

ADSORPČNÍ TECHNOLOGIE ODSÍŘENÍ PLYNU

Karel Ciahotný

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

Adsorpční technologie užívané k odsíření plynu jsou rozšířenou technikou, která je pro svou relativní jednodušost široce využívána především k čištění menších objemů plynu. Pro její bezproblémové a hospodárné nasazení je však třeba respektovat několik zásadních požadavků na výběr vhodných typů adsorbentů vzhledem ke konkrétnímu složení čistěného plynu. Článek obsahuje krátký pohled do historie vývoje adsorpčních technologií a uvádí několik různých příkladů provozního nasazení této technologie pro čištění plynů obsahujících vysoké koncentrace sirmých látek. Dále jsou zde specifikovány také zásady správného výběru vhodného adsorbentu pro konkrétní aplikační případy.

Klíčová slova: adsorpce, sirmé látky, impregnované adsorbenty, testování

Došlo 29. 11. 2021, přijato 10. 12. 2021

1. Úvod

Počátky rozvoje plynárenství v českých zemích jsou spojeny s výrobou svítiplynu na bázi uhlí. První plynárny vyrábějící svítiplyn tímto postupem byly v českých zemích postaveny v polovině 19. století [1]. Vyráběný svítiplyn byl rozváděn plynovody na stále větší vzdálenosti k místům spotřeby. Protože uhlí používané k výrobě svítiplynu obsahovalo také sirmé látky, docházelo v procesu výroby plynu k jejich konverzi na H_2S a organické sloučeniny síry přecházející z největší části do plynu. První plynovody byly stavěny z ocelových trubek, které snadno reagují se sirmými látkami z plynu za vzniku elementární síry, sulfidů a polysulfidů. Proto brzy vyvstala nutnost zavedení účinného odsíření plynu před jeho distribucí plynovody. Jako první se k tomuto účelu začaly používat adsorpční technologie zachytu sirmých látek z plynu na tzv. plynárenské hmotě [2]. Jednalo se o hmotu obsahující oxidy železa v hydratované formě (Fe_2O_3 nebo Fe_3O_4) umístěné v adsorbérech obvykle válcové konstrukce, kterými procházel čistěný plyn. Sirmé látky reagovaly s tímto materiálem stejným způsobem jako se stěnami ocelových potrubí použitých k rozvodům plynu. Adsorbéry byly navrženy tak, aby v nich docházelo k co nejhlubšímu odsíření plynu.

Reakční povrch sorbentů použitých k odsíření plynu však nebyl velký a rychle se zanášel produkty odsíření (síra, sulfidy, polysulfidy). S tím byl spojen pokles účinnosti odsíření plynu a nutnost časté výměny použitého adsorpčního materiálu za nový. Při výměně adsorbentu však často docházelo k jeho zahoření v důsledku styku reaktivních produktů odsíření se vzduchem a tím vlastně k regeneraci sorbentu, protože sirmé produkty odsíření byly zoxidovány až na SO_2 a částečně i SO_3 . Tento postup nebyl ekologický, proto byly hledány nové způsoby odsíření plynu, které by nahradily široce používanou plynárenskou hmotu.

Po skončení 2. sv. války byl v Tlakové plynárně v Litvínově [3] instalován odsiřovací postup založený na použití aktivního uhlí, které se v této době vyrábělo v Čechách v průmyslovém měřítku (Dukla Hrušov). Výhodou

použití aktivního uhlí byl jeho velký reakční povrch, na kterém se při čištění plynu zachycovaly sirmé látky a byly následně oxidovány kyslíkem přítomným v plynu na elementární síru. K odsíření plynu byly opět použity válcové stojaté adsorbéry, ve kterých bylo aktivní uhlí umístěno v koších. Aktivní uhlí saturované sírou bylo po vyjmutí z adsorbéru podrobeno regeneraci promýváním horkým xylenem, který dokázal síru rozpustit a odstranit z porézní struktury adsorbentu. Po regeneraci byly koše s aktivním uhlím znovu nasazeny k odsiřování plynu. Síra byla z regeneračního xyleny odstraňována krystalizací jeho ochlazením a následně odfiltrována a využívána jako surovina k výrobě kyseliny sírové. Nevýhodou tohoto postupu odsíření plynu byla nutnost časté výměny adsorbentu, což bylo spojeno s neustálým otevíráním tlakových adsorbérů. Proto byla v následujících letech tato technologie nahrazena technologií Rectisol [4] pracující na principu fyzikální vypírky sirmých látek podchlazeným methanolem (na teplotu až minus 70 °C). Výhodou tohoto postupu bylo kromě hlubokého odsíření plynu také účinné odstranění CO_2 z plynu, což vedlo ke zvýšení jeho výhřevnosti. Expanzní plyny s vysokým obsahem sirmých látek vznikající v procesu regenerace pracího roztoku methanolu však bylo nutné likvidovat vhodnými postupy [4]. Odsíření plynu postupem Rectisol bylo postupně vybudováno na všech třech tlakových plynárnách v ČR [4], které sloužily jako největší zdroje pro zásobování rozvodných plynárenských sítí svítiplynem.

2. Princip moderních technologií odsíření plynu

V průmyslově vyspělých zemích byla postupně vyvinuta řada dalších technologií odsíření plynu pracujících na principu adsorpce, které byly určeny pro různé speciální účely použití. Jedná se např. o technologie s komerčním označením Sulfosorbon, Sulfreen, Desorex určené k odstraňování H_2S z různých odpadních plynů, či další technologie určené k odstraňování oxidů síry (např. Sulfacid, Hitachi, Westvaco, Bergbau Forschung).

Technologie Sulfosorbon [5] byla vyvinuta k adsorpci CS_2 a H_2S z odpadního vzduchu vznikajícího při výrobě viskózní stráže. Adsorbéry použité v této technologii jsou naplněny dvěma různými druhy aktivního uhlí. Spodní vrstva obsahuje aktivní uhlí impregnované jodem a je určena k oxidaci H_2S na elementární síru. Horní vrstva obsahuje úzce porézní aktivní uhlí určené k zachytu CS_2 . Po nasycení horní vrstvy se adsorbér inertizuje dusíkem a pak regeneruje vodní parou. Desorbovaný CS_2 rozpouští síru z dolní vrstvy adsorbentu a tím ji také regeneruje. Po regeneraci se adsorbér používá znovu k zachytu H_2S a CS_2 .

Technologie Sulfreen [6] byla vyvinuta k likvidaci odpadních plynů z Clausovy technologie (katalytická přeměna H_2S na elementární síru). Odpadní plyn obsahující SO_2 a H_2S je čištěn adsorpcí nežádoucích složek na aktivním uhlí impregnovaném křemičitanem sodným nebo na alumině – v procesu čištění vzniká jako reakční produkt elementární síra. Desorpce síry z nasyceného adsorbentu se provádí zahřátím adsorbentu inertním plynem na teplotu $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Technologie Desorex [7] je určena k odstraňování H_2S z odpadních plynů na aktivním uhlí impregnovaném uhličitanem draselným; jako produkt vzniká sulfid draselný. Regenerace nasyceného aktivního uhlí se provádí jeho promýváním vodou, poté následuje nová impregnace adsorbentu roztokem potaše.

Technologie Sulfacit [8] byla vyvinuta pro adsorpci SO_2 z průmyslových odpadních plynů (např. z výroby kyseliny sírové). Používá se speciální aktivní uhlí impregnované jodem, které přeměňuje SO_2 při $70\text{ }^\circ\text{C}$ na kyselinu sírovou. Ta se vymývá z adsorbentu vodou – získá se cca 40% kyselina sírová.

Technologie Hitachi [9] byla vyvinuta jako adsorpční systém tří paralelně zapojených adsorbérů určených k odstraňování SO_2 ze spalin. V prvním adsorbéru vzniká na aktivním uhlí kyselina sírová, která je ve druhém adsorbéru vymývána vodou. Ve třetím adsorbéru probíhá sušení adsorbentu vyčištěnými spalinami z prvního adsorbéru.

Technologie Westvaco [9] představuje čtyřstupňový systém s fluidními adsorbéry s aktivním uhlím, který je určený k odstraňování SO_2 ze spalin; v prvním reaktoru se na povrchu aktivního uhlí sorbuje SO_2 , který je oxidován na SO_3 . Ten při reakci se sorbovanou vodou vytváří kyselinu sírovou. Ve druhém adsorbéru se H_2SO_4 redukuje vodíkem na elementární síru, která je ve třetím adsorbéru desorbována pomocí vodní páry při $650\text{ }^\circ\text{C}$. Ve čtvrtém adsorbéru je při $540\text{ }^\circ\text{C}$ zbylá H_2SO_4 redukována vodíkem až na H_2S , který je odváděn do prvního adsorbéru.

Technologie Bergbau Forschung [10] byla vyvinuta k odsíření a současně denitrifikaci spalin vznikajících při spalování uhlí. Používá jako adsorbent aktivní koks vyrobený z černého uhlí, který je naplněn v adsorbéru se sesuvnou vrstvou adsorbentu. Spaliny procházejí adsorbérem křížovým tokem vzhledem k pohybu adsorbentu. Jako produkt odsíření vzniká kyselina sírová, která zůstane zachycena v pórech aktivního koksu. Nasycený

adsorbent se zahřívá na $650\text{ }^\circ\text{C}$ spalinami zemního plynu. Dojde při tom k rozkladu zachycené kyseliny sírové a zpětné redukci SO_3 uhlíkem aktivního koksu až na SO_2 . Plyn bohatý na SO_2 se používá k výrobě kyseliny sírové klasickým kontaktním postupem (s nasazením V_2O_5 katalyzátoru). Denitrifikace spalin se provádí ve druhém stupni po přidavku amoniaku jako redukčního činidla, přičemž aktivní koks slouží jako katalyzátor této redukce.

3. Vývoj adsorpčních technologií odsíření plynu v Čechách

Další vývoj adsorpčních technik odsíření plynu v Čechách byl spojen se zaváděním výroby bioplynu v 70. letech minulého století. Bioplyn vyráběný ze surovin s vysokým obsahem sirných látek obsahoval sulfan ve velmi vysokých koncentracích. Např. v prvopočátcích BPS Třeboň, která zpracovávala prasečí exkrementy, dosahovaly koncentrace H_2S v plynu až 8 g/m^3 . Při spalování takového bioplynu docházelo velmi rychle k intenzivní korozi spalovacích zařízení a jejich následnému vyřazení z provozu. Aplikace odsíření bioplynu způsobem Rectisol by byla v případě malých průtoků plynu velmi složitá a nevhodná, proto bylo nutné využít jednodušší způsob odsíření plynu pomocí adsorpčních technologií. Tím byl spuštěn jejich další vývoj směřující k aplikaci výkonných odsířovacích adsorbentů.

První technologie odsíření bioplynu pomocí aktivního uhlí byla instalována na Čistírně odpadních vod v Teplicích – Bystřanech v roce 1985. Jako adsorbent pro zachytí sirných látek z plynu zde bylo použito speciální aktivní uhlí (s označením JS-05-S) vyrobené z dubového dřeva v SLZ Hnúšťa, které bylo impregnováno jodem. Technologie byla součástí systému separace CO_2 z bioplynu za účelem výroby biomethanu. Ten byl používán přímo na čistírně k pohonu dvou motorových vozidel (traktor Zetor Crystal a terénní vozidlo ARO), která byla upravena pro pohon biomethanem. Vývoj a výrobu této technologické jednotky realizoval Výzkumný ústav chemických zařízení v Brně ve spolupráci s VŠCHT Praha. Zařízení zde bylo v provozu do poloviny devadesátých let minulého století, kdy bylo z prostorových důvodů demontováno v průběhu rozšiřování provozu čistírny.

Další vývoj adsorpčních technologií v českých zemích v devadesátých letech minulého století byl spojen s likvidací skladů civilní obrany. V těchto skladech se mj. nacházely miliony ochranných filtrů z dýchacích masek určených pro obyvatele. Tyto filtry byly rozebrány a bylo z nich získáno asi 900 tun aktivního uhlí impregnovaného silnými oxidovadly (např. chromanem draselným). Toto aktivní uhlí bylo rovněž vyráběno v SLZ Hnúšťa, většinou pod označením HS-3. Protože se jednalo o nebezpečný materiál, byly hledány vhodné způsoby jeho zneškodnění. Jako jeden z nich byl navržen postup založený na redukci šestimocného chromu v aktivním uhlí sirnými látkami, který vedl k hlubokému odsíření plynu a převodu chromu do nižšího oxidačního stupně. Tento postup vyvinutý na VŠCHT Praha byl chráněn užitečným vzorem [11].

Licenci na komerční využití tohoto užitého vzoru zakoupila společnost KS Klima-Service, která začala vyrábět adsorbéry s komerčním označením Suloff určené k odsíření různých plynů. První adsorbér dodaný touto společností byl instalován a úspěšně uveden do provozu na ČOV Znojmo v roce 1999. Následovaly podobné instalace na dalších ČOV v Čechách a na Moravě (např. ČOV Prostějov, ČOV Kroměříž, ČOV Kralupy a další). V současné době pracuje na bioplynových stanicích a čistírnách odpadních vod více než 30 adsorbérů Suloff. Fotografie adsorbéru Suloff je na obr. 1.



Obr.1: Foto adsorbéru určeného k odsíření bioplynu
Fig. 1: Photo of adsorber designed for biogas desulfurization

Během provozu adsorbérů Suloff na různých bioplynových stanicích a čistírnách odpadních vod se potvrdila vysoká účinnost odsíření bioplynu, která dosahovala bez ohledu na koncentrace sírných sloučenin v plynu více než 99,9 % po většinu adsorpční periody. Koncentrace síry v adsorbentu po jeho odstranění z adsorbéru dosahovaly až 35 %, což potvrzuje velmi vysokou sorpční kapacitu aktivního uhlí vůči sírným látkám.

Adsorbent na bázi aktivního uhlí HS-3 byl exportován také do zahraničí. Společnost VNG Lipsko, která provozuje podzemní zásobníky pro skladování zemního plynu, jej použila k odsíření plynu těženého ze zásobníku Kirchheilingen. Tento zásobník byl původně používán ke skladování svítiplynu odorizovaného rectisolovým benzínem, jenž obsahoval páchnoucí sírné sloučeniny. Tím se do jeho skladovacích obzorů dostalo velké množství síry. Po přestavbě zásobníku na zemní plyn, který prakticky neobsahuje téměř žádné sírné sloučeniny, se však sírné látky ze zásobníku desorbují do skladovaného plynu. Plyn těžený ze zásobníku tak obsahoval mnohem vyšší koncentrace sírných látek než plyn do zásobníku vtlačovaný. Protože koncentrace sírných sloučenin v těženém plynu významně překračovaly povolenou hodnotu 10 mg/m³, bylo v technologické části zásobníku instalováno odsířovací zařízení pracující na principu adsorpce na aktivním uhlí. Toto zařízení dokázalo snížit koncentrace sírných látek v plynu pod povolenou hranici.

Adsorpční zařízení bylo složeno z celkem 6 adsorbérů pracujících za tlaku až 8 MPa. Každá adsorbér byl

naplněn klasickým aktivním uhlím bez impregnace, a to ve dvou vrstvách po 2,4 t. Během jedné těžební sezóny však došlo k vyčerpání sorpční kapacity adsorbentu a v letních měsících byla nutná jeho kompletní výměna ve všech šesti adsorbérech. To bylo cenově náročné, protože po výměně adsorbentu musely všechny adsorbéry projít ještě technickou zkouškou TUV. Proto společnost hledala výkonnější adsorbenty, které by nebylo nutné měnit po každé těžební sezóně. Po důkladném otestování adsorbentu HS-3 v provozním zařízení (testy trvaly dvě těžební sezóny) se společnost rozhodla přejít na používání tohoto adsorbentu. Tím byl prodloužen interval výměny sorbenty na 4 těžební sezóny (odpovídá maximálnímu intervalu předepsaných zkoušek TUV). Daný krok byl spojen s významnou úsporou finančních prostředků i snížením nároků na servisní mimosezónní práce.

Fotografie adsorpčního zařízení pro odsíření zemního plynu je na obr. 2.



Obr. 2: Foto adsorpčního zařízení určeného k odsíření zemního plynu těženého z podzemního zásobníku
Fig. 2: Photo of an adsorption plant designed for the desulfurization of natural gas extracted from an underground storage facility

Pozitivní zkušenosti s použitím aktivního uhlí impregnovaného chromanem draselným vedly k dalším zajímavým aplikacím tohoto adsorbentu v případech, kde se jiné technologie odsíření plynu neosvědčily. Jedním z takových případů je vývoj a výroba speciálního adsorpčního zařízení určeného k likvidaci odpadních plynů obsahujících až 100 % H₂S. Toto zařízení bylo vyvinuto a následně instalováno ve společnosti Vítkovice Cylinders, která mj. provozuje materiálovou zkušebnu pro testování protikorozní odolnosti kovových materiálů. Některé testovací cykly pracují v určité fázi s plynem obsahujícím až 100 % H₂S. K likvidaci těchto plynů bylo původně ve zkušebně instalováno adsorpční zařízení s výplňovou kolonou zkrápěnou roztokem louhu sodného. Po

jeho uvedení do provozu se však ukázalo, že zařízení není schopno úplně zlikvidovat sírné sloučeniny z odpadního plynu a došlo k silnému zamoření okolí zkušebny. Testovací proces tak bylo nutné přerušit a společnost hledala jinou vhodnou technologii likvidace daných odpadních plynů. Po pokusném odzkoušení adsorpční technologie se ukázalo, že aktivní uhlí HS-3 je schopné všechny sírné sloučeniny z plynu úspěšně zoxidovat až na elementární síru. Proto bylo navrženo a velmi rychle vyrobeno a instalováno adsorpční zařízení pro likvidaci těchto odpadních plynů a zkušebna tak mohla po několika týdnech odstávky úspěšně pokračovat v testování. Adsorpční zařízení bylo navrženo a vyrobeno jako dvoustupňové. První stupeň je tvořen dvěma paralelně zapojenými sudovými adsorbéry, které slouží k likvidaci odpadních plynů odcházejících ze zkušebních nádob. Tyto odpadní plyny obsahují velmi vysoké koncentrace H_2S . V provozu je vždy pouze jeden adsorbér, druhý slouží jako náhradní pro případ, že H_2S z prvního adsorbéru vystupuje v koncentracích vyšších než 50 mg/m^3 . Po dosažení dané hodnoty se proud plynu přepne do druhého adsorbéru a adsorbent v prvním adsorbéru se musí vyměnit. Vyčištěný odpadní plyn vystupující ze sudového adsorbéru je smíchán s odpadním vzduchem odsávaným z vnitřního prostředí zkušebny a je pak dále dočištěn ve druhém stupni. Tento stupeň je tvořen 4 adsorpčními patronami o výšce 1 m, ve kterých je naplněno cca 100 kg stejného aktivního uhlí, jako v prvním stupni. Tím se odpadní vzduch dočistí od sírných látek na takovou úroveň, že nevykazuje vůbec žádný zápach. Vyčištěný vzduch je odváděn do ovzduší.

Během provozu zařízení se ukázalo, že adsorbent v prvním stupni zařízení se nasýtí sírou asi až po třech letech provozu zařízení, kdy byla provedena jeho výměna. Foto prvního stupně zařízení během výměny adsorbentu je na obr. 3. Obr. 4 pak znázorňuje adsorpční patrony použité ve druhém stupni čištění.



Obr. 3: Foto prvního stupně adsorpčního zařízení použitého k čištění odpadních plynů s velmi vysokými koncentracemi H_2S

Fig. 3: Photo of the first stage of the adsorption equipment used for the purification of waste gases containing a very high H_2S concentration



Obr. 4: Adsorpční patrony použité ve druhém stupni čistícího zařízení

Fig. 4: Adsorption cartridges used in the second stage of the treatment equipment

Podobně koncipované zařízení bylo instalováno v roce 2014 ve společnosti Teva a.s. v Opavě. Zařízení slouží k likvidaci odpadních plynů obsahujících vysoké koncentrace merkaptanů a H_2S , které vznikají v procesu výroby léčiv. Jedná se o stejnou koncepci dvoustupňového čištění odpadních plynů, jako byla použita ve společnosti Vítkovice Cylinders. Pouze rozměry jednotlivých adsorpčních stupňů byly upraveny podle hmotnostního toku odstraňovaných látek (byly použity větší adsorbéry v prvním stupni čištění). Foto zařízení instalovaného ve společnosti Teva je na obr. 5.

Adsorpční technologie používající impregnované aktivní uhlí se postupně rozšířila i do dalších aplikačních oblastí. Adsorbéry pro záchyt sírných sloučenin byly instalovány k čištění odpadních plynů vznikajících v technologických jednotkách používaných k modifikaci asfaltových směsí a výrobě silničních asfaltů (např. Total Kourim, Eurovia Kolín, Colas Holubice). K záchytu sírných sloučenin byl použit typ válcového adsorbéru Sul-off, jehož velikost byla přizpůsobena pro potřeby jednotlivých technologických jednotek. Foto adsorbéru instalovaného v technologické lince na čištění odpadních plynů z modifikace asfaltových směsí je na obr. 6.

Širokým využitím impregnovaného aktivního uhlí získaného z ochranných filtrů dýchacích masek v různých adsorpčních zařízeních došlo k postupnému vyčerpání jeho zásob.



Obr. 5: Foto adsorpčního zařízení použitého k čištění odpadních plynů s vysokým obsahem siřných látek vznikajících při výrobě léčiv

Fig. 5: Photo of an adsorption equipment used for the purification of waste gases with a high content of sulfur substances formed during the production of drugs



Obr. 6: Foto adsorbéru pro záchyt siřných látek z odpadních plynů vznikajících při modifikaci asfaltových směsí

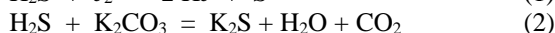
Fig. 6: Photo of an adsorber for the capture of sulfur compounds from waste gases generated during the modification of asphalt mixtures

Bylo proto nutné najít vhodné typy jiného impregnovaného aktivního uhlí dostupného v komerčním měřítku, které by aktivní uhlí z dýchacích masek dokázalo při odsířování různých druhů plynů nahradit.

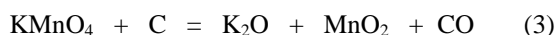
4. Aktivní uhlí vyráběné k odsíření plynu

Na trhu uhlíkatých adsorbentů je nabízena celá řada aktivního uhlí určeného k odstraňování siřných látek z plynů. Protože sorpční kapacity běžných druhů aktivního uhlí pro siřné sloučeniny (hlavně H_2S) jsou nízké, vyrábějí se k odsíření plynu impregnované druhy aktivního uhlí [12-15]. Jako vhodné impregnanty se používají sloučeniny na bázi jódu, alkalicky reagující chemikálie

(např. K_2CO_3), nebo silná oxidovadla (např. $KMnO_4$) [16-17]. Tyto impregnanty reagují se siřnými látkami obsaženými v čištěném plynu za vzniku netěkavých siřných produktů (síra, sulfidy, polysulfidy a další produkty). Adsorpční kapacita daného sorbentu je tak dána množstvím impregnační přísady, která zajišťuje zdárný průběh dané reakce. Nejběžnější reakce použitých impregnantů se siřnými sloučeninami jsou popsány následujícími rovnicemi:



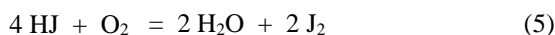
Při impregnaci aktivního uhlí manganistanem draselným většinou dojde k jeho redukci na MnO_2 podle následující rovnice:



Vzniklý MnO_2 je pak schopen dále oxidovat siřné látky z plynu dle následující rovnice:



Kromě těchto základních reakcí může současně probíhat celá řada dalších reakcí daných konkrétním složením čištěného plynu a použitím konkrétního impregnavantu. Obsahuje-li čištěný plyn kyslík, může např. probíhat jeho reakce s jodidem draselným vedoucí ke zpětné tvorbě jódu, který se znovu uplatní v odsířovacím procesu:



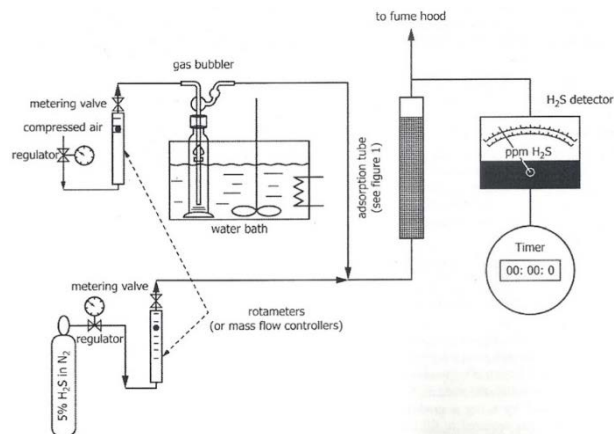
Tím se zvýší sorpční kapacita daného aktivního uhlí impregnovaného jodem.

Adsorpční kapacita jednotlivých druhů impregnovaného aktivního uhlí je proto ovlivněna nejen množstvím použitého impregnavantu, ale i konkrétními podmínkami, za kterých proces čištění plynu probíhá. Rozhodujícím faktorem se zdá být přítomnost kyslíku v plynné směsi, která významně ovlivňuje sorpční kapacitu daného sorbentu pro siřné látky.

5. Měření sorpční kapacity sorbentů pro siřné sloučeniny

Ke stanovení sorpční kapacity impregnovaných sorbentů pro siřné látky se používá normovaný postup podle ASTM D6646-03 [18]. Postupem stanoveným v této normě se měří průniková křivka pro H_2S v plynu s definovaným složením procházejícím adsorbérem předepsaných rozměrů, ve kterém je naplněno testované aktivní uhlí. Plyn pro testování se připraví smícháním $20 \text{ dm}^3/\text{h}$ plynu obsahujícího 5 % H_2S (zbytek dusík) s $80 \text{ dm}^3/\text{h}$ vzduchu saturovaného vodní parou průchodem přes promývací láhev naplněnou destilovanou vodou. Výsledná koncentrace H_2S v plynné směsi tak činí cca $15 \text{ g}/\text{m}^3$ a je potřeba jí před každou zkouškou analyticky

přesně stanovit. Délka adsorbéru k provádění testů stanovená danou normou činí 200 mm, průměr adsorbéru 23 mm a výška adsorpční vrstvy 16 cm. Aparatura předepsaná k provádění daných testů je schematicky znázorněna na obr. 7.



Obr. 7: Aparatura pro testování sorpční kapacity aktivních uhlí pro H₂S

Fig. 7: Apparatus for testing the sorption capacity of activated carbon for H₂S

V plynu vystupujícím z adsorbéru se nepřetržitě pomocí vhodného analyzátoru sleduje koncentrace H₂S a měří se objem plynu prošlý aparaturou. Při dosažení koncentrace H₂S 75 mg/m³ v plynu na výstupu z adsorbéru se pokus ukončí a ze známé koncentrace H₂S v plynu a objemu prošlého plynu se vypočte množství síry zachycené v adsorbentu. Takto stanovenou sorpční kapacitu testovaného aktivního uhlí pro H₂S je možné snadno zkontrolovat provedením elementárního rozboru (stanovením obsahu síry) ve vzorku saturovaného adsorbentu. Údaje získané měřením podle normy ASTM a z elementárního rozboru vykazují obvykle dobrou shodu [19].

Postup podle normy ASTM je prováděn v prostředí s vysokou koncentrací kyslíku. To významně ovlivňuje výsledky měření sorpční kapacity testovaných adsorbentů pro H₂S. Provede-li se náhrada kyslíku v testované plyné směsi dusíkem, získají se často velmi rozdílné výsledky sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro H₂S.

Konkrétní údaje k této problematice jsou uvedeny např. v publikacích [19, 20]. Některé údaje převzaté z publikace [19] pro testované typy aktivního uhlí s různými impregnačními přísadami jsou uvedeny v tabulce 1. Z ní je zřejmé, že sorpční kapacita impregnovaných druhů aktivního uhlí pro H₂S je silně závislá na obsahu kyslíku v čištěném plynu. To je důležité pro správný výběr sorbentu pro jednotlivé konkrétní případy jeho nasazení. Např. bioplyn produkovaný na čistírnách odpadních vod neobsahuje vůbec žádný kyslík. Naproti tomu bioplyn vyráběný v zemědělských bioplynových stanicích obvykle obsahuje i kyslík v koncentracích do 1 %, který pochází z dmýchání vzduchu do plynového prostoru anaerobního reaktoru za účelem částečného mikrobiálního odsíření plynu.

Tab. 1: Sorpční kapacity různých druhů impregnovaného aktivního uhlí pro H₂S stanovené dle ASTM v prostředí s kyslíkem a bez kyslíku (modifikovaný postup)

Tab. 1: Sorption capacities of various impregnated activated carbons for H₂S determined according to ASTM in an oxygen and oxygen-free environment (modified procedure)

Impregnant	Koncentrace impregnanu (%)	BET-povrch (m ² /g)	ads. kapacita pro H ₂ S (%)	
			s O ₂	bez O ₂
sloučeniny jódu	12,6	712	21,1	0,24
sloučeniny mědi	8,0	992	9,9	0,39
sloučeniny draslíku	6,8	832	9,6	0,85
sloučeniny hořčičku	8,0	1029	3,5	0,35

Podle toho je potřeba provádět testování adsorbentů v prostředí s odpovídajícím obsahem kyslíku a volit optimální adsorbent pro jednotlivé aplikační případy vzhledem ke konkrétnímu složení čištěného plynu.

6. Závěr

Adsorpční technologie čištění plynů od sirných sloučenin je jednou z velmi rozšířených technologií používaných zejména k čištění menších průtoků plynu. Významné kroky podporující její vývoj byly realizovány také v Českých zemích. Pro optimální nasazení této technologie je velmi důležitá správná volba adsorpčního materiálu. V prvopočátcích provozního nasazení této technologie byly používány adsorbenty na bázi oxidů železa, které byly levné, avšak měly relativně nízkou sorpční kapacitu pro sirné sloučeniny. Proto bylo nutné v krátkých intervalech vyměňovat poměrně velké objemy adsorbentu. Reaktivita sorbentu saturovaného sírou na vzduchu byla vysoká a hrozilo nebezpečí jeho vznícení. Proto byly sorbenty na bázi oxidů železa postupně nahrazovány výkonnějšími, avšak i dražšími sorbenty na bázi aktivního uhlí. Zpočátku byly používány druhy aktivního uhlí bez impregnace, jejichž výroba probíhala v ČR v průmyslovém měřítku. Tyto typy aktivního uhlí však měly také relativně malou sorpční kapacitu pro sirné látky, proto byla nutná jejich častá regenerace. S dalším vývojem impregnovaných druhů aktivního uhlí a jejich zavedení do průmyslové výroby se tyto adsorbenty prosadily i v adsorpčních zařízeních určených k odsíření plynu. Jejich sorpční kapacita je ve srovnání s neimpregnovanými druhy aktivního uhlí mnohem vyšší, protože použité impregnanty převádějí sirné sloučeniny z plynu do podoby netěkavých látek (elementární síra, sulfidy, polysulfidy). Tím je zajištěna dlouhodobá životnost adsorbentu i vysoká účinnost čištění plynu od sirných látek.

V současné době je adsorpční způsob čištění plynů od sirných sloučenin v ČR nejvíce rozšířen v oblasti odsíření bioplynu a skládkových plynů (asi 30 adsorpčních zařízení pracujících v této oblasti), dále v oblasti odsíření

odpadních plynů vznikajících při modifikaci asfaltových směsí (3 zařízení v ČR) a v oblasti odsíření speciálních plynů s velmi vysokým obsahem sirných sloučenin, kde se jiné metody odsíření neosvědčily (celkem 2 zařízení v ČR). Ve všech zmíněných oblastech existuje perspektiva pro instalace dalších zařízení pracujících na stejném principu.

Literatura

- Buchta J. a kol.: Plynárenská příručka; Gas s.r.o., 1997; ISBN: 80-902339-6-1
- Riedl R., Veselý V.: Technologie paliv; SNTL Praha, 1962
- Riedl R.: provoz plynáren; Plynárenská příručka, I. díl, PVS Praha, 1957
- Mika P.: Vřesová: stručná historie a vyhodnocení tlakového zplyňování uhlí; Paliva 12 (2020), 4, s.: 169 – 180
- Storp K.: Sulfosorbon-Verfahren zur Viskoseablufreinigung als einstufige Aktivkohleanlage unter Gewinnung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel; Chemiefasern 18 (1968), s. 956 - 962
- Krill H., Wirth H.: Gas purification with Charcoal-based purifying Material; Chem.-Ing.-Techn., 46 (1974), s.: 757 – 762
- Krill H., Storp K.: H₂S adsorbed from Tailgas; Chemical Engineering, 80 (1973), 17, s. 84 - 85
- Bakay T.: Das Sulfacid-Verfahren zur Beseitigung von Schwefeldioxid-Emissionen; Chem. Ing. Tech. 37 (1965), 5, s. 549 - 556
- Forck B., Langen G.: Systemanalyse Entschwefelungsverfahren, Bundesministerium für Forschung und Technologie (1974)
- Knoblauch K., Richter E., Jüntgen H. Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Flue-Gases by Adsorption Catalysis on activated Coke; Chem. Ing. Tech. 57 (1985), 3, s. 239 - 241
- Ciahotný K.: Adsorpční materiál pro odstraňování sulfanu z plynu; Užitečný vzor č. 10081, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha, 2000
- Kwasny J., Balcerzk W.: Sorbents Used for Biogas Desulfurization in the Adsorption Process; Pol. J. Environ. Stud., 2016, 25, s.: 37 - 43
- Bamdad H., Hawboldt K., MacQuarrie S.: A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. Renewable Sustainable Energy Rev., 2018, 81, s.: 1706 – 1720
- von Kienle H., Bäder E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1980
- Wiao Y., Wang S., Wu D., Yuan Q.: Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions; J. Hazard. Mater., 2008, 153, s.: 1193 – 1200
- Sitthikhankaew R., Chadwick D., Assabumrungrat S., Laosiripojana N.: Performance of Sodium-Impregnated Activated Carbon toward Low and High Temperature H₂S Adsorption; Chem. Eng. Commun., 2014, 201, s.: 257 – 271
- Castrilon M. C., Moura K. O., Alves C. A., Neto M. B., Azevedo D., Hofmann J., Möllmer J., Einnicke W. D., Gläser R.: CO₂ and H₂S Removal from CH₄-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbon Modified with K₂CO₃, NaOH or Fe₂O₃; Energy Fuels, 2016, 30, s.: 9596 - 9604
- ASTM D6646-3; Standard Test Method for Determination of the Accelerated Hydrogen Sulfide Breakthrough Capacity of Granular and Pelletized Activated Carbon
- Ciahotný K., Kyselová V.: Hydrogen Sulfide Removal from Biogas Using Carbon Impregnated with Oxidants; Energy & Fuels, 33 (6), 2019, s.: 5316 – 5321
- Beseda J., Ciahotný K.: Adsorpční technologie odstraňování sulfanu z plynů; Sborník konference Moderní technologie čištění odpadních plynů, Milovy, červen 2000, str.: 42 - 45

Summary

Gas desulfurization adsorption technology

Karel Ciahotný

Adsorption technologies used for gas desulfurization are a widespread technique which, due to its relative simplicity, are widely used to the purification smaller volumes of gas. However, for their trouble-free and economical use, it is necessary to respect several basic requirements for the selection of suitable types of adsorbents with respect to the specific composition of the purified gas. The article provides a brief overview of the history of the development of adsorption technologies and also provides several different examples of the operational use of this technology for the purification of gases containing high concentrations of sulfur substances. Furthermore, the principles of correct selection of a suitable adsorbent for specific application cases are also specified here.

Iron oxide adsorbents were used in the early times of the operation of the technology, which were inexpensive but had a relatively low sorption capacity for sulfur compounds. Therefore, sorbents based on iron oxides have been gradually replaced by more powerful, but also more expensive sorbents based on activated carbon. Initially, activated carbon without impregnation was

used, the production of which took place in the Czech Republic on an industrial scale.

By the further development of impregnated types of activated carbon and their introduction into industrial production, these adsorbents have been also used in adsorption technologies intended for gas desulfurization. Their sorption capacity is much higher in comparison with non-impregnated types of activated carbon, because the impregnants used convert sulfur compounds from gas into non-volatile substances (elemental sulfur, sulfides, polysulfides). This ensures a long service life of the adsorbent and high efficiency of gas purification from sulfur substances.