

## **Zastosowanie wybranych modyfikowanych adsorbentów mineralnych do usuwania siarkowodoru z fazy gazowej**

### Streszczenie pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska dotyczy adsorpcyjnej techniki odsiarczania gazów metodą półokresową z zastosowaniem wybranych adsorbentów mineralnych pochodzenia naturalnego. Celem pracy było otrzymanie modyfikowanych adsorbentów na bazie klinoptylolitu i bentonitu, a także ocena możliwości ich zastosowania do usuwania siarkowodoru zawartego w gazie obojętnym oraz do odsiarczania biogazu z osadów ściekowych.

Właściwości uzyskanych adsorbentów i ich efektywność porównano z najczęściej stosowanym adsorbentem, jakim jest węgiel aktywny. Podstawowa teza pracy opierała się na założeniu, że modyfikowany oraz modyfikowany i impregnowany nanometrycznym tlenkiem cyrkonu (IV) klinoptylolit i bentonit stanowią wysokoefektywne lub efektywne adsorbenty siarkowodoru i mogą być stosowane jako zamienniki węgla aktywnego w procesie odsiarczania biogazu. W celu zweryfikowania tej tezy przeprowadzono szereg badań cząstkowych, których pierwsza część dotyczyła przygotowania adsorbentów, a druga część weryfikowała ich efektywność.

W pierwszym etapie opracowano sposób impregnacji stosowanych adsorbentów. Poprzedzony był on modyfikacją klinoptylolitu, a po analizie efektów, modyfikacji poddano również bentonit, co stanowi nowatorski element pracy. Modyfikację struktury krystalicznej badanych adsorbentów przeprowadzono stosując tzw. kwaśną aktywację, której skutkiem jest dealuminacja i poprawa porowatości materiału. W oparciu o przegląd literatury przedmiotu, podjęto decyzję o impregnacji nanometrycznym tlenkiem cyrkonu (IV). Charakterystyczne właściwości fizykochemiczne tlenku cyrkonu (IV) sprawiły, że jest on stosowany jako nośnik katalizatorów oraz katalizator reakcji utleniania związków złowonnych.

Zakładając, że impregnacja polepszy właściwości adsorpcyjne klinoptylolitu i bentonitu, opracowano metodę pozwalającą na wprowadzenie cząstek tlenku cyrkonu (IV) o rozmiarach nanometrycznych w strukturę porowatą adsorbentów. W tym celu zastosowano metodę mikroemulsji, która służy otrzymywaniu nanotlenków. Mikroemulsje o autorskim składzie, zawierającą prekursor tlenku cyrkonu (IV) наносzono objętościowo na adsorbent. Sposób impregnacji oraz kompozycja otrzymanej mikroemulsji stanowią nowatorski element pracy

badawczej. Charakterystykę porowatości, efekty modyfikacji i impregnacji weryfikowano w oparciu o wyniki badania izotermy adsorpcji BET, a także analiz struktury i morfologii w oparciu o technikę SEM-EDS. Otrzymane mikroemulsje badano stosując metodę dynamicznego rozpraszania światła DLS.

Po otrzymaniu impregnowanych adsorbentów mineralnych, przeprowadzono drugą część badań, której celem było zweryfikowanie efektywności usuwania siarkowodoru z fazy gazowej. W pierwszym etapie tej części badań aplikacyjnych dokonano analizy skuteczności adsorbentów w odsiarczaniu strumienia gazu obojętnego, do czego posłużyło zbudowane stanowisko badawcze. Analizy prowadzono w skali laboratoryjnej w warunkach termostatowanych. Uzyskane wyniki potwierdziły wysoką efektywność próbek klinoptylolitu i bentonitu, porównywalną z efektywnością węgla aktywnego. Klinoptylolit modyfikowany oraz klinoptylolit impregnowany niskotemperaturowo osiągnęli wydajność mniejszą jedynie o ok 0,2 punktu procentowego w porównaniu z węglem aktywnym. Również bentonit modyfikowany charakteryzował się wysokim stopniem usunięcia siarkowodoru, który wyniósł ok 99%.

Do dalszego etapu, który polegał na adsorpcyjnym odsiarczaniu biogazu z osadów ściekowych, wybrano próbkę klinoptylolitu impregnowanego niskotemperaturowo. Uzyskane wyniki wskazują na wysoką skuteczność adsorbentu. Podczas analizy doszło do nasycenia i przebiccia złoża, ale należy podkreślić, że masa adsorbentu była niewielka w porównaniu z objętością wytworzonego biogazu. W dalszych badaniach zachodzi konieczność rozwinięcia analiz w skali technicznej oraz przeprowadzenie optymalizacji procesu pod kątem masy złoża adsorpcyjnego.

W pracy wykazano również, że otrzymane adsorbenty nie wymagają skomplikowanej i kosztownej regeneracji, ponieważ adsorpcja siarkowodoru zachodząca w trakcie procesu ma charakter fizyczny.

Doświadczenia wykonane w ramach pracy doktorskiej potwierdziły, że modyfikowany oraz impregnowany nanometrycznym tlenkiem cyrkonu (IV) klinoptylolit i bentonit stanowią efektywne adsorbenty siarkowodoru i mogą być stosowane w celu odsiarczania biogazu z osadów ściekowych, jako zamienniki węgla aktywnego.