

## ZEFEKTIVNĚNÍ ODSÍŘENÍ BIOPLYNU

*Petr Buryan*

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze  
Petr.Buryan@vscht.cz*

*Provedená studie prokázala, že přidavek 0,1 % hm. sledovaného tenzidu k vypíracímu roztoku sulfanu z bioplynu neovlivňuje významně rychlost destrukce EDTA. Umožňuje však při stejném zatížení roztoku komplexu Fe-EDTA sulfanem podstatně snížit potřebný objem oxidačního vzduchu regenerujícího prací roztok a potřebný objem vypírací kapaliny, což snižuje významně ekonomickou náročnost desulfurace bioplynu.*

*Klíčová slova: bioplyn, odsíření, organické komplexy EDTA*

Došlo 2. 12. 2013, přijato 6. 3. 2014

### 1. Úvod

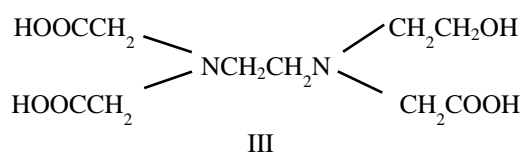
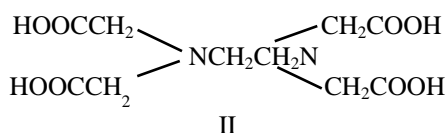
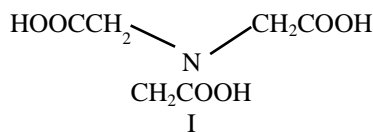
Odsíření bioplynů vznikajících při fermentaci exkrementů z velkovýkrmen skotu či prasat se provádí řadou suchých, mokrych, adsorpčních či absorpčních metod, atd. [1]. Mezi metody oxidačně-redukční zachycující sulfan řadíme metodu chelátovou, kde komplexní chelátová vazba polyvalentního kovu v absorpčním roztoku umožňuje jeho snadný vratný oxidačně – redukční přechod mezi jednotlivými iontovými stavy.

### 2. Chelátová metoda

Chelátový proces využívaný při odsíření zemních plynů a produktů zpracování uhlí [2 - 27], resp. i bioplynů [28-33] je průmyslově chráněn v různých modifikacích za různého uspořádání aparátů optimalizujících jak možnosti chemických reakcí, tak i pracovní podmínky a jeho ekonomiku.

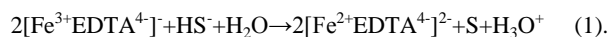
Vlastní, poměrně jednoduchá vypírka, je prováděna vodným roztokem buď ve zkrápěných reaktorech, nebo za pomoci Venturiho praček. Zpětná oxidace chelátové vázaného železa je zajišťována za pomoci vzdušného kyslíku. Rychlost, účinnost a ekonomika procesů je ovlivněna koncentrací a stálostí chelátu, jeho cenou, pufrační pH vypíracího roztoku, teplotou roztoku, rychlostí a náročností oxidace, atd.

Nejčastěji aplikovanými chelatačními látkami v praxi jsou kyselina nitrilotrioctová (NTA, prům. označované jako Syntron A) (I), ethylendiaminotetraoctová (EDTA, Syntron B) (II) nebo 2-hydroxyethylen-diaminotrioctová (HEDTA) (III), méně častěji jsou to potom diethylentriaminopentaoctová (DTPA), 1,2-diaminocyklohexan-N,N-tetraoctová (CDTA), nebo alkalické soli těchto kyselin



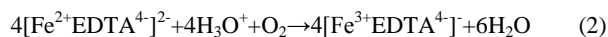
V počátečním období jako komplexotvorná substance v jednotlivých vypíracích technologiích byla většinou používána EDTA, v následujícím období HEDTA nebo směsi EDTA-HEDTA nebo EDTA-NTA a to ve formě sodných solí.

Vlastní zachycování sulfanu lze rozdělit na několik fází. V první nastává jeho absorpce v alkalickém vodném roztoku za vzniku iontů HS<sup>-</sup>. Ve druhé fázi poté následuje reakce mezi iontem Fe<sup>3+</sup> vázaným ve formě sendvičového komplexu aminokyseliny - např. EDTA a iontem HS<sup>-</sup> podle rovnice 1:



Jednotlivé reakce probíhají prakticky okamžitě při styku bioplynu obsahujícího sulfan s pracím roztokem ato již ve vypíracím agregátu.

K převedení pracího roztoku zpět na aktivní formu je používána oxidace vzdušným kyslíkem:



Vypírací roztok zachycuje sulfan až do vyčerpání jeho oxidační kapacity, která se vizuálně projevuje mj. odbarvením červeného roztoku.

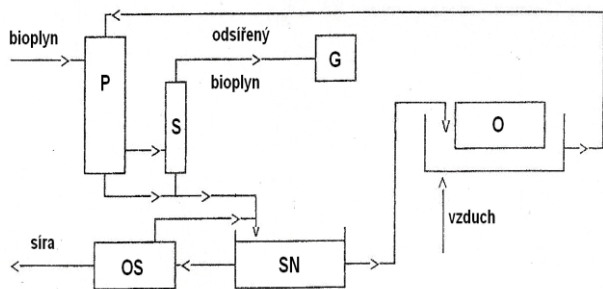
Aby byla zaručena správná funkce vypíracího procesu a minimalizovány náklady spojené se ztrátou účinnosti vypíracího roztoku, je nutno během procesu udržovat na optimální hodnotě několik jeho základních parametrů.

V první řadě je třeba udržovat koncentraci EDTA v oblasti desetin mol/l a koncentraci železa mírně pod stechiometrickou koncentrací. Současně je potřebné udržovat pufrovacími činidly hodnotu pH v počáteční fázi na cca 9, resp. udržovat teplotu roztoku chlazením v oxidérech na nejnižší možné úrovni. Kyselé roztoky již vykazují nízké reakční rychlosti a příliš alkalické, tj.

při pH 10 až 11 nejsou již selektivní a vypírají rovněž oxid uhličitý.

Regeneraci oxidačně-redukčního pracovního roztoku je možné zlepšit tím, že se k pracovnímu roztoku přidá povrchově aktivní látka [29] nebo se na práci roztok působí regeneračním plynem s obsahem elementárního kyslíku výhodně v oblasti 40 – 80 % obj. a to za tlaku vyššího než je tlak čistého bioplynu, přičemž regenerační plyn lze i využít v navazující energetice [28]. Další možností, jak zvýšit efektivitu diskutovaného procesu, zejména pak separaci vznikající síry, je přidávek železa do vypíracího roztoku chelátově vázaných měďnatých soli v množství do 5 g/l a nebo aldehydů s počtem uhlíku 1 až 3 v množství do 50 g/l [30].

Zařízení instalované v bioplynové stanici odsiřovalo bioplyn z procesu fermentace prasečí kejdy, ve kterém se koncentrace  $H_2S$  pohybovala okolo 0,3 % obj. Odsířený bioplyn o výhřevnosti cca 22 MJ/m<sup>3</sup> byl operativně spotřebováván pro ohřev fermentorů, pro přípravu teplé užitkové vody a pro výrobu elektrické energie dle ročního období (zima/léto) a provozu vepřina. Bioplyn se vyvíjel ve dvou betonových vyhřívacích nádržích o objemu 3000 m<sup>3</sup> vytápěných odsířeným bioplynem na 40 °C. Jeho produkce ze zpracovávané sušiny kejdy dosahovala 450 l/kg. Schéma realizované bezobslužné odsiřovací jednotky je uvedeno na obrázku 1.



**Obr. 1** Schéma odsíření bioplynu z fermentace prasečí kejdy

P - pračka, S - separátor plynu, SN - sedimentační nádrž, OS - oddělení síry, O - oxidér, G – generátor

Používaná koncentrace EDTA byla 0,12 mol/l, koncentrace  $NaHCO_3$  60 g/l (pro udržení pH na cca 9) a Fe 0,09 mol/l. Koncentrace sulfanu v odsířeném bioplynu se pohybovala při běžném provozu v rozmezí 40 až 50 mg/m<sup>3</sup>.

### 3. Experimentální část

Cílem práce bylo ověřit zefektivnění procesu oxidace vypíracího roztoku přidávkou povrchově aktivní látky (tenzidu) a snížení nákladů na desulfurační technologii a současně i množství odpadního plynu z oxidéru.

#### 3.1. Sledované roztoky

Na základě laboratorních zkoušek a dlouhodobých zkušeností byly k odzkoušení vlivu vytipované tenzi-

du – Slovanik T-610 použity dva pracovní roztoky, které jsou specifikovány v tabulce 1.

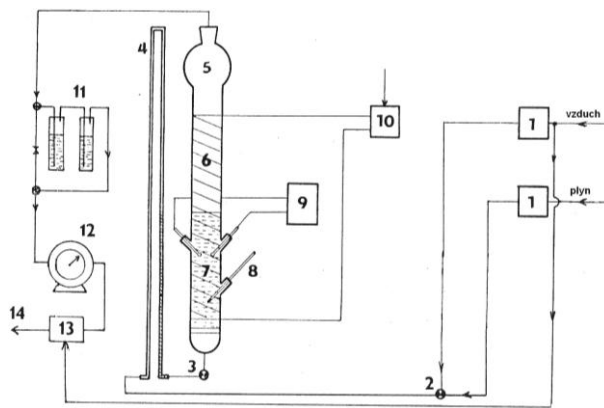
**Tabulka 1** Složení sledovaných roztoků

Komponenta	Prací roztok N	Prací roztok T
EDTA	103,36 mmol/l	103,36 mmol/l
Fe	100,80 mmol/l	100,80 mmol/l
$Na_2CO_3$	40 g/l	40 g/l
Tenzid	-	0,707 g/l

Prací roztok označený N představoval normální pracovní roztok, roztok T pak obsahoval 0,07 % hm. tenzidu, což prakticky neovlivňuje počáteční solnost roztoku. Použitý tenzid – Slovanik T-610 představuje kopolymer ethylenoxidu a polypropylenoxidu obsahujícího polypropylenovou část o molekulové hmotnosti 1500 - 2000 a 7 - 15 % hm. vázaného ethylenoxidu.

#### 3.2. Popis aparatury

Vlastní měření bylo prováděno na aparatuře znázorněné na obrázku 2. Celkové množství prošlého bioplynu bylo v obou případech 4800 l, množství vzduchu prošlého reaktorem s roztokem N bylo 7200 l, s roztokem T 2400 l. Obsah sulfanu se pohyboval v rozmezí 6,39 – 8,91 g/l plynu, přičemž průměrná koncentrace  $H_2S$  byla 7,70 g/m<sup>3</sup>. Průtok plynu kontrolovaný plynoměrem byl průběžně udržován na 21 l/min. Jeden cyklus představoval jednu redukci a jednu oxidaci.



**Obr. 2** Schéma modelové aparatury

1 - regulační jehlový ventil, 2 - dvojcestný kohout, 3 - vyměnitelný spoj, 4 - bezpečnostní uzávěr, 5 - odpěňovací prostor reaktoru, 6 - odporové topení reaktoru, 7 - vypírací roztok, 8 - měření teploty, 9 - pH metr se dvěma elektrodami, 10 - regulační transf., 11 - výstup pro odběr výstupního plynu, 12 - mokvý plynoměr, 13 - vzduchový ejektor, 14 - výstup odsířeného plynu

### 4. Výsledky a diskuse

Hlavním cílem měření bylo ověření předpokládané funkce tenzidu. Kromě sledování tohoto vlivu byly v průběhu měření sledovány účinnost odsíření, koncentrace EDTA a Fe v obou roztocích, pH a teplota.

Bylo prokázáno, že účinnost odsíření neklesla během všech sledovaných cyklů pod 99,1 %. Zkrácený průběh změn pH obou roztoků uvádí tabulka 2. Výsledky týkající se koncentrace EDTA jsou uvedeny v tabulce 3, koncentrace Fe v tabulce 4.

**Tabulka 2** Průběh pH během měření

Cyklus	Prací roztok N		Prací roztok T	
	oxidace	redukce	oxidace	redukce
1	8,78	6,06	8,40	6,60
10	8,70	7,15	8,54	7,15
20	8,91	7,17	8,90	6,87
30	8,70	6,90	8,31	6,50
40	8,65	6,66	8,22	6,35
50	8,75	6,80	8,50	6,56
60	8,40	6,45	8,29	6,30
70	8,56	7,16	8,33	6,79
80	8,84	7,17	8,49	6,97
90	8,65	6,75	8,53	6,84
100	8,80	7,37	8,77	7,18

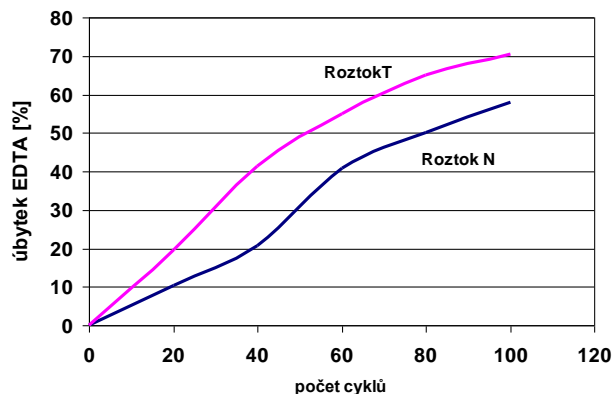
**Tabulka 3** Koncentrace EDTA během měření – mmol/l

Cyklus	Prací roztok N	Prací roztok T
0	103,36	103,36
20	92,66	83,16
40	81,86	60,62
60	61,14	46,63
80	51,53	36,28
100	43,52	30,57

**Tabulka 4** Koncentrace Fe během měření – mmol/l

Cyklus	Prací roztok N	Prací roztok T
0	100,80	100,80
20	100,58	91,99
40	100,33	83,90
60	95,28	68,74
80	80,87	66,21
100	78,34	61,50

Jak dokumentuje tabulka 3, koncentrace EDTA po 100 cyklech u roztoku N byla 43,5 mmol/l, u roztoku T klesla na 30,6 mmol/l. V přítomnosti tenzidu tedy docházelo k rychlejší destrukci EDTA. Rozdíl cca 15 mmol/l byl zaznamenán po 60 cyklu, po 100 cyklech byl pak 13 mmol/l. Uvědomíme-li si však, že k oxidaci postačovalo vždy pouze 1/3 objemu vzduchu, pak v provozních podmínkách tomu odpovídá možnost použití jen 1/3 objemu vypírací kapaliny, než bylo realizováno v provozu, což je velmi významná výhoda. Nelze však vyloučit, že při dalším průběhu cyklického odsířovacího procesu dojde k postupnému snížení rozdílu EDTA u obou roztoků – viz obrázek 3.



**Obr. 3** Úbytek EDTA

V provozních podmínkách se tento faktor s ohledem na možné promývání separované síry demivodou může projevit diametrálně rozdílně.

Účinnost odsíření během celého měření se u obou roztoků pohybovala nad 99 %. U roztoků s tenzidem byla v průměru o poznání lepší. 99 % účinnost byla i po 100 cyklu, což dokladuje dobrou funkci roztoku, kterou tenzid nepříznivě neovlivňuje. Při snížení objemu vzduchu vhaněného k oxidaci, lze vedle snížení energetických nákladů očekávat další příznivý efekt a to snížení teploty vypíracího roztoku. K jeho zahřívání totiž dochází průchodem teplého zkomprimovaného vzduchu.

Úbytek železa z pracích roztoků odpovídá v obou případech výnosu filtrací separované síry, což lze z jisté části předpokládat i u EDTA, kde probíhá zejména její destrukce [24]. S ohledem na snížení spotřeby vzduchu k oxidaci, vzhledem ke snížení povrchového napětí vypíracího roztoku lze očekávat, že tento faktor se může příznivěji promítnout i do provozních podmínek celého procesu odsíření, zejména pak do období, kdy účinnost odsíření s normálním roztokem klesá pod 80 %.

Zmenšení objemu vypírací kapaliny spojené se snížením nákladů na jeho přípravu – tj. množstvím potřebných hmotností EDTA, Fe a uhličitanu vedle nákladů na potřebné množství tenzidu vede k významným ekonomickým úsporám. Totéž se týká nákladů i na oxidaci absorpčního média.

## 5. Závěr

Bylo prokázáno, že přidavek 0,1 % hm. sledovaného tenzidu k vypíracímu roztoku neovlivňuje významně v oblasti 100 pracovních cyklů rychlost destrukce EDTA. Umožňuje však při stejném zatížení roztoku sulfanem podstatně snížit potřebný objem oxidačního vzduchu a tudíž i potřebný objem vypírací kapaliny.

## Literatura

1. Veselá K., Ciahotný K., Procházková A., Vrbova V.: Odstraňování sulfanu z bioplynu, Paliva 2, str. 21 (2010).
2. US 3,622,273(1971).
3. EP 0 215 505 (1986).
4. US 4,356,155 (1982).

5. US 4,382,918 (1983).
6. US 4,388,293 (1983).
7. US 4,400,368 (1983).
8. US 4,278, 646 (1981).
9. US 4,622,212 (1986).
10. US 4,436,716 (1984).
11. US 4,485,082 (1984).
12. US 4,485,083 (1984).
13. USSR 1,358,986 (1987).
14. US 4,461,754 (1984).
15. Jp. 62,197,127 (1987).
16. US 4,009, 251 (1977).
17. US 4,643,886 (1987).
18. DE 34 44 252 Al.
19. Žufniček J., Štěpánek A., Buryan P., Kůstka M., Vodsedálek J., Zacher J.: CZ, AO 210517.
20. Buryan P., Češka T., Zacher J.: Příspěvek k odsíření expanzních plynů chelátovou metodou, Plyn/Gas 66, (4) 114 (1986).
21. Demmink J.F., Beenackers A.A.C.M.: Gas Desulfurization with Ferric Chelates of EDTA and HEDTA, Ing. Eng. Chem. Res. 37, (4) 1444 (1998).
22. Piché S., Larachi F.: Hydrosulfide Oxidation Pathways in Oxid Solution Containing Iron(III) chelates, Environmental Science & Technology 41, (4) 1206 (2007).
23. Piché S., Larachi F.: Degradability of Iron(III)-amonicarboxylate Complexes in Alkaline Media, Industrial & Engineering Chemistry Research 44, (14) 5053 (2005).
24. Buryan P., Jelínek L.: Snižování účinnosti chelátového odsíření, Plyn 75,(6) 145 (1996).
25. Rush J.D., Koppenol W.H.: J. Am. Chem. Soc. 110, 4957 (1988).
26. Kučera J., Buryan P., Zacher J.: CZ, AO 245 551.
27. Zacher J., Buryan P.: CZ, AO 245 152.
28. Buryan P., Zacher J., Palatý J.: CZ, AO 221 457.
29. Buryan P., Palatý J., Jonáš J.: CZ, AO 257595.
30. Buryan P., Palatý J., Jonáš J.: CZ, AO 268269.
31. Palatý J., Jonáš J., Buryan P.: CZ, AO 243 546.
32. Zacher J., Buryan P., Palatý J., Jonáš J.: CZ, AO 224 292.
33. Palatý J., Buryan P.: CZ, AO 273 956.

## Summary

*Buryan Petr*

*Institute of Chemical Technology, Prague*

### *Streamlining of biogas desulphurisation*

The article introduces study focusing on improving efficiency of EDTA destruction within biogas desulphurisation. The study analysed impact of addition of 0.1 wt % of surfactant to scrubbing solution hydrogen sulphide from biogas. Although this addition did not significantly affect the EDTA destruction rate, it enabled reducing the volume of the required solution as well as the volume of the scrubbing liquid. Thereby, the addition in effect significantly reduces the economic cost of biogas desulphurisation.