

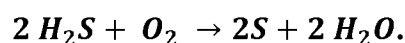
Złoże adsorpcyjne oraz sposób usuwania siarkowodoru z biogazu z wykorzystaniem własności katalitycznych ditlenku manganu

Przedmiotem wynalazku jest katalityczne złoże adsorpcyjne przeznaczone do efektywnego usuwania związków siarki z biogazu.

Siarkowodor jest zawsze obecny w biogazie a jego stężenie zależy od rodzaju fermentowanej biomasy, zawierającej białka (aminokwasy). Konieczność jego usuwania z biogazu jest podyktowana głównie silnymi właściwościami korozyjnymi w obecności wody (pary wodnej) ujawniającymi się podczas przesyłu, sprężania, magazynowania i wykorzystania gazu, zwłaszcza na powierzchniach stalowych np. w rurociągach, armaturze czy silnikach gazowych. Siarkowodor dezaktywuje wiele katalizatorów a po spaleniu do dwutlenku siarki jest niebezpieczny dla środowiska naturalnego. Znanych jest wiele metod usuwania tego związku z biogazu. Do ogólnych metod usuwania siarkowodoru z biogazu można zaliczyć metody adsorpcji, absorpcji, filtrację membranową, chemicznych przemian do innych związków oraz kondensacji. Metody usuwania siarkowodoru z biogazu można podzielić na dwie grupy. Pierwsze przeprowadza się w komorze fermentacyjnej w trakcie procesu fermentacji metanowej, drugie przeprowadza się poza komorą fermentacyjną. Do komory fermentacyjnej wprowadza się jony wybranych metali adsorbujących jony siarczkowe. Proces zachodzi na powierzchni fazy stałej tlenków, wodorotlenków lub węglanów metali. Przepuszczając biogaz przez kolumnę absorpcyjną z roztworem wybranych jonów metali można skutecznie wytrącić siarczki metali.

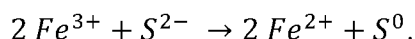
Siarkowodor może być usuwany zarówno w komorze fermentacyjnej, jak i poza nią na drodze biologicznej lub w procesach suchego i mokrego utlenienia.

Suche utlenienie stosowane jest do usuwania siarkowodoru przez konwersję do siarki elementarnej lub tlenków siarki. Proces ten jest stosowany dla usuwania niskich zawartości siarkowodoru w biogazie. Utlenienie siarkowodoru w bioreaktorze odbywa się poprzez dodanie do reaktora małej ilości powietrza (2-6%) za pomocą pomp powietrza. Efektem utleniania siarkowodoru jest wytrącanie się siarki elementarnej, wg reakcji:



Utlenianie jest prostym, wydajnym i efektywnym ekonomicznie procesem, który nie wymaga specjalnych środków chemicznych i skomplikowanego wyposażenia. W zależności od temperatury, czasu reakcji i miejsca doprowadzenia powietrza stężenie siarkowodoru może być zmniejszone o 95%. Wprowadzenie powietrza do reaktora w celu utlenienia siarkowodoru powoduje wprowadzenie pewnej ilości azotu i traktowane jest jako niedogodność. W celu uniknięcia zbędnego wprowadzania azotu proponuje się utlenianie mikrobiologiczne siarkowodoru czystym tlenem.

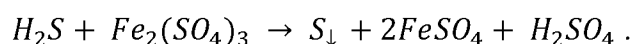
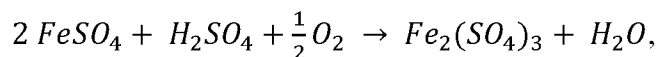
Chemiczna absorpcja siarkowodoru zachodzi w roztworze soli takich jak chlorek Fe(III). Metoda ta jest bardzo efektywna w redukcji siarkowodoru z biogazu i szczególnie polecana do zastosowania w małych biogazowniach. Proces bazuje na tworzeniu nierozpuszczalnego osadu po dodaniu roztworu chlorku żelaza(III), który to roztwór może być dodany bezpośrednio do fermentowanego wsadu. Jony Fe (III) (żelaza trójwartościowego) będące w roztworze reagują z jonami siarczkowymi według reakcji:



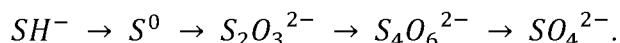
Wadą procesu jest wprowadzanie jonów chlorkowych do fermentowanej biomasy.

Innym sposobem usuwania siarkowodoru z biogazu jest jego mikrobiologiczne utlenienie poprzez dostarczanie do reaktora azotanów wraz z substancjami odżywczymi. Mikroorganizmy osadzone na powierzchni biofiltra mają zdolność do utleniania siarkowodoru. Odpowiednio dobrane przepływy biogazu i roztworu wodnego oraz określone zawartości substancji mineralnych w roztworze zapewniają skuteczne usuwanie siarkowodoru z biogazu.

Biologicznie można utlenić siarkowodor w biogazie z wykorzystaniem bakterii *Thiobacillus thiooxidans* oraz bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*. Reakcja utlenienia siarkowodoru za pomocą tlenu zachodzi z wydajnością 98 – 99% w czasie 500 minut. Zachodzące reakcje można zapisać w następujący sposób:

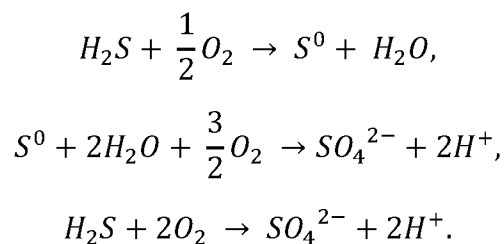


Biologiczne usuwanie siarczków zachodzi poprzez kilka stadiów pośrednich:



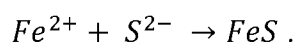
Warunki rozwoju mikroorganizmów odpowiedzialnych za utlenianie siarczków w znacznej mierze zależą od zawartości tlenu mogącego je utlenić. Niektóre z nich,

takie jak *Thiomicrospira* sp. i *Thiobacillus* sp. są w stanie utlenić siarczki w warunkach beztlenowych. Zachodzące reakcje przedstawiane są za pomocą równań:

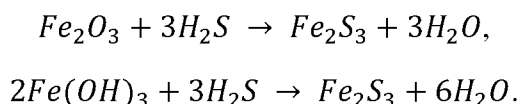


Przewaga siarki elementarnej lub siarczanów, jako produktu końcowego utlenienia, zależy od zawartości tlenu, stąd w warunkach ograniczonego dostępu tlenu siarka elementarna jest głównym produktem. Aktywność bakterii redukujących siarczany jest duża w początkowej fazie fermentacji, przy stosunkowo niskim stosunku ChZT do siarczanów. Wprowadzenie powietrza do górnej części fermentora w ilości 4 – 6% wytwarzanego biogazu prowadzi do usunięcia siarkowodoru do poziomu poniżej 200 ppmv.

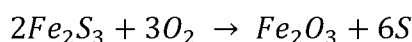
W warunkach redukcyjnych w komorze fermentacyjnej Fe (III) obniża stopień utlenienia na Fe (II). Fe (II) w kolumnie absorpcyjnej nie zmienia stopnia utlenienia:



Biogaz poza komorą fermentacyjną pozbawiany jest siarkowodoru w trakcie sorpcji na złożu zawierającym tlenki bądź uwodnione tlenki żelaza. Zachodzą wtedy reakcje:

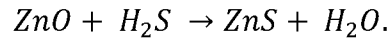


Kondensacja wody na złożu adsorpcyjnym powoduje jego zbrylanie i zlepianie, przez co zmniejsza się powierzchnia kontaktu biogazu z reaktywnymi tlenkami metalu. Reakcja przebiega z pobraniem ciepła. Minimalna wymagana temperatura złoża wynosi 12°C. Reakcja przebiega z optymalną wydajnością w zakresie temperatur 25 – 50 °C. Regeneracja tlenków żelaza przebiega według reakcji egzotermicznej:

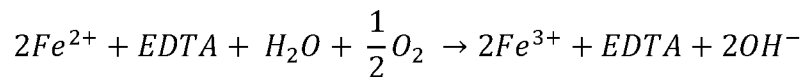
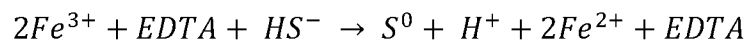
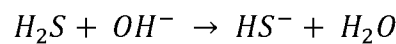
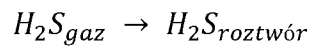


Jeżeli przepływ powietrza i temperatura nie są kontrolowane, może zajść zjawisko samozapłonu. Często do usuwania siarkowodoru stosuje się dwie kolumny adsorpcyjne. Złoże w jednej kolumnie jest regenerowane natomiast w drugiej kolumnie usuwany jest siarkowodór z biogazu.

Tlenek cynku jest również dobrym sorbentem dla siarkowodoru. Jego własności sorpcyjne zwiększają się wraz ze wzrostem powierzchni właściwej nośnika na którym jest osadzony. Reakcja usuwania siarkowodoru z użyciem ZnO(II) (tlenku cynku dwuwartościowego) jest stosowana, gdy chodzi o usuwanie śladowych ilości siarkowodoru z biogazu:

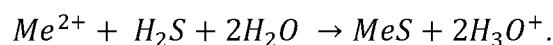


Usuwanie siarkowodoru można przeprowadzić z udziałem kompleksu kwasu etylenodiaminotetraoctowego z żelazem Fe(III) (Fe(III)-EDTA, ang. Ferric EthyleneDiamineTetracetic Acid) stanowiącego katalizator reakcji. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



a jej produktem końcowym jest siarka koloidalna, oddzielana w trakcie sedymentacji lub filtracji. Roztwór Fe(III)-EDTA regenerowany jest za pomocą tlenu z powietrza. Wtedy żelazo Fe(II) utleniane jest do Fe(III). Rolę katalizatorów w reakcji utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej pełnić mogą także kompleksy Fe(III) z innymi organicznymi ligandami: kwasem nitylotriooctowym (NTA ang. NitrioloTriacetic Acid), kwasem iminodwuoctowym (IDA ang. IminoDiacetic Acid), kwasem dietylenotriaminopentaooctowym (DTPA ang. DiethyleneTriaminePentaacetic Acid) oraz z kwasem cykloheksanodiaminetetraooctowym (CDTA ang. CyclohexaneDiamine-Tetraacetic Acid). Wytrącona siarka koloidalna jest oddzielana w trakcie sedymentacji lub filtracji.

Jony metali takie jak: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} w środowisku wodnym tworzą siarczki i wielosiarczki zgodnie z reakcją:



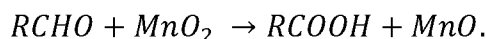
Siarczki te są słabo rozpuszczalne w wodzie. Sorpcja siarkowodoru jest reakcją pierwszego rzędu. Wzrost zawartości wody w absorbencie powoduje wzrost efektywności usuwania siarkowodoru, zwłaszcza dla materiałów otrzymanych w niskich temperaturach. Związane jest to z niestabilnością i reaktywnością absorbenta.

Reaktywność jest związana z obecnością wapnia, magnezu, i żelaza, które są znane jako katalizatory utlenienia siarkowodoru. Kiedy biogaz jest suchy, dwutlenek węgla szybko dezaktywuje masę adsorpcyjną, co sprawia, że mniejsza jest skuteczność usuwania siarkowodoru. Proces utleniania siarkowodoru inaczej przebiega w środowisku zasadowym, a inaczej w kwaśnym. W środowisku kwaśnym reakcja zachodzi poprzez utlenienie siarkowodoru do tlenku, dwutlenku siarki. W środowisku alkalicznym tworzone są wielosiarczki, które rozpadają się do siarki koloidalnej. Podczas fermentacji metanowej oprócz siarkowodoru występują związki organiczne zawierające siarkę. Przykładowe najczęściej występujące w biogazie związki zawierające siarkę to: merkaptan allilu - $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{SH}$, merkaptan amyłu - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$, merkaptan benzylu - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$, merkaptan krotylu - $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{SH}$, siarczek dimetylu - $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, siarczek difenyłu - $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, merkaptan etylu - $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, merkaptan metylu - CH_3SH , merkaptan fenylu - $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, merkaptan propylu - $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$, merkaptan tert-butylu - $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$, tiokrezol - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$. Związki te również sorbowane są podczas usuwania siarkowodoru z biogazu.

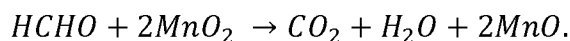
Proces odsiarczania często realizowany jest poprzez przepływ biogazu przez kilka warstw rudy darniowej zawierającej tlenki żelaza. Zaletą tej metody jest prosta konstrukcja odsiarczalnika i dostępność rudy darniowej, a wadą konieczność wymiany (1-2 razy do roku) złoża oraz duże zapotrzebowanie na teren pod skład zużytej i świeżej rudy. Skuteczność procesu odsiarczania jest dość wysoka i zależy od masy złoża, a także od jego ułożenia i fizycznych właściwości tej rudy oraz porowatości, wilgotności, zawartości tlenków żelaza, utrzymywanej temperatury oraz odczynu złoża.

Wszystkie dotychczas opisane metody charakteryzują się długimi czasami zatrzymania. Przy krótkich czasach zatrzymania siarkowodor nie jest w pełni usuwany. Jego stężenie w strumieniu gazu może nawet przekraczać wartość 300 ppmv. Opisaną metodę używającą MnO_2 jako katalizatora cechuje wykorzystanie wyjątkowych właściwości katalitycznych związanych z wielowarstwową budową związku. Cechuje go niestechiometryczny skład chemiczny, wysoki potencjał redox oraz nie wpływa negatywnie na środowisko. Poza tym posiada zdolność do degradacji lotnych związków organicznych takich jak aldehydy, ketony, etery. Ma to istotne znaczenie z uwagi na przedłużenie trwałości złoża. Podczas usuwania lotnych związków

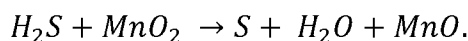
organicznych następuje ich utlenienie. Przykładowo aldehydy ulegają utlenieniu do kwasów:



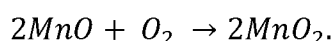
Aldehyd mrówkowy ulega utlenieniu do dwutlenku węgla i wody według reakcji:



Własności katalityczne MnO_2 zależą od powierzchni właściwej oraz objętości porów jak również od powierzchniowych miejsc kwaśnych oraz od zawartości labilnego powierzchniowo tlenu. Wykorzystanie tego tlenku do katalitycznego utlenienia siarkowodoru jest korzystne z uwagi na bardziej efektywne jego utlenienie. Jego zawartość w biogazie może zmniejszyć się do zera.

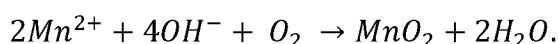


Regeneracja katalizatora zachodzi dodawanym do biogazu tlenem:

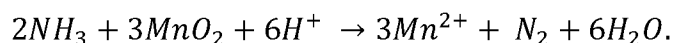


Z powyższych reakcji wynika, iż MnO_2 reaguje na drodze niekatalitycznej jak i katalitycznej.

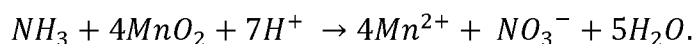
Regeneracji katalizatora sprzyja środowisko o podwyższony pH. Zachodzi wtedy reakcja:



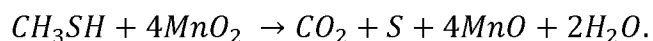
Występujący w biogazie amoniak sprzyja podwyższeniu pH. Jest on redukowany przy użyciu MnO_2 do N_2 :



Mogą się tworzyć jednocześnie jony NO_3^- :



Zmniejszeniu zawartości siarki w biogazie sprzyja utlenienie organicznych związków siarki:



Przedmiotem wynalazku jest złożo adsorpcyjne do usuwania związków siarki zwłaszcza w biogazie, które zawiera wióry pokryte emulsją rozdrobnionego MnO_2 o średnicy, korzystnie poniżej 0,1 mm, oraz wapnem hydratyzowanym.

Złożo gdzie wióry stanowią wióry korzystnie dębowe lub bukowe.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób usuwania związków siarki zwłaszcza w biogazie przy użyciu złoża adsorpcyjnego zdefiniowanego powyżej, gdzie złożo adsorpcyjne zawiera wióry, korzystnie dębowe lub bukowe, pokryte emulsją z rozdrobnionego MnO_2 o średnicy, korzystnie poniżej 0,1 mm i w stosunku do wiór 20-30% wagowo, wymieszane w mieszalniku z dodatkiem wody, korzystnie 20-30% wagowo w stosunku do wiór, oraz wapna hydratyzowanego, korzystnie 20-30% wagowo w stosunku do wiór, w celu zapewnienia zatrzymania siarkowodoru na powierzchni ciała stałego (wióra) oraz zapobiegania spływania katalizatora podczas jego zawilgocenia.

Sposób gdzie biogaz przetłacza się równomiernie poprzez **złożo adsorpcyjne** skutecznie usuwając siarkowodor nawet poniżej stężenia 5 ppmv.

Sposób gdzie korzystna jest zawartość tlenu w zakresie 1,2 – 1,9%.

Sposób gdzie obecny w biogazie tlen regeneruje katalizator MnO_2 .

Sposób, który powoduje również utlenienie organicznych związków siarki.

Opis figur:

Fig.1 – przedstawia efektywność usuwania siarkowodoru w zależności od stężenia tlenu.

Fig.2 – przedstawia krąg adsorbera z wytrąconą siarką od strony napływu biogazu.

Fig.3 – przedstawia wypełnianie sekcji adsorbera przygotowanym złożem.

Wynalazek ilustruje następujący przykład wykonania, nie stanowiący jego ograniczenia.

Przykład

Sposób przygotowania adsorpcyjnego złoża polega na dokładnym wymieszaniu wiór, korzystnie bukowych lub dębowych, z emulsją MnO_2 (kryształy rozdrobnionej o średnicy, korzystnie poniżej 0,1 mm) i w stosunku do wiór 20-30% wagowo, wymieszane w mieszalniku z dodatkiem wody, korzystnie 20-30% wagowo w stosunku do wiór, oraz wapna hydratyzowanego, korzystnie 20-30% wagowo w stosunku do wiór, w celu zapewnienia zatrzymania siarkowodoru na powierzchni ciała stałego (wióra) oraz zapobiegania spływania katalizatora podczas jego zawilgocenia. Dokładne rozprowadzenie katalizatora (MnO_2) na powierzchni wiór jest istotą wynalazku. Dodatek wapna hydratyzowanego jest bardzo istotny z uwagi na możliwość zatrzymania kwaśnego siarkowodoru przed jego utlenieniem. Dodatek wody sprzyja dokładnemu rozprowadzeniu MnO_2 na powierzchni wiór. Tak przygotowanym złożem wypełnia się kręgi adsorbera.

Sporządzenie emulsji (adsorbenta) nastąpiło poprzez wymieszanie 15 kg MnO_2 z 15 litrami wody. Do mieszalnika dodano następnie 100 litrów wiór. Po 15 minutowym mieszaniu dodano 15 kg wapna hydratyzowanego. Zawartość jeszcze mieszano przez następne 15 minut. W ten sposób przygotowany adsorbent charakteryzował się dobrym rozprowadzeniem katalizatora (MnO_2) na powierzchni wiór .

Usuwanie siarkowodoru

Efektywność usuwania siarkowodoru, zwłaszcza z biogazu, w zależności od stężenia tlenu przedstawia Figurę 1. Efektywność usuwania siarkowodoru wzrasta wraz z rosnącym stężeniem tlenu. Dla stężenia tlenu 0,5% efektywność usuwania H_2S wynosi 41%, natomiast dla stężeń w granicach 1-1,9%, przy początkowym stężeniu H_2S

wynoszącym 1850 ppm, po przejściu gazu przez złożę, efektywność usuwania osiąga ok. 99%.

Złożę adsorpcyjne, którego katalizatorem utlenienia jest MnO_2 , charakteryzuje zdolność redukcji siarkowodoru oraz lotnych organicznych związków siarki. Dokładnie rozdrobniony MnO_2 rozprowadzony na powierzchni wiór w obecności wapna hydratyzowanego zapewnia długotrwałe usuwanie związków siarki zwłaszcza z biogazu.

Metoda usuwania związków siarki, zwłaszcza w biogazie, według wynalazku polega na równomiernym przetłaczaniu gazu poprzez złożę adsorpcyjne opisane powyżej, co pozwala na skuteczne usuwanie siarkowodoru nawet poniżej stężenia 5 ppmv. W metodzie korzystna jest zawartość tlenu w zakresie 1,2 – 1,9 % - obecny w biogazie tlen m.in. regeneruje katalizator. Ponadto umożliwia utlenienie organicznych związków siarki.

Literatura:

- [1] A. Giordano, F. Di Capua, G. Esposito, and F. Pirozzi, "Long-term biogas desulfurization under different microaerobic conditions in full-scale thermophilic digesters co-digesting high-solid sewage sludge," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 142, no. March, pp. 131–136, 2019.
- [2] A. L. Kohl and R. B. Nielsen, *Gas purification*, Fifth edit. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.
- [3] K. Tang, V. Baskaran, and M. Nemati, "Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries," *Biochem. Eng. J.*, vol. 44, no. 1, pp. 73–94, 2009.
- [4] K. L. Sublette and N. D. Sylvester, "Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: Desulfurization of natural gas," *Biotechnol. Bioenergy*, vol. 29, pp. 249–257, 1987.
- [5] K. Tang, V. Baskaran, and M. Nemati, "Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries," *Biochem. Eng. J.*, vol. 44, no. 1, pp. 73–94, 2009.
- [6] Y. Lyu, C. Li, X. Du, Y. Zhu, Y. Zhang, and S. Li, "Catalytic oxidation of toluene over MnO_2 catalysts with different Mn (II) precursors and the study of reaction pathway," *Fuel*, vol. 262, no. October 2019, p. 116610, 2020.
- [7] M. Pirolli, M. L. B. da Silva, M. P. Mezzari, W. Michelon, J. M. Prandini, and H. Moreira Soares, "Methane production from a field-scale biofilter designed for

- desulfurization of biogas stream,” *J. Environ. Manage.*, vol. 177, pp. 161–168, 2016.
- [8] E. Goldnik and T. Turek, “Removal of hydrogen sulfide by permanganate based sorbents: Experimental investigation and reactor modeling,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 151, pp. 51–63, Sep. 2016.
- [9] M. Farghali et al., “Impacts of iron oxide and titanium dioxide nanoparticles on biogas production: Hydrogen sulfide mitigation, process stability, and prospective challenges,” *J. Environ. Manage.*, vol. 240, no. March, pp. 160–167, 2019.
- [10] G. W. Luther, B. Sundby, B. L. Lewis, P. J. Brendel, and N. Silverberg, “Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 61, no. 19, pp. 4043–4052, 1997.