

SULFINT – ČESKÁ TECHNOLOGIE ODSÍŘENÍ PLYNU

Karel Ciahotný

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6
Karel.Ciahotny@vscht.cz

V článku je popsána jedna z technologií odsíření plynů vyvinutých v Čechách. Jedná se o technologii, která používá k odstraňování sulfanu z plynů organické komplexy různých kovů. Byla objevena a intenzivně zkoumána v ÚVP Praha a později také na VŠCHT Praha. První poloprovozní zkoušky proběhly s odsířením koksárenského plynu na Koksovně Vítězný únor v Ostravě, kde také bylo později postaveno první provozní zařízení pracující s danou technologií. Další provozní zařízení pracující s touto technologií bylo uvedeno do provozu v Palivovém kombinátu Antonína Zápotockého v Ústí nad Labem a sloužilo k odsíření expanzních plynů z tlakového čištění svítíplynu systémem Rectisol. Technologie byla pojmenována názvem Sulfint. Obě zařízení úspěšně pracovala až do ukončení provozu svítíplynového systému zásobování plynem v České republice v polovině devadesátých let minulého století.

Klíčová slova: plyn, odsíření, organické komplexy kovů.

Došlo 31. 08. 2021, přijato 25. 09. 2021

1. Úvod

Česká republika patří v oblasti plynárenství k nejvyšším zemím na světě. Za počátky rozvoje plynárenství v Čechách je považován rok 1847, kdy byla postavena a zprovozněna jedna z prvních karbonizačních plynáren v Evropě v Praze Karlíně. Plynárna dodávala svítíplyn pro osvětlování ulic města pražského. Následovaly stavby dalších plynáren v Brně, Praze, Liberci, Plzni a dalších českých městech. Významný rozvoj výroby svítíplynu v Čechách nastal v období po druhé světové válce. Po tlakové plynárně v Záluží u Litvínova, která byla zprovozněna již v období druhé sv. války, byly postaveny a zprovozněny další dvě moderní tlakové plynárny v Ústí nad Labem – Úžíně (v roce 1957) a ve Vřesové u Karlových Varů (v roce 1969). Tyto plynárny se spolu s některými koksovny na severní Moravě staly hlavními dodavateli svítíplynu pro dálkovodní a distribuční plynárenské soustavy, které byly v Čechách intenzivně budovány. Později po dokončení výstavby tranzitního plynovodu pro přepravu zemního plynu ze Sovětského svazu do střední a západní Evropy byla část svítíplynu vyráběná také ve štěpících stanicích ze zemního plynu v Praze, Úžíně a Havířově-Suché.

Aby bylo možné svítíplyn v dálkovodech přepravovat a následně distribuovat v rozvodných sítích, bylo nutné zavést jeho hluboké odsíření. K tomuto účelu byla ve všech tlakových plynárnách instalována technologie odsíření plynu Rectisol, která pracuje na principu fyzikální vypírky nežádoucích složek z plynu methanolem podchlazeným na nízké teploty. V tlakových plynárnách v Záluží a v Úžíně byla instalována jednoduchá varianta této technologie, kde docházelo k odstranění sirných látek, CO₂ a vyšších uhlovodíků z plynu v jediném stupni. V nejmodernější tlakové plynárně ve Vřesové pak byla použita tzv. selektivní varianta procesu Rectisol, kde docházelo k oddělenému odstraňování CO₂ a sirných sloučenin (spolu s vyššími uhlovodíky) [1]. Sirné sloučeniny odstraněné ze svítíplynu v podobě tzv. expanzních plynů

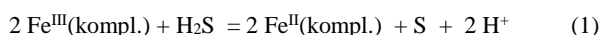
pak byly likvidovány spalováním a spaliny původně vypouštěny do ovzduší. Tato technologie však z důvodu nestabilního složení expanzních plynů (vysoký obsah CO₂, proměnlivý obsah vyšších uhlovodíků) nepracovala spolehlivě, což způsobovalo velmi nepříjemný zápach v okolí tlakových plynáren, který bylo cítit na velké vzdálenosti. Ze strany státních orgánů i veřejnosti byl na tlakové plynárny vyvíjen velký tlak s požadavkem vyřešení tohoto problému. Jednotlivé plynárny tento problém vyřešily různými způsoby. Plynárna v Záluží byla odstavena z provozu, v TP Vřesová byla postavena a zprovozněna nová jednotka termické likvidace expanzních plynů s výrobou kyseliny sírové [1] a v TP Úžín bylo v 70 letech min. století rozhodnuto o instalaci technologie Sulfint [2, 3]. Zařízení zde později postavené (zprovozněno v r. 1985) [2, 4] představovalo první velkou provozní jednotku na světě pracující s touto technologií. Již dříve (v r. 1978) však byla podobná technologie realizována pro dočištění koksárenského plynu na Koksovně Vítězný únor (dnes Svoboda) v Ostravě [5]. Upravený koksárenský plyn byl zde využíván k napájení rozvodných sítí svítíplynu.

Účelem práce je popsat a kriticky zhodnotit technologii odsíření založenou na využití komplexních, komerčně dostupných sloučenin, zejména komplexů železa. Způsoby odsíření jsou stále aktuální otázkou a popsání technologie může být využito např. při tepelném zpracování biomasy, čištění bioplynu a v dalších procesech odsířování různých plynů.

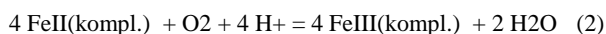
2. Technologie Sulfint

Problematikou zplyňování uhlí se v Čechách v období po druhé sv. válce zabýval především Ústav pro výzkum paliv v Běchovicích (ÚVP), kde byly vyvíjeny také různé technologie čištění vyrobeného plynu a zpracování vedlejších produktů vznikajících při tlakovém zplynění uhlí kyslíko-panní směsí. Na akademické půdě byla problematika zplyňování uhlí a navazujících procesů řešena

především na VŠCHT Praha. V ÚVP byla objevena a následně patentována také technologie odsíření plynu pomocí chelátových komplexů různých kovů [6–15], která se později stala základem procesu Sulfint. Odstraňování sulfanu z plynů je v této technologii realizováno jeho reakcí s komplexy vhodných kovů s organickými činidly. Dojde při tom k oxidaci sulfanu na elementární síru a redukci kovu chráněného organickým komplexem do nižšího oxidačního stupně, vázaného rovněž v organickém komplexu. Danou reakci na příkladu komplexů železa znázorňuje rovnice (1). Vazba kationtu v kovovém komplexu je velmi důležitá, protože komplex chrání daný kov před běžnými reakcemi se sulfanem, tedy tvorbou sulfidů a polysulfidů.



Regenerace pracího roztoku se provádí oxidací redukované formy komplexu vzdušným kyslíkem. Její průběh je vyjádřen následující rovnicí (2).



Tato technologie byla objevena náhodou. Původně bylo k odsíření plynu testováno zařízení naplněné železnými hoblinami, které reagovaly se sulfanem za vzniku polysulfidů a elementární síry. Tyto produkty zanášely použitý adsorbent, a proto byly vyplachovány nejdříve vodou a později různými roztoky organických látek za účelem zvýšení rozpustnosti produktů odsíření vylučovaných z plynu na povrchu železných hoblin [11]. Bylo zjištěno, že některá organická činidla převádějí železo do komplexů a právě tyto komplexy způsobují významné zvýšení účinnosti odsíření plynu. Výzkumu různých organických komplexů kovů k odsíření plynu byla v ÚVP věnována velká pozornost [16] a řada zjištěných poznatků byla patentově chráněna. Z provedených výzkumných aktivit vyplynuly následující poznatky:

- kovový kation vázaný v organickém komplexu musí existovat ve dvou různých oxidačních stupních a v obou stupních musí tvořit komplex s použitým komplexotvorným činidlem,
- oxidačně-redukční potenciál mezi oxidovanou a redukovanou formou daného komplexu se musí pohybovat v rozmezí hodnot 0,45–0,75 V (při 25 °C); při nižších hodnotách neprobíhá reakce komplexu se sulfanem a naopak, systémy s potenciálem vyšším než 0,75 V jsou obtížně regenerovatelné kyslíkem,
- konstanty stability oxidované i redukované formy komplexu musí být co nejvyšší; ty závisí nejen na konkrétním kovu, ale i na použitém komplexotvorném činidle,
- komplexotvorné činidlo by mělo být dobře rozpustné ve vodě nebo jiných rozpouštědlech použitých k přípravě pracího roztoku,
- komplexotvorné činidlo by mělo být komerčně dostupné v přijatelné cenové relaci.

Standardní oxidačně-redukční potenciály běžnějších kovových systémů jsou uvedeny v tabulce 1 [17].

Tab. 1 Standardní oxidačně-redukční potenciály běžnějších kovových systémů

Tab. 1 Standard oxidation-reduction potentials of more common metal systems

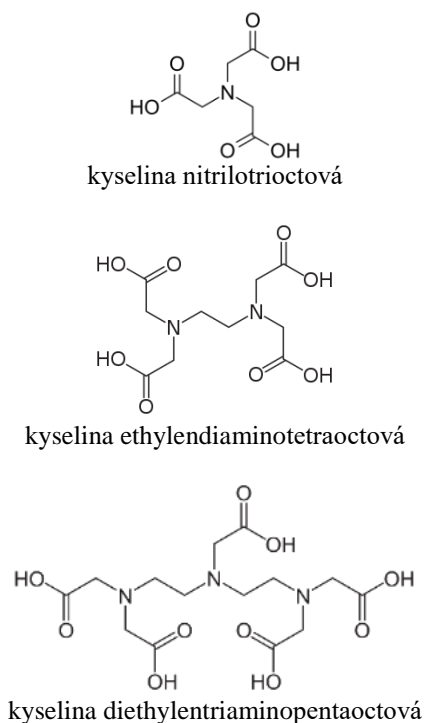
soustava	E° (V)	soustava	E° (V)
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	-0,255	$\text{Ti}^{3+} + 2e = \text{Ti}^+$	+1,25
$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$	-0,04	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,153	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,82

Z tabulky 1 je zřejmé, že nevhodnější potenciál má soustava organických komplexů s Fe^{3+} a Fe^{2+} , u které se dá předpokládat výborná reaktivita s H_2S , avšak obtížnější zpětná oxidace redukované formy komplexu na formu oxidovanou.

Jako vhodná komplexotvorná činidla se jeví aminopolykarboxylové kyseliny, které jsou v ČR vyráběny pod obchodním označením Syntrony. Jedná se konkrétně o:

- Syntron A – trojsodná sůl kyseliny nitrilotrioctové, (NTA),
- Syntron B – čtyřsodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové, (EDTA),
- Syntron C – pentsodná sůl kyseliny diethylentriaminopentaoctové, (DTPA),
- Syntron D – sodná sůl dihydroxyethylglycinu.

Strukturální vzorce jednotlivých vybraných aminopolykarboxylových kyselin znázorňuje obr. 1.



Obr. 1 Strukturální vzorce vybraných aminopolykarboxylových kyselin

Fig. 1 Structural formulas of selected aminopolycarboxylic acids

Tabulka 2 uvádí konstanty stability pK_s pro některé kovy a různá chelatační činidla na bázi Syntronů (pro molární poměr kov : Syntron = 1 : 1) [17].

Tab. 2 Konstanty stability pK_s komplexů některých kovů s chelatačními činidly na bázi Syntronů

Tab. 2 Stability constants of pK_s of some metal complexes with chelating agents based on Syntrons

kovový ion	Syntron A	Syntron B	Syntron C	Syntron D
Fe ³⁺	15,9	25,1	28,6	
Cu ²⁺	12,7	18,8	21,1	8,2
Ni ²⁺	11,3	18,6	19,6	6,4
Pb ²⁺	11,8	18,0	18,8	6,1
Fe ²⁺	8,8	14,3	16,7	4,3
Ca ²⁺	6,4	10,7	10,1	
Mg ²⁺	5,4	8,7	9,0	1,2

Z výše uvedené tabulky je zřejmé, že nejvyšší stability vykazují komplex železa s kyselinou ethylendiaminotetraoctovou a diethylentriaminopentaoctovou, které bude nejhodnější použít k přípravě odsířovacích roztoků.

V tabulce 3 jsou pak uvedeny rozpustnosti různých sodných solí kyseliny ethylendiaminotetraoctové ve vodě při různých teplotách [17].

Tab. 3 Rozpustnosti různých sodných solí kyseliny ethylendiaminotetraoctové ve vodě za různých teplot

Tab. 2 Solubilities of various sodium salts of ethylendiaminetetraacetic acid in water at different temperatures

sloučenina	rozpustnost v g/100 ml vody		
teplota:	22 °C	40 °C	80 °C
H ₄ EDTA	0,2	0,2	0,5
NaH ₃ EDTA	1,4	1,4	2,1
Na ₂ H ₂ EDTA	10,8	13,7	23,6
Na ₃ HEDTA	46,5	46,5	46,5
Na ₄ EDTA	60	59	61

Z údajů uvedených v tabulkách 1–3 vyplývá, že pro přípravu pracích roztoků komplexů kovů aminopolykarboxylových kyselin je výhodné použít komplexy železa s kyselinou ethylendiaminotetraoctovou, nitrilotrioctovou nebo diethylentriaminopentaoctovou. Rozsáhlý výzkum pracích roztoků komplexů železa s kyselinou ethylendiaminotetraoctovou byl v minulosti prováděn na VŠCHT Praha [18–21]. Vyplývaly z něj následující důležité závěry:

- nejčastěji používanými pracími roztoky jsou roztoky chelátové vázaného železa s aminopolykarboxylovými kyselinami,
- volba pH pracího roztoku závisí na několika faktorech, z nichž nejdůležitější jsou použité chelatační činidlo a složení čistěného plynu; pH pracího roztoku je

udržováno v alkalické oblasti (optimální hodnoty leží mezi 7,5 a 9,5),

- koncentrace komplexu v pracím roztoku závisí především na typu použitého vypíracího zařízení a složení čistěného plynu (obsahu H₂S),
- proces odsíření plynu může probíhat za normální nebo zvýšené teploty; vyšší teplota pracího roztoku má příznivý vliv na velikost částic vylučované síry,
- teplota a pH pracího roztoku ovlivňují také průběh vedlejších reakcí; při vyšších teplotách a vyšších hodnotách pH pracího roztoku je možné pozorovat zvýšenou tvorbu thiosíranu v pracím roztoku.

Reakce železitého komplexu EDTA se sulfanem je doprovázena změnou zbarvení pracího roztoku ze syté červené barvy (jako červené víno) do světle hnědé barvy (jako káva s mlékem), kterou má železnatý komplex kyseliny ethylendiaminotetraoctové. Dojde-li k úplnému vyčerpání tohoto komplexu, začne se při dalším styku se sulfanem rozpadat na černý sulfid železnatý. Tato reakce je nevratná. Železnatý komplex kyseliny ethylendiaminotetraoctové je možné regenerovat reakcí s kyslíkem, která probíhá rovněž za normální či zvýšené teploty. Rychlost této reakce je v porovnání s reakcí sulfanu s železitým komplexem mnohem pomalejší.

Optimální koncentrace komplexů železa s EDTA v pracím roztoku se pohybuje v rozmezí od 0,15 do 0,2 mol.dm⁻³. Optimální poměr kovové a komplexotvorné složky je 1 : 1 a optimální pH pracího roztoku 7,5–8. Regeneraci vyčerpaného pracího roztoku ovlivňuje především jeho teplota. S rostoucí teplotou pracího roztoku rychlost regenerace roste. Při teplotách nad 100 °C je však možné již pozorovat také oxidaci komplexotvorné složky pracího roztoku. Také způsob rozptýlení kyslíku do pracího roztoku (styčná plocha pro přestup kyslíku z plynu do kapaliny) má velký vliv na rychlost regenerace pracího roztoku. Z toho je zřejmé, že na rychlost oxidace železa v pracím roztoku má vliv množství kyslíku rozpuštěné v pracím roztoku. To se dá zvýšit také použitím zvýšeného tlaku oxidačního plynu.

Všechny tyto získané poznatky posloužily k návrhu prvního velkého provozního zařízení určeného k odsíření plynu na světě, které bylo postaveno v TP Úžín a určeno k likvidaci expanzních plynů s vysokým obsahem sulfanu produkovaných systémem Rectisol použitým k čištění surového svítiplynu. Toto zařízení bylo postaveno podle projektového návrhu rakouské společnosti Integral Engineering z Vídně a nazváno jako technologie Sulfint [2]. Tato technologie byla spuštěna v roce 1985.

3. Provozní technologie pracující s pracími roztoky chelátů kovů

První technologické zařízení využívající k odsíření plynu pracích roztoků komplexů železa bylo v Československu zprovozněno již dříve. První poloprovozní zkoušky této technologie byly prováděny na Koksovňě Vítězný únor v Ostravě v roce 1964 [22]. Jednalo se o zařízení určené k dočištění koksárenského plynu, který byl

za zvýšeného tlaku čištěn alkalickou vypírkou roztokem potaše. Zbytková koncentrace H_2S v plynu za tímto čistícím stupněm činila 50–60 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Protože byl upravený plyn určen k dálkové přepravě a následné distribuci ke koncovým odběratelům, bylo nutné obsah H_2S v plynu dále snížit. K tomu byla použita chelátová metoda odsíření využívající jako prací roztok komplexy železa s kyselinou nitrilotrioctovou a ethylendiaminotetraoctovou. Čištění plynu probíhalo v patrových pračkách s pěnovým režimem. Koncentrace H_2S byly v tomto zařízení snižovány z hodnoty 50–60 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ na hodnoty pod 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Protože poloprovodní zkoušky poskytly příznivé výsledky, bylo rozhodnuto o stavbě provozního zařízení. Toto zařízení bylo postaveno a zprovozněno v roce 1966 [23]. Prací kolona měla průměr 0,7 m a výšku 11 m. Byla naplněna v horní části ocelovými třískami a v dolní části Rashigovými kroužky. Jako prací roztok byl použit roztok Sytronu A ve vodě o koncentraci 3,5 %. V roce 1977 byla tato prací kolona nahrazena kolonou o průměru 2,4 m a výšce 11 m [24], která byla vyplněna železnými kroužky o průměru 2,5 cm. Jako prací roztok byl použit roztok Sytronu A ve vodě o koncentraci 30 %. Od roku 1978 bylo železo převedeno do roztoku a k vypírání plynu byl používán železitý komplex kyseliny nitrilotrioctové (NTA). Jako výplň kolony byly použity dřevěné lísky. Vylučovaná síra byla z pracího roztoku odstraňována v separátně zařazeném usazováku, kterým procházel prací roztok čerpaný následně na hlavu vypírací kolony. Zařízení pracovalo spolehlivě, pouze se projevila korozí železných částí vypírací kolony vlivem působení komplexotvorného činidla. Činnost odsířovacího zařízení byla ukončena s ukončením dodávek svítiplynu do rozvodných sítí v polovině devadesátých let min. století.

Další malé provozní zařízení bylo postaveno v roce 1985 na čistírně odpadních vod v Třeboni. Bylo určeno k odsíření bioplynu produkovaného anaerobním rozkladem prasečích exkrementů z přílehlé velkovýkrmny vepřů. K odsíření bioplynu, který obsahoval až 8 g/m^3 H_2S , se zde používal prací roztok železitého komplexu kyseliny ethylendiaminotetraoctové. Odsíření bioplynu probíhalo ve skleněné výplňové koloně naplněné skleněnými spirálami, po kterých stékal prací roztok. Výška kolony činila 4 m, průtok bioplynu se pohyboval v desítkách m^3/h . K regeneraci vyčerpaného pracího roztoku byla určena další skleněná kolona, do níž byl dmýchán regenerační vzduch. Zařízení se však bohužel nepodařilo uvést do spolehlivého provozního stavu. Důvodem byla nevhodná konstrukce vypírací kolony, ve které docházelo k úplnému vyčerpání pracího roztoku a následné tvorbě černého sulfidu železnatého, který nebylo možné regenerovat.

Za první velké provozní zařízení pracující s železitým komplexem kyseliny ethylendiaminotetraoctové je tak možné považovat až zařízení postavené rovněž v roce 1985 v Palivovém kombinátu v Úžíně. Poloprovodní zkoušky s odsířením expanzního plynu probíhaly v TP Úžín od roku 1978 [25]. Nejdříve zde byla použita vypírací kolona o průměru 0,2 m a výšce 4 m se šesti

kuželovými patry. Protože docházelo k ucpávání kolony sírou, byla tato část technologie nahrazena při dalších zkouškách Venturiho pračkami. Z nich odcházel použitý prací roztok do reaktoru a separátoru plynné a kapalné fáze a následně pak do oxidéru o průměru 1,9 m a výšce 2,5 m, jenž byl opatřen míchadlem. Síra se z pracího roztoku odstraňovala filtrací. Jako prací roztok byl použit železitý komplex kyseliny ethylendiaminotetraoctové o koncentraci 0,09 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Při zkouškách se projevil nedostatečný výkon oxidéru. Při dalších testech byla tato aparatura nahrazena jinou aparaturou, která byla původně používána k poloprovodním zkouškám na Koksovňě vítězný únor v Ostravě. Tato aparatura byla tvořena hranatou nádrží rozdělenou na 4 sekce. V první sekci byly umístěny za sebou dvě Venturiho pračky. Vyčerpaný prací roztok z této sekce procházel přes sifonový uzávěr do oxidéru, který tvořily další 3 sekce nádrže. Zpětná oxidace dvojmocného komplexu železa na trojmocný komplex byla prováděna vzdušným kyslíkem za normální teploty. Výsledky těchto poloprovodních testů byly příznivé, proto vedení Palivového kombinátu Antonína Zápotockého (PKAZ) rozhodlo o stavbě provozního zařízení. Zpracováním projektové dokumentace byla pověřena rakouská společnost Integral Engineering, která nazvala tuto technologii jako technologii Sulfint [2]. Zařízení bylo navrženo pro čištění expanzních plynů z procesu Rectisol v množství 30 000 m^3/h , které obsahovaly až 20 g/m^3 H_2S . Čištění těchto expanzních plynů bylo prováděno železitým komplexem kyseliny ethylendiaminotetraoctové o koncentraci asi 0,15 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Intenzivní kontakt prací kapaliny s čištěným expanzním plynem byl realizován ve Venturiho pračkách. Ty mají vhodný poměr plyn : prací kapalina, čímž bylo zajištěno pouze částečné vyčerpání železitého komplexu v pracím roztoku a jeho dlouhodobá stabilita. Regenerace vzniklého železnatého komplexu byla prováděna ve velkých betonových nádržích, kde byl prací roztok odcházející z Venturiho praček provzdušňován vzduchem. Za oxidačními nádržemi byly zařazeny sedimentační betonové nádrže podobných rozměrů, ve kterých docházelo k dokončení oxidace dvojmocného komplexu železa a oddělování síry z pracího roztoku. Oddělená síra měla být zpracovávána přetavením v autoklávech. Po spuštění provozu se však ukázala čistota přetavené síry nízká, protože z ní nebylo možné s dostatečnou účinností oddělit zbytky pracího roztoku a vysráženého železa a dalších nečistot vznikajících vedlejšími reakcemi v odsířovacím procesu. Proto byla dále síra zpracovávána reakcí s roztokem NaOH na sulfid a polysulfid sodný, který byl prodáván celulózkám pracujícím se sulfitovou technologií. Z usazovacích nádrží síry byl vyčerený a regenerovaný prací roztok čerpán zpět do Venturiho praček. Technologie dosahovala vysoké účinnosti odsíření expanzních plynů (99,5–99,9 %); zbytková koncentrace sirných látek v plynu za Venturiho pračkami činila pouze několik desítek $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Určité problémy způsobovala pomalá regenerace vyčerpaného pracího roztoku, proto musely být použity regenerátory velkých rozměrů. Po spuštění technologie se

ukázal ještě jeden problém, se kterým původně nikdo nepočítal. Je to obecně známá dobrá biologická odbouratelnost aminopolykarboxylových kyselin, ke které docházelo především v oxidérech a v sedimentačních nádržích při styku s kyslíkem. To se projevilo postupným poklesem pH pracího roztoku (z hodnoty 7,5 při spuštění zařízení až na hodnotu pod 5 po asi 150 hodinách provozu). Tento pokles byl způsoben rozpadem kyseliny ethylendi-aminotetraoctové až na kyselinu octovou, což vedlo k částečnému rozpadu komplexů železa a vylučování hydroxidu železitého. Problém byl vyřešen alkalizací pracího roztoku přidávkem koncentrovaného roztoku sody (pH bylo udržováno nad 7) a současně i přidávkem koncentrovaného roztoku Syntronu B (který udržoval veškeré železo v komplexu). Tím byly odstraněny počáteční nedostatky technologie Sulfint a zajištěn její další bezproblémový provoz až do ukončení provozu tlakové plynárny v polovině devadesátých let.

3.1. Klady a nedostatky technologie Sulfint

Bohužel se nepodařilo do dnešní doby zrealizovat další provozní zařízení pracující s touto technologií, jež by přispělo k rozšíření provozních zkušeností. Všechna tři provozní zařízení, kde byla tato technologie zrealizována, jsou dnes odstavena z provozu a zlikvidována, takže dochází k postupné ztrátě nabytých zkušeností s danou technologií. Technologie měla podobně jako jiné technologie řadu kladů i záporů. Mezi její kladné stránky je možné zařadit následující záležitosti:

- vysoká účinnost odsíření plynu i při normální teplotě,
- možnost použití i v případech velmi vysokých koncentrací sulfanu v plynu,
- nejedovatý prací roztok, který je relativně snadno nepřivatelný i ve velkých objemech,
- přijatelné náklady na pořízení jednotlivých složek pracího roztoku,
- proces je možné provozovat i při zvýšené teplotě odsířovaného plynu až do 120 °C,
- možnost současně regenerace pracího roztoku v odsířovací koloně, pokud obsahuje čišťený plyn dostatek kyslíku.

K negativním stránkám technologie Sulfint pak patří:

- snadná biologická odbouratelnost organické složky komplexu v aerobním prostředí a s tím spojené její velké ztráty,
- malá stabilita komplexu při jeho úplném vyčerpání, který snadno reaguje se sulfanem až na FeS,
- silné korozní účinky komplexotvorné složky pracího roztoku na běžné konstrukční materiály; pro stavbu zařízení je nutné používat sklo, plasty, antikorozní oceli nebo ochranné prvky (gumové či plastové povlaky),
- pomalá rychlost regenerace vyčerpáného komplexu při použití vzduchu (vyžaduje stavbu oxidérů velkých rozměrů),

- obtížné čištění produkované síry, která obsahuje železo z rozpadlého komplexu.

4. Závěr - perspektivy dalšího nasazení technologie Sulfint

Dle dosavadních zkušeností by tato česká technologie odsíření plynu byla dobře využitelná k čištění středních a velkých objemů odpadního vzduchu znečištěného vysokými koncentracemi H₂S (např. odpadní vzduch z výroby viskózní stříže). Je nenáročná na obsluhu, a proto vhodná i pro malé objemy čištěného plynu. Je však nutné vybrat vhodné zařízení pro styk čištěného plynu s pracím roztokem, aby nedocházelo k jeho zanášení sírou. Prací roztok by bylo možné částečně regenerovat už ve vypírací koloně a následně pak v oxidéru. Také k odsíření bioplynu nebo skládkových plynů s vysokým obsahem H₂S by bylo možné s výhodou tuto technologii použít. Zde však bude také nutné zvolit jiné vypírací zařízení, než je výplňová kolona, která byla použita na ČOV Třeboň. Limitním faktorem pro výběr této technologie je rychlost regenerace vyčerpáného pracího roztoku, což vede ke konstrukci oxidérů větších rozměrů a ovlivňuje výši investičních nákladů na stavbu zařízení.

Literatura

1. Mika P.: Vřesová: stručná historie a vyhodnocení tlakového zplyňování uhlí; Paliva 12 (2020), 4, s.: 169 – 180
2. Mackinger H., Rossati F, Schmidt G.: Sulfint process; Hydrocarbon processing, 61 (1982), 3, s.: 169 – 172
3. Zacher J., Bouška P., Vodsedálek J., Buryan P.: Vyhodnocení zkušebního poloprovozu „Odstraňování expanzních plynů způsobem Sulfox; Technická zpráva PKAZ Ústí nad Labem, 1979
4. Čištění expanzních plynů v TP Úžín; Prováděcí projekt, Plynoprojekt Praha, 1983
5. Mecl J.: Dočištění plynu od sirovodíku; Interní zpráva OKK, závod Koksovna Vítězný únor, 1977
6. Drahorád J., Kučera J.: Způsob čištění plynu od sirovodíku, např. plynu koksárenského, generátorového, plynu z rafinace ropy, plynu z tlakových plynáren, expanzního plynu, vzduchu; Československý patent 117 273, 1966
7. Drahorád J., Kučera J.: Způsob čištění plynu od sirovodíku, např. plynu koksárenského, generátorového; Československý patent 117 277, 1966
8. Drahorád J., Kučera J.: Způsob čištění plynu od sirovodíku, fosforovodíku a arsenovodíku; Československý patent 117 293, 1966
9. Kučera J., Vodička J.: Prací kapalina pro vypírání sirovodíku z plynu; Československý patent 119 661, 1966
10. Kučera J.: Prací kapalina pro vypírání sirovodíku z plynu; Československý patent 119 665, 1966
11. Šícha V, Matys J.: Způsob odstraňování sirovodíku z plynů; Československý patent 121 732, 1967

12. Kučera J., Matys J., Drahorád J., Šícha V.: Způsob vypírky sirovodíku z plynů; Československý patent 121 937, 1968
13. Šícha V., Matys J.: Způsob a zařízení ke kontinuálnímu katalytickému odstraňování sirovodíku z plynů jej obsahujících; Československý patent 140 964, 1971
14. Vodseďálek J., Zacher J., Černohorský A., Grigar K., Kůstka M., Žufníček J.: Způsob zachycování sirovodíku ze surových plynů, zejména z tlakového zplyňování paliv; Československý patent 208 344, 1982
15. Žufníček J., Štěpánek A., Šimánek J., Kůstka M., Zacher J., Vodseďálek J.: Způsob odsíření horkého tlakového plynu; Československý patent 222 329, 1985
16. Vodseďálek J., Kůstka M.: Odstraňování sirovodíku z plynu chelátovými roztoky; Monografie ÚVP č. 60, Praha, 1982
17. Ciahotný K.: Odsíření plynů; Přílohy ke Kandidátské dizertační práci, Praha, 1985
18. Ciahotný K.: Odsíření plynů; Kandidátská dizertační práce, Praha, 1985
19. Ciahotný K., Pick P., Šimánek J.: Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen; Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 43 (1990), 10, s.: 397 – 402
20. Ciahotný K., Pick P.: Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Entspannungsgas mittels organischer Eisenkomplexe; Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 45 (1992), 1, s.: 37 – 40
21. Ciahotný K., Pick P.: Die Chelatmethode als ein wirksames Verfahren der Gas-entschwefelung. Thermo Prozeß- und Abfalltechnik (3. Auflage), Vulkan Verlag Essen, 1994, kap. 4.2. Petrochemie, s.: 330 – 338.
22. Šícha V., Kučera J.: Úplné odsíření plynu kontinuálním způsobem; zpráva ÚVP Běchovice, 1966
23. Hofman V.: Odstraňování H₂S z koksárenského plynu se zaměřením na využití čs. patentu 121 732; diplomová práce VŠCHT Pardubice
24. Mecl J.: Dočišťování plynu od sirovodíku; interní zpráva OKK, závod KVÚ, 1977
25. Zacher J., Bouška P., Vodseďálek J., Buryan P.: Vyhodnocení zkušebního poloprovozu „Odstraňování expanzních plynů způsobem Sulfox; technická zpráva PKAZ Ústí nad Labem, 1979

Summary

Sulfint – the Czech gas desulfurization technology

Karel Ciahotný

The article describes one of the gas desulphurisation technologies which has been developed in the Czech Republic. The technology uses washing solution of organic complexes of various metals to remove H₂S from gases. H₂S removal is realized by its reaction with complexes of suitable metals with organic reagents. This leads to the H₂S oxidation to elemental sulfur and the reduction of the metal protected by the organic complex to a lower oxidation state, which is also bound in the organic complex. Regeneration of the washing solution is performed by oxidation of the reduced form of the complex using oxygen from the air. Complexes of iron with ethylenediaminetetraacetic acid, nitrile triacetic acid or diethylenetriaminopentaacetic acid are used for the preparation of washing solutions. The reaction of the ferric complex of ethylenediaminetetraacetic acid with H₂S is accompanied by a change in the color of the washing solution from a deep red color (like red wine) to a light brown color (like coffee with milk) of the ferrous complex of ethylenediaminetetraacetic acid. When this complex is completely depleted, it begins to decompose to black ferrous sulfide by further contact with H₂S. This reaction is irreversible. The ferrous complex of ethylenediaminetetraacetic acid can be regenerated by reaction with oxygen, which also takes place at normal or elevated temperatures. The rate of this reaction is much slower compared to the reaction of H₂S with the ferric complex.

The process was discovered and intensively researched at the Institute for Fuel Research in Prague and later also at the University of Chemistry and Technology Prague. The first pilot plant tests took place with the desulfurization of coke oven gas at the Coking Plant Vítězný únor in Ostrava, where the first operating facility working with the given technology was later built. Another operating facility working with this technology was put into operation at the Antonín Zápotocký High pressure gasification plant in Ústí nad Labem and was used for desulphurization of expansion gases from pressure purification of waste gas of the Rectisol system. The technology was named Sulfint. Both facilities operated successfully until the end of operation of the town-gas supply system in the Czech Republic in the mid-1990s.