

ODSTRAŇOVÁNÍ SULFANU Z BIOPLYNU

Kristýna Veselá^a, Karel Ciahotný^b, Alice Procházková^b a Veronika Vrbová^b

¹ ČZU, Katedra technologických zařízení staveb, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 – Suchbátka,
e-mail: kristyna.vesela@seznam.cz

² VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6,
e-mail: alice.prochazkova@vscht.cz, karel.ciahotny@vscht.cz, veronika.vrbova@vscht.cz

Jedním ze způsobů účinného odstraňování sírných sloučenin z plynů je jejich adsorpce na aktivním uhlí. Práce se zabývá testováním vybraných typů aktivního uhlí k odstraňování sulfanu z bioplynu produkovaného na ústřední čistírně odpadních vod Praha-Bubeneč. Byly sledovány účinnost odstraňování sulfanu z bioplynu v závislosti na množství bioplynu prošlém jednotlivými adsorbéry a stupeň nasycení jednotlivých adsorbentů sírou po ukončení testování.

Došlo 26. 2. 2010, přijato 23. 3. 10

1. Úvod

Energeticky využitelné plyny, jako jsou např. zemní plyn, skládkový plyn či bioplyn, obsahují látky, které mohou komplikovat jejich následné využití. Mezi tyto látky patří především sloučeniny síry. Typickým představitelem sírných sloučenin v plynech je H_2S , který se nachází především v bioplynu a může zde dosahovat i značně vysokých koncentrací pohybujících se v jednotkách až desítkách g/m^3 plynu. Bioplyn může dále obsahovat i malé množství organických sloučenin síry, například thiolu.

Jednou z metod pro odstranění sírných látek z plynu je adsorpce, kde jsou nežádoucí látky fixovány na povrchu pevného sorbentu. Často se k tomuto účelu používají adsorbenty na bázi aktivního uhlí. Speciálním typem aktivního uhlí je impregnované aktivní uhlí, které je schopno zajistit oxidaci sírných látek na elementární síru i bez přítomnosti kyslíku v čištěném plynu. Pro záchyt sulfanu se běžně využívá aktivní uhlí impregnované jódem. Velmi dobrých výsledků je však dosahováno i s jinými typy impregnace. Speciální impregnační přísady zajišťují nejen velmi vysokou účinnost odsíření plynu, ale i velmi vysokou adsorpční kapacitu aktivního uhlí vůči sulfanu a thiolům.

Za použití pilotní adsorpční aparatury byly testovány různé adsorpční materiály na bázi aktivního uhlí k odstraňování sulfanu z bioplynu produkovaného anaerobním rozkladem čistírenských kalů na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze-Bubeneč. U jednotlivých typů testovaných adsorbentů byla sledována účinnost odstraňování sulfanu z bioplynu a nasycení sorbentů sírou po ukončení testů.

2. Teoretická část

Bioplyn je produktem anaerobního rozkladu organické hmoty, ke kterému dochází v přítomnosti vhodných bakterií a dalších mikroorganismů. Jeho majoritními složkami jsou methan a oxid uhličitý. Kromě toho obsahuje bioplyn celou škálu minoritních

komponent, z nichž některé způsobují problémy při jeho následném energetickém využití.

Síra je v bioplynu přítomna buď jako síra organicky vázaná v podobě merkaptanů, organických sulfidů či disulfidů, nebo jako anorganická síra v nejjednodušší sírné sloučenině - v sulfanu [1]. Množství sulfanu, které v bioplynu nalezneme, je přednostně určováno složením substrátu použitého k výrobě bioplynu. Rozmezí koncentrací, ve kterých se sulfan v bioplynu pohybuje, je velmi široké a závisí především na koncentracích sírných látek ve vstupním substrátu a použité technologii fermentace; bioplyn lze podle tohoto kritéria rozdělit na bioplyn s technologicky nevýznamným podílem sulfanu (do $50 mg/m^3$), bioplyn s nízkým podílem sulfanu ($50 - 250 mg/m^3$), bioplyn se středním podílem sulfanu ($250 - 1500 mg/m^3$) a bioplyn s vysokým podílem sulfanu (nad $1500 mg/m^3$) [2]. Odsiřování je obzvláště důležité při použití bioplynu jako paliva kogeneračních jednotek, kdy výrobci požadují maximální obsah sulfanu v bioplynu do $500 mg/m^3$. Instalace technologie odsiřování znamená zvýšení investičních a provozních nákladů. Někteří provozovatelé tak dokonce považují za levnější častou výměnu oleje a poškozených částí kogeneračních jednotek, případně častější výměnu celého motoru kogenerační jednotky, než provádět odsiřování bioplynu [3]. Velmi nepříjemné jsou korozivní účinky produktů spalování bioplynu obsahujícího sulfan, kdy se zejména při vyšších koncentracích sulfanu v plynu tvoří kyselina sírová, způsobující korozi zařízení, se kterými přichází do styku. Typická je vysoká koroze kontaktů zapalovacích svíček, koroze olejových těsnění a ložisek klikové hřídele. Při spalování bioplynu s vysokým obsahem sulfanu v plynových kotlích dochází ke značné korozi spalínového traktu.

V bioplynu byly stanoveny i další formy organicky vázané síry, jejich nalezená rozmezí obsahů jsou uvedena v tabulce I [2].

Tab. 1 Rozmezí obsahů organických sloučenin síry v bioplynu [2]

Složka	Nalezená koncentrace [mg/m ³]
methylmerkaptan	0,1 - 30
ethylmerkaptan	0 - 20
dimethylsulfid	1,6 - 4
diethylsulfid	0,02 - 40
sirouhlik	< 0,5 - 20
karbonylsulfid	< 0,1 - 1,9

Pro odstraňování sulfanu z plynů se v provozní praxi používají absorpční a adsorpční metody. Absorpční metody používají k odstranění sulfanu prací kapaliny, ve kterých se sulfan dobře rozpouští. Takovou látkou je například methanol, který je využíván jako prací kapalina v procesu odsíření plynu Rectisol, vyvinutém německou firmou Lurgi [4]. Pro odstraňování sulfanu z relativně malých objemů bioplynu se osvědčily především adsorpční metody, kdy se sulfan zachycuje na pevných adsorbentech. Používá se speciální impregnované aktivní uhlí, které je schopno zajistit oxidaci sulfanu na elementární síru i bez přítomnosti kyslíku v čištěném plynu. Speciální impregnační přísady zajišťují nejen velmi vysokou účinnost odsíření plynu, ale i velmi vysokou adsorpční kapacitu aktivního uhlí vůči sulfanu. Aktivní uhlí je impregnováno látkami, které mají silný oxidační účinek, jako například $KMnO_4$ nebo sloučeniny šestimocného chromu. Tyto látky oxidují adsorbovaný sulfan na elementární síru nebo jiné oxidační produkty. Pro oxidaci sulfanu proto není nutné k čištěnému plynu přidávat vzduch [5].

Adsorpční technologie odsíření bioplynu pomocí speciálního aktivního uhlí vyvinutá v minulých letech na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší na VŠCHT Praha používá adsorbent impregnovaný sloučeninami šestimocného chromu [6]. Tato technologie byla provozně aplikována k odsíření bioplynu na 4 čistírnách odpadních vod v ČR (Znojmo, Prostějov, Kroměříž, Kralupy nad Vltavou). Mnohaleté provozní zkušenosti ukazují, že technologie dosahuje velmi vysoké účinnosti odsíření plynu a velmi vysokého stupně nasycení adsorbentu sírou, který přesahuje 25 % hm. Toto speciální aktivní uhlí se dále využívá také k odsíření zemního plynu těženého z podzemního zásobníku plynu Kirchheilingen v Německu, kde se odsiřuje až 65 tis. m³ zemního plynu za hodinu při tlaku až 65 barů. Kromě sulfanu se na aktivním uhlí zachycují také merkaptany. I zde je dosahováno vysoké účinnosti čištění plynu od siriých látek a vysokého stupně nasycení adsorbentu sírou.

3. Experimentální část

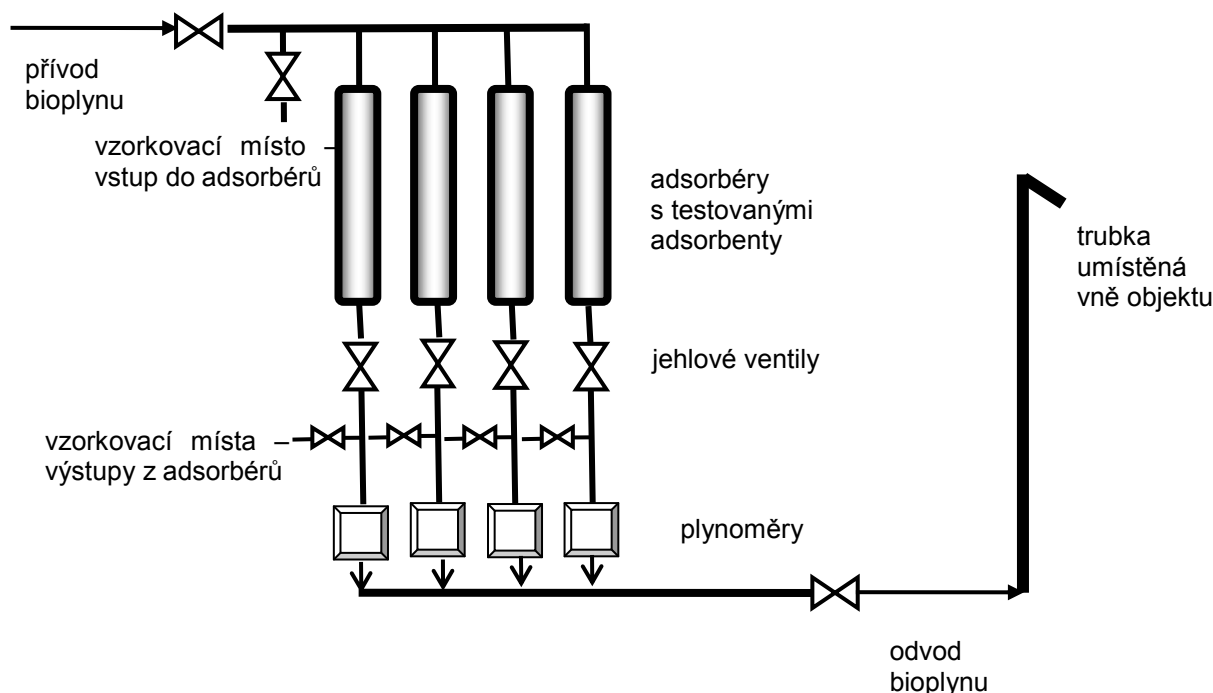
Na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze-Bubenči byly testovány různé druhy aktivního uhlí pro záchyt sulfanu z reálného bioplynu. Během testů byla

sledována účinnost záchytu sulfanu v závislosti na množství bioplynu prošlého jednotlivými adsorbéry. Měření obsahu sulfanu v plynu bylo prováděno analyzátozem Severin používajícím ke stanovení koncentrace sulfanu speciální chemický senzor. Před každou sérií měření byl analyzátor kalibrován s použitím kalibrační směsi sulfan – methan.

K testování byly vybrány následující typy aktivního uhlí:

- AP 4-60 – dodavatel: JaKo Líbeznice (běžné neimpregnované aktivní uhlí)
- Solarcarb C3 – dodavatel: JaKo Líbeznice (impregnované aktivní uhlí určené k odstraňování siriých sloučenin, dusíkatých látek a dalších látek z plynů neobsahujících kyslík)
- HS-10 – dodavatel Silcarbon Aktivkohle (aktivní uhlí určené k odstraňování formaldehydu z plynů)
- CCA4 – dodavatel Silcarbon Aktivkohle (impregnované aktivní uhlí určené k odstraňování siriých sloučenin z plynů)

Testování bylo prováděno s použitím aparatury znázorněné schematicky na obr. 1. Aparatura se skládá ze 4 ks kovových adsorbérů o průměru 40 mm a délce 1 m vyrobených z antikorozi oceli, ve kterých jsou umístěny jednotlivé testované adsorbenty. Přívod bioplynu do aparatury je proveden pružnou tlakovou teflonovou hadicí s kovovým opředěním (Swagelok) o průměru 10 mm, bioplyn je dále pomocí rozvodného potrubí rozveden do jednotlivých adsorbérů. Plyn je do testovacího zařízení odebírán z bioplynového potrubí čistírny v úpravně plynu po ochlazení na teplotu cca 10 °C a následném zpětném ohřátí na teplotu cca 25 °C. Relativní vlhkost plynu se pohybuje v rozmezí od 30 do 40 %.. Přívodní potrubí bioplynu i všechny adsorbéry jsou tepelně izolovány izolací z PUR pěny. Za každým adsorbérem je jehlový regulační ventil umožňující regulaci průtoku bioplynu příslušným adsorbérem. Průtoky plynu (prošlé objemy bioplynu) jsou měřeny suchými membránovými plynoměry, které jsou umístěny za jednotlivými adsorbéry. Na potrubí před adsorbéry je dále umístěn vzorkovací ventil umožňující odběry vzorků bioplynu pro stanovení obsahu sulfanu v bioplynu vstupujícím do testovacích adsorbérů. Další vzorkovací místa opatřená regulačními ventily se nacházejí za každým z adsorbérů. Po průchodu adsorbéry a plynoměry je bioplyn sveden do sběrného potrubí a pružnou tlakovou teflonovou hadicí odveden mimo uzavřený prostor objektu úpravy bioplynu a rozptylován přes kovovou trubici do ovzduší. Přívodní potrubí pro přívod bioplynu do testovací aparatury a odvodní potrubí pro odvod bioplynu z aparatury jsou osazena uzavíracími kohouty umožňujícími plynotěsné uzavření celé testovací aparatury v případě, kdy je z nějakého důvodu nutné přerušit testování.



Obr. 1: Schéma pilotní aparatury pro testování adsorbentů k odstraňování sulfanu z bioplynu

Testované adsorbenty byly naplněny do jednotlivých adsorbérů a vážením byla zjištěna hmotnost každého adsorbentu použitého k testování. Adsorbéry s adsorbenty byly poté zapojeny do testovací aparatury, která byla připojena ke zdroji bioplynu a natlakována na provozní tlak (přetlak asi 80 kPa). Následně byla vyzkoušena těsnost celé aparatury při provozním tlaku bioplynu. Byly zaznamenány výchozí stavy všech plynoměrů a pak byly otevřeny jehlové regulační ventily za všemi adsorbéry; následně byl nastaven průtok bioplynu ve všech adsorbérech na cca 500 dm³/hod. V týdenních intervalech bylo prováděno měření koncentrace sulfanu v bioplynu vstupujícím do testovací aparatury a vystupujícím z jednotlivých adsorbérů. K měření koncentrací sulfanu v bioplynu byl používán analyzátor Severin se speciálním chemickým senzorem citlivým na sulfan.

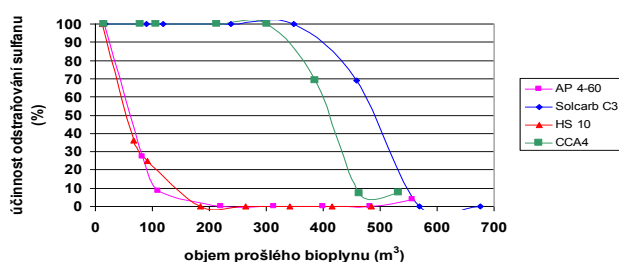
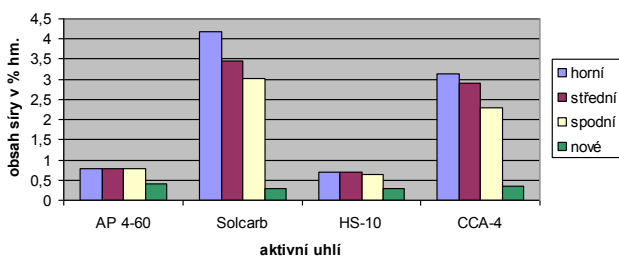
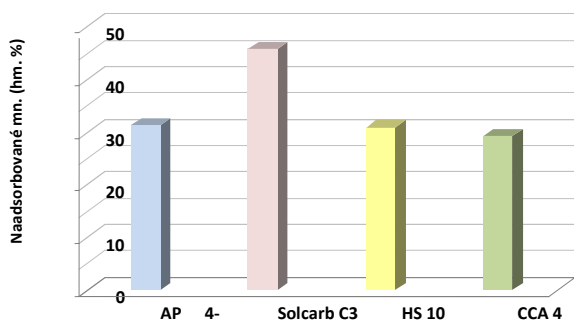
Testování bylo ukončeno po vyrovnání koncentrací sulfanu v bioplynu vystupujícím ze všech adsorbérů s jeho koncentrací měřenou na vstupu do testovací jednotky, kdy účinnost odsíření bioplynu ve všech adsorbérech poklesla na nulu. Po ukončení testů byly všechny adsorbenty vyjmuty z adsorbérů a vážením byly zjištěny přírůstky jejich hmotností. Nasycené adsorbenty byly podrobeny elementární analýze s cílem zjistit obsah síry. Byly analyzovány vzorky adsorbentu z horní vrstvy adsorpčního lože nejbližší ke vstupu bioplynu do adsorbéru, z prostřední části adsorpčního lože a ze spodní části adsorpčního lože nacházející se nejbližší k výstupu plynu z adsorbéru.

4. Výsledky a diskuze

Bioplyn produkovaný na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze-Bubeneč obsahuje nízký obsah sulfanu, který se v době testování pohyboval od cca 25 do cca 75 mg/m³. Tyto koncentrace jsou tak nízké, že nepůsobí korozní problémy motorů kogeneračních jednotek ani spalovacího traktu. Přes to byly při testování jednotlivých typů aktivního uhlí k odstraňování sulfanu z tohoto bioplynu zaznamenány významné rozdíly v chování jednotlivých adsorbentů i jejich nasycení sírou po ukončení pokusů. Koncentrace sulfanu v bioplynu vstupujícím do testovací aparatury i jeho koncentrace v bioplynu vystupujícím z jednotlivých adsorbérů během prováděných testů jsou uvedeny v tabulce 2. Z těchto koncentrací pak byla vypočtena účinnost odsíření bioplynu na jednotlivých adsorbentech v závislosti na prošlém objemu bioplynu. Tyto závislosti znázorňuje obr. 2. Na obr. 3 jsou pak znázorněny zjištěné koncentrace síry ve vzorcích adsorbentů odebraných z různých míst jednotlivých adsorbérů po ukončení testování. Obr. 4 znázorňuje celkové přírůstky hmotností jednotlivých adsorbentů na konci testů. Výsledky testování různých typů aktivního uhlí k odstraňování sulfanu z bioplynu reálného složení ukázaly diametrálně odlišné chování impregnovaných a neimpregnovaných typů. Zatímco na neimpregnovaných typech aktivního uhlí patrně dochází v prostředí bez kyslíku pouze k fyzikální adsorpci sulfanu, jsou adsorpční kapacity těchto aktivních uhlí nízké a pohybují se mezi 0,5 - 1 % hm.

Tabulka 2: Koncentrace sulfanu a objemy prošlého plynu během testování adsorbentů

vstup	koncentrace H ₂ S (ml/m ³)				objem prošlého bioplynu (m ³)			
	AP 4-60	Solcarb	HS-10	CCA	AP 4-60	Solcarb	HS-10	CCA
24	0	0	0	0	14,9	17,2	12,4	14,9
22	16	0	14	0	81,9	89,7	68,1	80,1
24	22	0	18	0	110,5	118,9	91,9	107,6
22	22	0	22	0	221,1	237,3	184,7	213,5
26	26	0	26	0	313,6	347,9	264,2	302,4
26	26	8	26	8	400,2	459,0	341,3	385,9
28	28	28	28	26	482,0	569,1	415,8	463,3
52	50	52	52	48	557,4	676,4	485,0	532,8

**Obr. 2:** Účinnost odstraňování sulfanu na jednotlivých adsorbentech**Obr. 3:** Obsah síry v jednotlivých adsorbentech odebraných z různých míst adsorbérů po ukončení testů**Obr. 4:** Celkové přírůstky hmotnosti jednotlivých adsorbentů po ukončení testů

Tomu odpovídá i rychlý pokles účinnosti odsiřování bioplynu v poměrně krátké době po zahájení pokusů. Jiné chování vykazují impregnované typy aktivního uhlí, které jsou schopny oxidovat sulfan z bioplynu na jiné látky, čímž se velmi prodlouží

interval, ve kterém je dosahováno velmi vysoké účinnosti odsiřování bioplynu a zároveň se dosáhne mnohem vyššího stupně nasycení sorbentu sírou po ukončení pokusů.

Všechny adsorbenty zachycují z bioplynu kromě sulfanu také celou řadu jiných látek, což je patrné z celkových přírůstků jejich hmotností po ukončení testování. Jedná se zřejmě o různé organické látky a částečně také i o vodní páru, i když relativní vlhkost bioplynu byla během celé doby testování vzhledem k jeho předchozí úpravě (chlazení a následný zpětný ohřev) v rozmezí 30 – 40 % rel., tedy v oblasti, kdy je ještě sorpce vodní páry na aktivním uhlí málo významná [7].

5. Závěr

V práci byly testovány různé typy aktivního uhlí k odstraňování sulfanu z reálného bioplynu produkovaného na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze-Bubenči. Koncentrace sulfanu v tomto bioplynu se v době provádění testů pohybovaly od 25 do 75 mg/m³, relativní vlhkost bioplynu v tomto období kolísala mezi cca 30 a cca 40 %.

V chování jednotlivých adsorbentů byly zaznamenány velké rozdíly. Zatímco neimpregnované typy aktivního uhlí AP č-60 a HS-10 přestaly po průchodu cca 100 m³ bioplynu sulfan zachycovat, u impregnovaných typů Solcarb a CCA 4 došlo k poklesu účinnosti zachytu sulfanu až po průchodu cca 400 m³ bioplynu. Tyto typy aktivního uhlí vykazovaly také zhruba troj až čtyřnásobné nasycení sírou po ukončení pokusů ve srovnání s předchozími dvěma typy neimpregnovaného aktivního uhlí.

Kromě sulfanu všechna aktivní uhlí zachycují také celou řadu jiných látek z bioplynu, což způsobí nárůst jejich hmotnosti po ukončení pokusů o cca 30 – 45 %.

Z testovaných typů aktivního uhlí se jako nejvhodnější pro účinné odstraňování nízkých koncentrací sulfanu z bioplynu jeví použití aktivního uhlí Solcarb příp. aktivního uhlí CCA 4, která jsou schopna dosáhnout přibližně 4 %, resp. 3 % nasycení sírou v prostředí bez přítomnosti kyslíku.

Literatura

1. Jeníček P., Zábranská J., Dohányos M., Straka F.: Síra v bioplynu – zdroje a příčiny problémů, Mezinárodní konference Bioplyn, České Budějovice, 2007.
2. Straka F.a kol.: Bioplyn – druhé rozšířené vydání, Gas, s. r.o., Praha, 2006.
3. Procházková A., Ciahotný K., Vrbová V.: Adsorpce sirných látek na speciálních absorbentech, Konference Aprochem, 2009.
4. Ciahotný K.: Provozní zkušenosti s odsířením bioplynu pomocí speciálního aktivního uhlí, Mezinárodní konference Bioplyn, České Budějovice, 2006.
5. Ciahotný K.: Adsorpční technologie odstraňování sulfanů z plynů, Konference moderní technologie čištění odpadních plynů, Milovy, 2000.
6. Ciahotný K.: Adsorpční materiál pro odstraňování sulfanu z plynů; Užité vzor č. 10081, 2000.
7. Ciahotný K.: Vlastnosti, výroba a použití uhlikatých adsorbentů, skriptá VŠCHT Praha, 2005.

Poděkování

Řešení této problematiky bylo realizováno za finanční podpory vyčleněné z prostředků výzkumného záměru MSM 6046137304 řešeného na Fakultě technologie ochrany prostředí VŠCHT Praha a společnosti Pražské vodovody a kanalizace a.s. Autoři příspěvku děkují MŠMT za finanční prostředky poskytnuté pro řešení úkolu a společnosti Pražské vodovody a kanalizace a.s.za umožnění měření.

Summary

Kristýna Veselá^a, Karel Ciahotný^b, Alice Procházková^b and Veronika Vrbová^b

^aCzech agricultural University, Prague

^bInstitute of Chemical Technology, Prague

Hydrogensulfide removal from biogas

Adsorption using activated carbon is one of the effective processes for the removal of sulfur substances from biogas. The work is focused on the testing of selected samples of activated carbon for hydrogen sulfide removal from biogas produced at the Central wastewater treatment plant Praha-Bubeneč. The efficiency of H₂S removal using selected adsorbents in the relation on the volume of purified biogas were measured and the sulfur content in the adsorbents after their saturation were estimated.