



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202188

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 17/16

(22) Přihlášeno 27 12 77

(21) PV 8867-77

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 30 06 82

(75)

Autor vynálezu

ŽUFNÍČEK Jiří, Ing., Praha, ZACHAR Jan, Ing., Ústí nad Labem a
NETÍK Milan, Chomutov

(54) Způsob odsíření plynů

1

Vynález se týká způsobu odsíření plynů, zejména plynů s obsahem kyslíčnicku uhličitého od 10 do 99 % obj. jako je např. tzv. kyselý zemní plyn, generátorový plyn z tlakového zplyňování uhlí, expanzní plyny odpadající při čištění plynu a při chemické výrobě, v podstatě veškeré plyny obsahující sirovodík a kysličník uhličitý.

Ze známých způsobů odsíření plynů jsou nejvýhodnější takové, které produkuje přímo elementární síru oxidací sirovodíku, pohlčeného ve vypíracím roztoku. Dosud však nebyl zvládnut proces odsíření u plynů s vyšším a vysokým obsahem CO₂, protože tento CO₂ silně mění (snižuje) koncentraci vodíkových iontů ve vypíracím roztoku, čímž jsou bržděny odsířovací pochody.

Zvlášť citlivý na změnu koncentrace vodíkových iontů je způsob odsíření těchto plynů solemi arsenu, protože při pohlcování většího množství CO₂ ve vypíracím roztoku dochází k tvorbě sirničku arsenitého. Po vyprání sirovodíku z plynu je vypírací roztok odváděn k tzv. digesci, během níž dojde k ustavení chemických rovnováh, aby pak při následující oxidaci jemně rozptýleným vzduchem v podstatě došlo k oxidaci sirovodíku na elementární síru.

Přítomnost současně pohlčeného CO₂ vede k okyselení vypírací kapaliny a v případech arsenových solí, použitých v ní jako aktivní složka, způsobuje vysrážení nerozpustného sirničku. Tomu se předchází vypíráním sirovodíku z plynů při vyšších teplotách, jsou

2

tím ale nepříznivě ovlivňovány pochody digesce a následné oxidace.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob odsíření plynů podle vynálezu, zejména plynů s obsahem kyslíčnicku uhličitého od 10 do 99 % obj. s použitím oxidace vypíracího roztoku obsahujícího pohlčený sirovodík na elementární síru, provozovaný při teplotách 280 až 420 K, s výhodou 300 až 365 K, při tlacích 0,1 až 7,6 MPa, jehož podstata spočívá v tom, že po praní plynu před digescí anebo před oxidací se z vypíracího roztoku odstraní 50 až 96 % pohlčeného kyslíčnicku uhličitého, snížením tlaku na hodnotu danou hydrostatickou výškou hladiny, vypíracího roztoku v oxidéru.

Při provádění způsobu podle vynálezu — zejména při odsířování plynu za tlaku — se desorpcí uvolní podstatná část pohlčeného kyslíčnicku uhličitého, čímž je příznivě ovlivněn průběh oxidace i digesce, buď samostatně nebo společně nezávisle na obsahu kyslíčnicku uhličitého v odsířovaném plynu a na teplotě vypírání sirovodíku. Další podstatnou výhodou způsobu podle vynálezu při odsířování plynů obsahujících zapáchající látky, především organicky vázanou síru ve formě merkaptanů a disulfidů je, že tyto zapáchající látky, zčásti rozpuštěné ve vlníku uhličitého a je možno je spálením např. v kotelně likvidovat. Vlastní oxidace desorpčním roztoku, se při desorpci z velké části uvolní a přejdou do desorbovaného kyslič-

bovaného vypíracího roztoku pak probíhá bez ekologických závad.

Příklady provedení

Příklad 1

Vypíracím roztokem, obsahujícím 72 g arsenu v litru ve formě sodných solí ($\text{pH} = 7,4$) se odsiřuje při tlaku 0,38 MPa plyn, obsahující 78 % CO_2 , zbytek dusík a metan, přičemž v jednom m^3 tohoto plynu je obsaženo 3,2 g H_2S . Teplota vypírání je 69 °C. Po odsíření plynu má odcházející vypírací roztok teplotu 51 °C, jeho pH se sníží na 6,3. Uvolnění tlaku na 0,09 MPa v desorpční koloně peště před digescí dojde k uvolnění pohlčených plynů, přičemž se obsah CO_2 v roztoku sníží ze 4,48 % na 0,66 %, teplota na 45,8 °C, takže digesce probíhá při pH 7,1. Vlastní oxidace pak již nevyžaduje zvláštní desorpci, pouze teplota se snižuje tepelnými ztrátami na 41,5 °C, což je výhodné pro úplnou oxidaci.

Příklad 2

Plyn ve složení 93 % CO_2 , zbytek hořlavé plyny a dusík, obsahující v jednom m^3 11,4 g H_2S , dále 960 mg organicky vázané síry, převážně ve formě merkaptanů a disulfidů, je při teplotě 52 °C odsiřován roztokem organicky vázaných železitých solí. Pracovní tlak je 0,42 MPa. Plyn odcházející z pračky obsahuje 490 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$, vypírací roztok před vstupem do oxidéru je veden do desorpční

kolony, v níž snížením tlaku na 0,08 MPa se uvolní 23,8 l CO_2 na 1 l vypíracího roztoku a současně i 88 % pohlčených merkaptanů a disulfidů. Vlastní oxidace pak probíhá při teplotě 37 °C, přičemž exhaláty z oxidéru jsou prakticky bez zápachu.

Příklad 3

Plyn ze zplynění hnědého uhlí o tlaku 2,26 MPa, obsahující 31,7 % obj. CO_2 , v 1 m^3 pak 3,6 g H_2S a 116 mg organicky vázané síry, je při teplotě 42 °C odsiřován roztokem organicky vázaných železitých solí. Po odsíření při daném tlaku se obsah sirovodíku sníží na 5,6 mg/ m^3 a obsah organických sloučenin síry klesne na 18 mg/ m^3 . Před regenerací v oxidéru je tlak vypíracího roztoku snížen z 2,26 MPa na 0,13 MPa v desorpční koloně, z níž odchází uvolněný kysličník uhličitý v složení: 98,7 % CO_2 , dále zejména 0,6 % CH_4 , 0,41 % H_2 , 0,19 % CO (zbytek ostatní plyny), jakož i 920 mg/ m^3 organicky vázané síry ve formě merkaptanů a disulfidů. Vypírací roztok odchází z desorbéru obsahuje již jen 2,85 g/l CO_2 a jeho regenerace oxidací probíhá bez obtíží a bez škodlivých exhalací.

Možnosti využití vynálezu jsou při těžbě tzv. kyselého zemního plynu, při odsiřování plynu z tlakového zplynění uhlí, při zpracování tzv. expanzních plynů v tlakových plynárnách, v podstatě u všech způsobů odsíření, při nichž se užívá oxidace pohlčeného sirovodíku ve vypíracím roztoku, čímž se uvolňuje síra v elementárním stavu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odsíření plynů, zejména plynů s obsahem kysličníku uhličitého od 10 do 99 % objemových s použitím oxidace vypíracího roztoku obsahujícího pohlčený sirovodík na elementární síru, provozovány při teplotách 280 až 420 K, s výhodou 300 až 365 K, při tlacích 0,1 až 7,6 MPa, významný

tím, že po praní plynu před digescí anebo před oxidací se z vypíracího roztoku odstraní 50 až 96 % pohlčeného kysličníku uhličitého, snížením tlaku na hodnotu danou hydrostatickou výškou hladiny vypíracího roztoku v oxidéru.