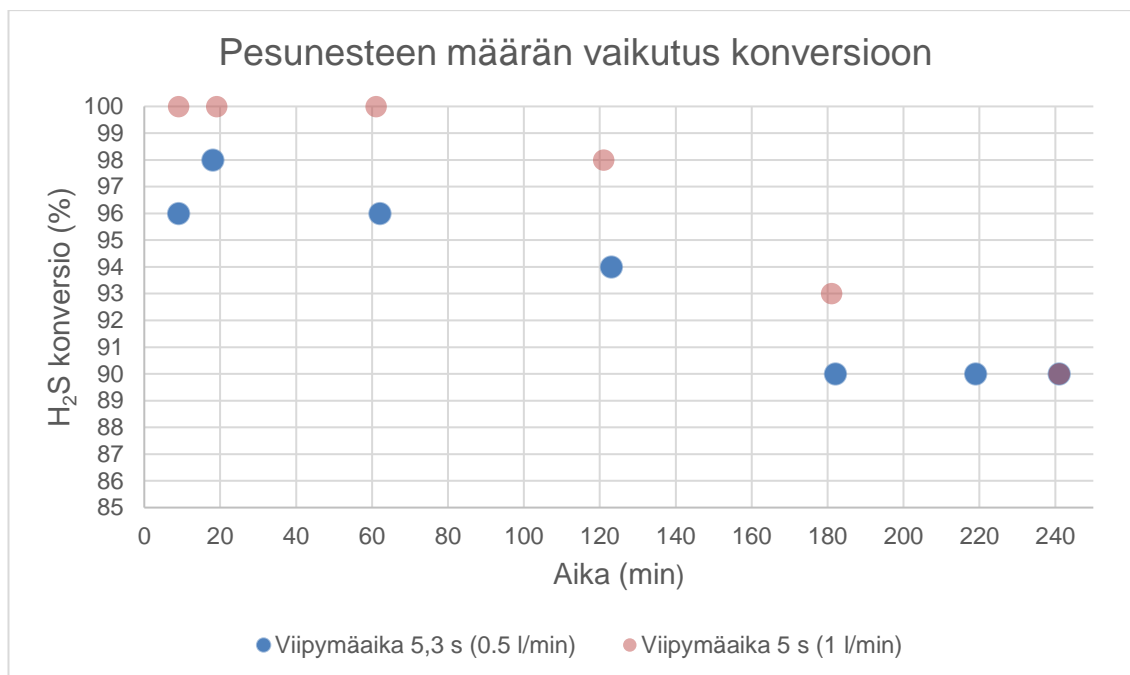
Viipymäaika oli yksi merkittävimmistä tekijöistä simuloidun koksamokaasun rikkivedyn puhdistuksessa. Viipymäaika on aika, jonka kaasu on pesuliuoksessa. Viipymäaika on määritettävissä, kun tiedetään kaasun tilavuusvirtaus ja pesuliuoksen tilavuus (yhtälö 4). Viipymäaika parantaa kaasun ja adsorptioliuoksen välistä kontaktiaikaa, jolloin aineensiirto paranee. Viipymäajan tuplaaminen lisäämällä kaksi pesupulloa koeajosteemiin paransi adsorptioprosessia moninkertaisesti.



Kuva 9. Kaasun viipymääjan vaikutus H<sub>2</sub>S:n konversioon.

Kuvassa 9 on ilmaistu viipymääjan vaikutus konversioon eri mittauspisteissä. Jokaiselle viipymääjalle on neljä pylvästä, jotka ovat koeajossa olleet eri mittauspisteet.

Koeajoissa kokeiltiin pesupullojen määrän vaikutusta kaksinkertaistamalla niiden määrä, jolloin pesunesteen määrä kasvaa. Kuvassa 10 on kaksi koeajoa, joiden viipymääjat ja adsorbentin määrät olivat suunnilleen samat. Koeajossa, jossa oli kaksi pesupulloa, kaasunvirtaus oli 0,5 l/min ja pesunesteen tilavuus 44 ml. Toisessa koeajossa oli neljä pesupulloa, joissa kaasunvirtaus oli 1 l/min ja pesunesteen tilavuus 84 ml.



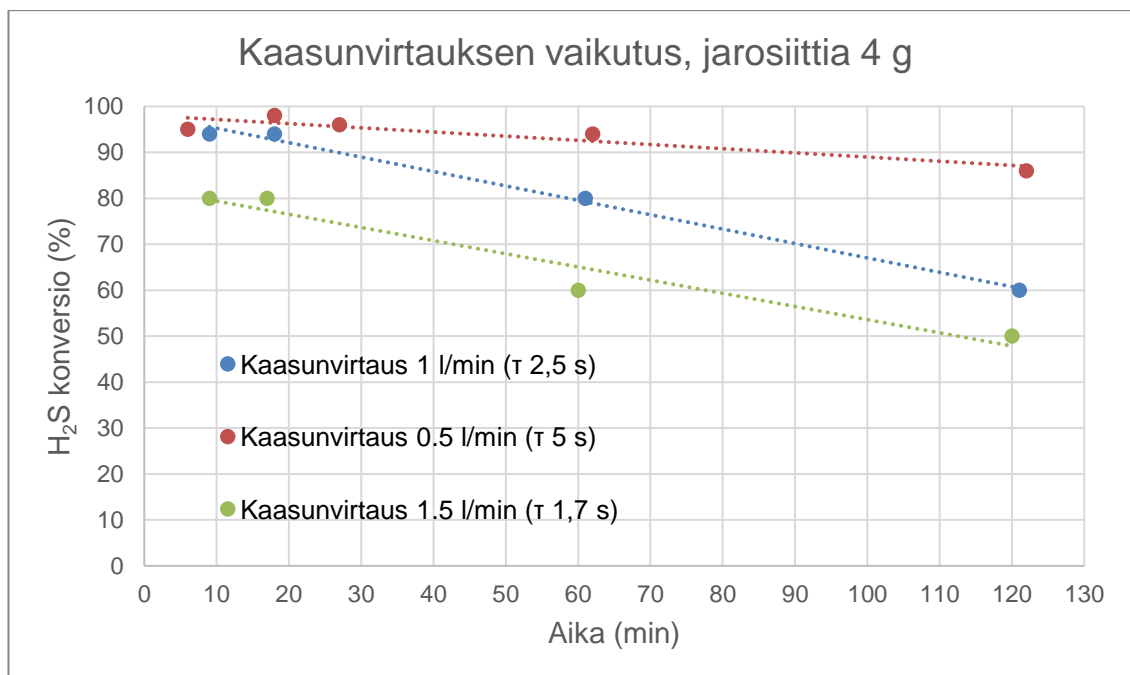
Kuva 10. Pesunesteen määrän vaikutus rikkivedyn konversioon.

Kuvasta 10 huomaa, että neljällä pesupullolla rikkivedyn konversio pysyy korkeammalla tasolla kahden tunnin kohdalla tehtyyn mittaukseen saakka, mikä on mahdollinen osoitus siitä, että pienempi kaasuvirtaus rajoitti koeajon aineensiirtoa. Tämän perusteella pesunesteen tilavuuden vaikutus on otettava huomioon etenkin skaalatessa suurempaan mittakaavaan.

### 7.2.2 Tilavuusvirran vaikutus

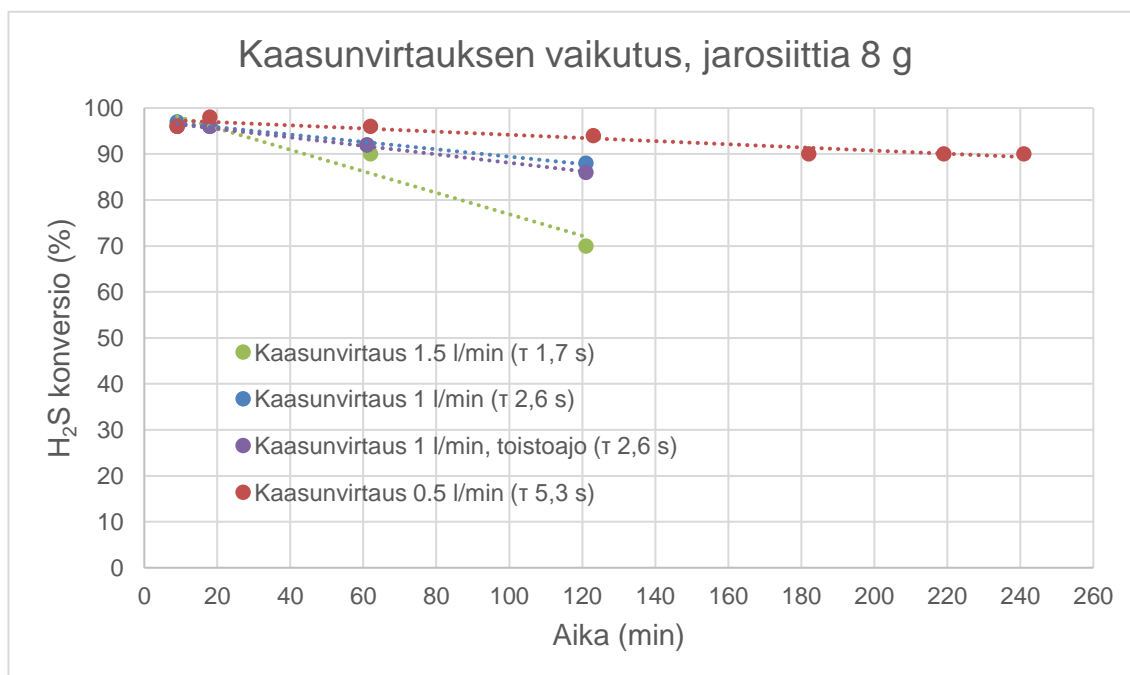
Kaasun tilavuusvirta vaikuttaa viipymäaikaan, mutta myös siihen miten koeliukset sekoittuvat. Liian pienellä kaasun tilavuusvirtauksella koeliukset eivät sekoitu kunnolla ilman erillistä sekoitinta, kun taas suuremmalla tilavuusvirralla aineensiirto paranee, joutuksen kaasuvirtauksen aiheuttamasta sekoituksesta. Kuvissa 11 ja 12 olevien kokeiden perusteella voidaan sanoa, että vain viipymäaika vaikuttaa kokeisiin, sillä aineensiirron pitäisi olla parempi suuremmalla tilavuusvirtauksella.





Kuva 11. Kaasun tilavuusvirtauksen vaikutus rikkivedyn konversioon, kun jarosiitin massa on 4 g.

Kuvassa 11 on ilmaistu kaasun tilavuusvirtauksien vaikutus konversioon, kun jarosiitin massa on 4 grammaa. Tilavuusvirtaus vaikuttaa kaasun viipymäaikaan ja adsorptiokuonan sekoitukseen, joka taas vaikuttaa prosessin aineensiirtoon.

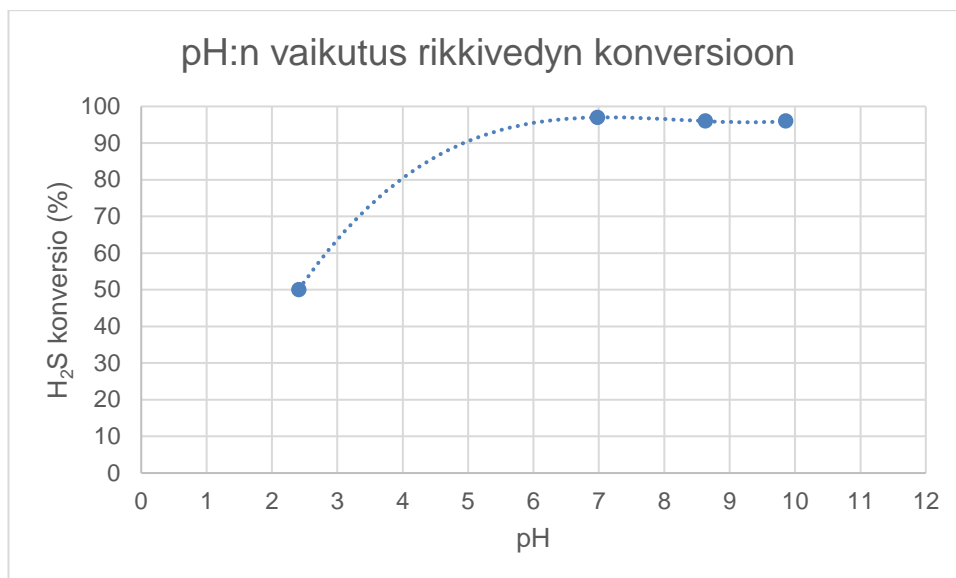


Kuva 12. Kaasun tilavuusvirtauksen vaikutus rikkivedyn konversioon, kun jarosiitin massa on 8 g.

Kuvassa 12 on ilmaistu kaasun tilavuusvirtauksien vaikutus konversioon, kun jarosiitin massa on 8 grammaa. Erot tuloksissa olivat huomattavasti pienemmät kuin pienemmällä jarosiitin määrällä, mutta pidempi viipymäaika paransi tulosta.

### 7.2.3 pH:n vaikutus

Koeajoissa kokeiltiin pH:n vaikutusta adsorptioon, mutta pH:lla ei ollut vaikutusta, kunhan se oli emäksisen puolella. Kokeissa pH:ta säädeltiin välillä 2,4–10,5. Kokeet aloitettiin pH:lla 10, mutta tuloksista huomattiin, että pH:lla 7 tulokset olivat lähes identtisiä.



Kuva 13. Adsorptioliuoksen pH:n vaikutus rikkivedyn konversioon.

Kuvassa 13 on ilmaistu pH:n vaikutus rikkivedyn konversioon pH välillä 2,4-9,9. Arvot kuvassa on 20 minuuttia koeajon aloituksen jälkeen.

#### 7.2.4 Adsorptiotehokkuus

Teoreettinen maksimiadsorptio oli noin 0,3 g H<sub>2</sub>S / g jarosiittia, josta vain 0,6–1,4 % saavutettiin koeajoissa. Jarosiitin rakenne vaikuttaa adsorboituneeseen määrään, sillä jos jarosiitin pinnalla on vain vähän rautaoksidia, adsorptio heikkenee.

Adsorptiotehokkuus oli huomattavasti oletettua pienempi, minkä vuoksi rikinpoistokokeita tulisi tehdä pidemmän ajan sekä suuremmalla viipymääjalla, jotta jarosiitin adsorptiotehokkuus voitaisiin varmistaa. Adsorptiotehokkuuteen vaikuttaa myös koeolosuhteiden huono aineensiirto, sillä koeajoissa vain kaasuvirtaus sekoitti pesuliuosta. Tämän takia pesuliuoksessa olevat jarosiittipartikkelit eivät välttämättä sekoitu tasaisesti.

## 8 Yhteenveto

Tämän insinööriyön tarkoituksena oli saavuttaa ja optimoida rikinpoistoprosessi simuloitulle koksamokaasulle hyödyntäen adsorptiomenetelmiä sekä vertailla kirjallisuudesta rikinpoistoprosessille sopiva kaasunpesuri. Koksamokaasun rikinpoisto on edellytys, jotta sitä voidaan hyödyntää kemikaalien raaka-aineena synteetikaasun muodossa. Adsorbenttina käytettiin rautaoksidia sisältävää jarosiittia, joka on teollisuudessa syntyvä kuona.

Kokeet toteutettiin VTT:n laboratoriossa normaalipaineessa sekä huoneenlämpötilassa, varioiden kaasun tilavuusvirtausta, jarosiitin massaa, adsorptioliuoksen pH:ta ja rikkivedyn konsentraatiota. Jokaiseen kokeeseen valmistettiin päivää ennen koetta pesuliuos, jotta tulokset olisivat mahdollisimman yhtenäisiä.

Koeajoissa todettiin, että adsorptioliuoksen pH:n on oltava seitsemän tai enemmän, jotta rikkivedyn adsorboituminen rautaoksidiin parantuisi. Kokeissa käytettiin natriumhydroksidia pH:n säätöön. Tarvittavan natriumhydroksidin määrän koeajo-olosuhteissa todettiin olevan noin 0,45 ml per gramma jarosiittia, käytetty NaOH oli 1-molaarista. Ammoniakista noin 98–99 % absorboitui pesuliukseen. Tämän vuoksi prosessia voidaan käyttää kaasulle, joissa on pieniä määriä ammoniakkia.

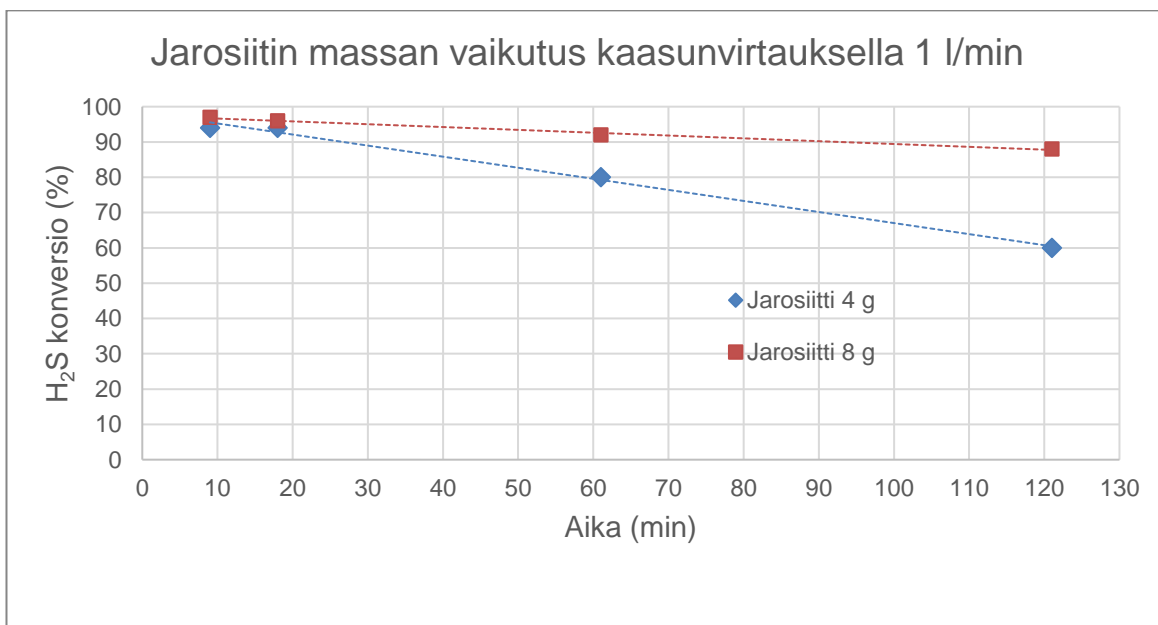
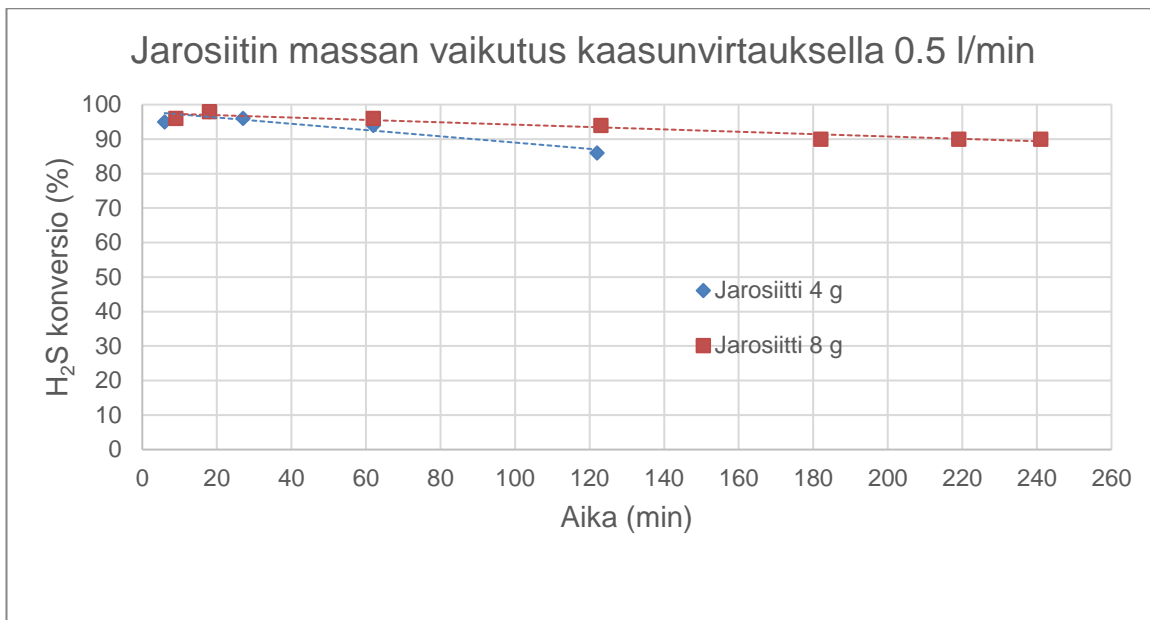
Rikkivedyn poisto adsorptiomenetelmällä oli mahdollista. Vaikka adsorptio onnistui korkeilla rikkivedyn konversioilla, teoreettisesta maksimiadsorptiosta saavutettiin vain 0,6–1,4 % koeajoissa. Jatkotutkimuksissa adsorption aineensiirtoa tulisi optimoida, jotta saavutettaisiin parempi adsorptiotehokkuus. Aiheellista olisi lähempi tarkastelu aineensiirron parantamiseen esimerkiksi pesuliuksen sekoittamisella. Suuremmassa skaalassa aineensiirron parantamiseksi voisi kokeilla lietteelle sopivaa kaasunpesuria, kuten täytekappalepesuria, jossa täytekappaleina olisi ristikon tapaisia strukturoituja täytekappaleita.

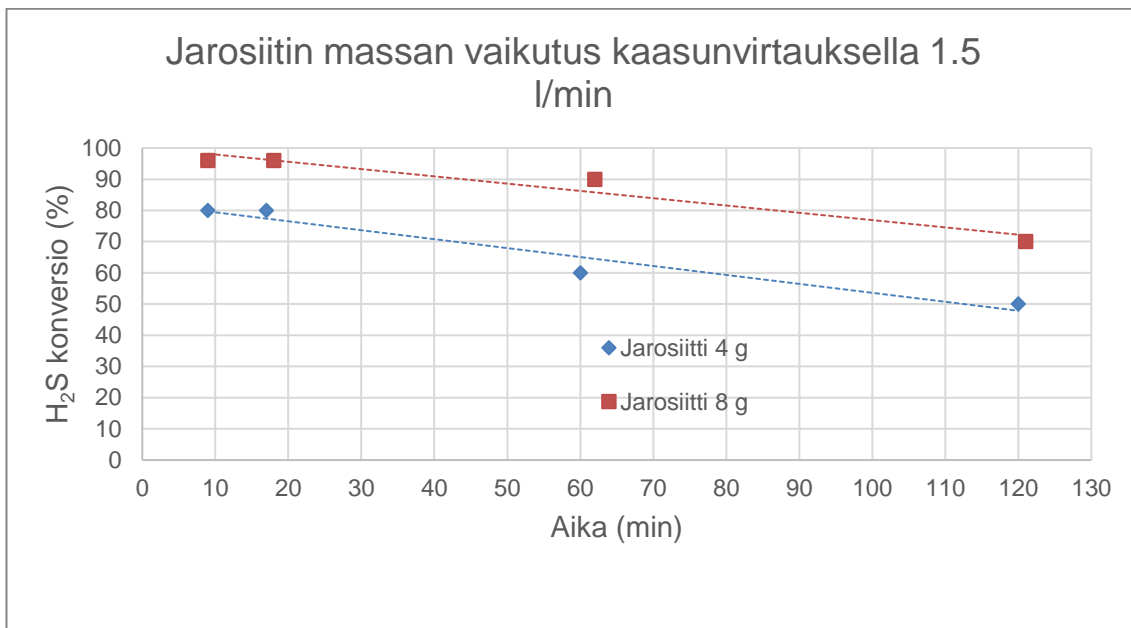
## Lähteet

- 1 Sankey-diagrammi. 2015. Verkkoaineisto. International Energy Agency. <<http://www.iea.org/Sankey/index.html>>. Luettu 17.9.2018.
- 2 Carpenter, Anne. 2012. CO<sub>2</sub> abatement in the iron and steel industry. Verkkoaineisto. IEA Clean Coal Centre. <[https://www.usea.org/sites/default/files/012012\\_CO2 abatement in the iron and steel industry\\_ccc193.pdf](https://www.usea.org/sites/default/files/012012_CO2%20abatement%20in%20the%20iron%20and%20steel%20industry_ccc193.pdf)>. Luettu 19.9.2018.
- 3 Razzaq, Rauf; Li, Chunshan; Zhang Suojing. 2013. Coke oven gas: Availability, properties, purification, and utilization in China. 14.6.2013. Teoksessa Fuel, Vol 113, s. 287–299. Elsevier.
- 4 Zhang, Liangliang; Wu, Shuying; Liang, Zuozhong; Zhao, Hong; Zou, Haikui; Chu Guangwen. 2016. Hydrogen sulfide removal by catalytic oxidative absorption method using rotating packed bed reactor. 15.9.2016. Teoksessa Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, s. 175–179. Elsevier.
- 5 Teräskirja. 2014. Helsinki: Metallinjalostajat Ry.
- 6 Bermúdez, José M; Arenillas, Ana; Luque, Rafael; Menéndez, J. Angel. 2012. An overview of novel technologies to valorize coke oven gas surplus. 6.1.2013. Teoksessa Fuel Processing Technology, Vol. 110, s. 150–159. Elsevier.
- 7 Yang, Zhibin; Ding, Weizhong; Zhang, Yunyan; Lu, Xionggang. 2010. Catalytic partial oxidation of coke oven gas to syngas in an oxygen permeation membrane reactor combined with NiO/MgO catalyst. Teoksessa International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, s. 6239–6247. Elsevier.
- 8 Wright, Keith. Coke oven gas treatment, tar, liquor, ammonia. Teoksessa The coke oven managers' year-book, s. 221–257.
- 9 Platts, Mick. Steelmaking: The Coke Oven By-Product Plant. Verkkoaineisto. ThyssenKrupp EnCoke USA. <<http://www.accci.org/Byproduct.pdf>>. Luettu 26.9.2018.
- 10 ZVU Engineering. Verkkoaineisto. ZVU Group. Coke-oven gas processing equipment. <[http://www.zvuengineering.cz/files/en/brozury/Coke\\_Oven\\_Gas\\_Processing\\_Equipment\\_Brochure\\_revision\\_0.pdf](http://www.zvuengineering.cz/files/en/brozury/Coke_Oven_Gas_Processing_Equipment_Brochure_revision_0.pdf)>. Luettu 2.10.2018.
- 11 Sowa, Frank; Otten, Bjoern; Kamp, Johannes; Proface, Emanuele. 2009. Advanced Technologies for Desulphurisation of Coke Oven Gas. Verkkoaineisto.

- DMT Group. <[https://www.dmt-group.com/fileadmin/redaktion/documents/markets/plantengineeringandprocessengineering/Presentation\\_Technologies\\_for\\_Coke\\_Oven\\_Gas\\_Desulphurisation.pdf](https://www.dmt-group.com/fileadmin/redaktion/documents/markets/plantengineeringandprocessengineering/Presentation_Technologies_for_Coke_Oven_Gas_Desulphurisation.pdf)>. 21.01.2009. Luettu 4.10.2018.
- 12 Kohl, Arthur L; Nielsen, Richard B. 1997. Gas Purification. Houston, Texas: Gulf Publishing Company. Luettu 18.9.2018.
  - 13 Iron and Steel Production. 2012. Official Journal of the European Union. BAT Reference Document. Industrial emission directive 2010/75/EU. 8.3.2012. Luettu 4.10.2018.
  - 14 Piéplu, Anne; Saur, Odette, Lavalley, Jean-Claude; Legendre, Oliver; Nédez Christophe. 2006. Claus Catalysis and H<sub>2</sub>S Selective Oxidation. 23.8.2006. Teoksessa Catalysis Reviews, Vol. 40, s. 409–450. Taylor & Francis.
  - 15 Atkins, Peter; De Paula, Julio. 2012. Elements of Physical Chemistry. Oxford, Iso-Britannia: Oxford University Press.
  - 16 Davydov, Anatolii; Chuang Karl T; Sanger, Alan R. 1998. Mechanism of H<sub>2</sub>S Oxidation by Ferric Oxide and Hydroxide Surfaces. Teoksessa The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 102, s. 4745–4752. American Chemical Society.
  - 17 Green, Don W; Perry, Robert H; Maloney, James O. 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York City, New York: McGraw-Hill.
  - 18 Gas Adsorption Theory. Verkkoaineisto. Micromeritics Instrument Corporation. <[https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas\\_Adsorption\\_Theory\\_poster.pdf](https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf)>. Luettu 17.1.2019.
  - 19 Mussatti, Daniel; Hemmer, Paula. 2002. Verkkoaineisto. Wet Scrubbers for Particulate Matter. <<https://www3.epa.gov/ttnca1/dir1/cs6ch2.pdf>>. 15.7.2002. Luettu 22.1.2019.
  - 20 Guo, Kai; Wen, Jiawu; Zhao, Ying; Wang, Yu; Zhang, Zhenzhen; Li, Zongxiang; Qian, Zhi. 2014. Optimal Packing of a Rotating Packed Bed for H<sub>2</sub>S Removal. 5.5.2014. Teoksessa Environmental Science & Technology, Vol. 48, s. 6844–6849. American Chemical Society.
  - 21 Rao, D. P; Bhowal, A; Goswami, P. S. 2004. Process Intensification in Rotating Packed Beds (HIGEE): An Appraisal. Teoksessa Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 43, s. 1150–1162. American Chemical Society.
  - 22 Verkkoaineisto. Mineral Data Publishing. <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/jarosite.pdf>>. Luettu 1.10.2018.

### Jarosiitin massan vaikutus rikkivedyn konversioon kaasunvirtauksilla 0,5 l/min, 1 l/min ja 1,5 l/min







## Koematriisi

Ajo	Kaasunvirtaus (l/min)	Jarosiitti yht. (g)	H <sub>2</sub> S sisään (ppm)	Vesi (ml)	1M NaOH (ml)	pH
1	1	4,00	100	40	1,71	9,87
2	0,5	3,99	100	40	1,77	10,50
3	1,5	4,02	100	40	2,15	9,86
4	1	8,02	100	40	3,77	10,05
5	0,5	8,04	100	40	4,23	10,08
6	1	4,05	100	160	2,18	10,16
7	1	0,00	100	40	1,74	14,00
8	1	8,04	100	40	3,94	9,88
9	1,5	8,02	100	40	3,68	9,73
10	1	8,05	100	80	3,83	10,02
11	2	8,05	100	80	3,89	9,92
12	1	8,02	100	40	0,00	2,41
13	1	8,03	100	40	3,31	6,98
14	1	8,02	100	40	3,51	8,63
15	1	8,06	100	40	3,86	7,09
16	1	8,00	100	0	4,73	6,91
17	1	4,01	100	40	1,57	7,09
18	1	8,02	200	40	2,93	7,19
19	1	4,11	100	40	1,68	10,09
20	1	8,08	100	40	3,57	10,05

## Märkähapetusprosesseja

Märkähapetusprosesseja	
Prosessi	Kuvaus
Stretford	Stretford-prosessissa H <sub>2</sub> S pestään koksamokaasusta natriumkarbonaattiliuoksella. Käyttäen väliaineena vanadiittia, prosessista saadaan alkuainerikkiä. Pesuliuoksen regenerointi tapahtuu hapettamalla käyttäen antrakinoni disulfonihappoa väliaineena. [12, s. 769–770; 13, s. 260.]
Takahax	Takahax-prosessi toimii peruseriaatteeltaan samalla tavalla kuin Stretford prosessi, mutta regeneroinnissa väliaineena käytetään 1,2-naftokini-4-sulfonihappoa. [12, s. 765; 13, s. 260.]
Thylox	Thylox-prosessissa rikkivety absorboidaan natrium tioarsenaatilla, joka regeneroidaan happikäsittelyllä. Sivutuotteena prosessista saadaan alkuainerikkiä. [12, s. 748; 13, s. 260.]
Perox	Perox-prosessissa kaasu puhdistetaan ammoniakiliuoksella ja rikinhapetukseen käytetään 1,4-bentsokinonia. Pesuliuos regeneroidaan happikäsittelyllä. [12, s. 762; 13, s. 260.]
Fumaks	Fumaks-prosessissa rikkivety hapetetaan pikriinihapolla alkuainerikiksi. Pikriinihappo regeneroidaan ilmakehän hapella. [12, s. 850–851; 13, s. 260.]

## Absorptio- ja strippausprosesseja

Absorptio- ja strippausprosesseja	
Prosessi	Kuvaus
Carl Still, Diamex, Cyclasulf tai ASK	Prosessissa rikkivety puhdistetaan koksamokaasusta ammoniakki-liuoksella, joka johdetaan ammoniakinpesurista. Pesuliuksesta strippataan rikkivety ja ammoniakki, joiden höyryt ohjataan Claus- tai rikkihappolaitokseen. [11, s. 4.]
Vacasulf	Vacasulf-prosessi soveltuu ammoniakkipitoisen koksamokaasun rikinpoistoon. Rikkivety absorboidaan natriumkarbonaatti- tai kaliumkarbonaattiliuoksella. Pesuliuos regeneroidaan kolonnissa korkeassa lämpötilassa ja alhaisessa paineessa. Rikkivety strippataan pesuliuksesta ja ohjataan Claus- tai rikkihappolaitokseen. [11, s. 4.]
Sulfiban	Sulfiban-prosessissa rikkivety puhdistetaan koksamokaasusta 2-aminoetanoliilla (MEA). Ammoniakki täytyy erottaa ennen Sulfiban-prosessia pesulioksen pilaantumisen estämiseksi. Rikkivety strippataan amiiniliuoksesta ja ohjataan Claus- tai rikkihappolaitokseen. [11, s. 4.]
Desulf	Desulf-prosessi on peruseriaaltaan sama kuin ASK-prosessi, mutta ammoniakin höyryt erotetaan rikkivedyn höyryistä, tuottaen ammoniumsulfaattia. [11, s 4.]