RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239634**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432624**

(22) Data zgłoszenia: **23.01.2020**

(51) Int.Cl.
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania niemodyfikowanego sorbentu siarkowodoru z rudy darniowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
26.07.2021 BUP 17/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
20.12.2021 WUP 38/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ ŻARCZYŃSKI, Adrespol, PL
KAMILA PŁACHETA, Dąbkowice Górne, PL
ADAM RYLSKI, Łódź, PL
MARCIN ZABOROWSKI, Krzywiec, PL
MAREK KAŹMIERCZAK, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 239634 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania niemodyfikowanego sorbentu siarkowodoru (H_2S) z rudy darniowej, przeznaczonego do usuwania tego zanieczyszczenia zawartego w mieszaninach gazowych, zwłaszcza w biogazie.

Rudy darniowe stanowi zwykle żelaziak brunatny, nazywany limonitem, niebędący konkretnym związkiem chemicznym lecz mieszaniną uwodnionych tlenków żelaza. Pod względem strukturalnym wyróżnia się dwa podstawowe typy rud darniowych, a mianowicie rudy darniowe miałkie i rudy darniowe kawałkowe. Przez stulecia obydwie formy rud darniowych stosowano jako drugorzędny, ale często jedyny surowiec do wytopu żelaza, a rudy kawałkowe także jako specyficzny kamień budowlany. Oprócz zastosowań konstrukcyjnych ruda darniowa była wykorzystywana w budownictwie jako element zdobniczy, gdyż charakteryzuje się kolorem brunatnym o ciemnej tonacji, który kontrastuje z szarą barwą kamienia budowlanego.

Rudę kawałkową stanowi twardy materiał okruchowy, którego ziarna spaja naturalny cement żelazisty. Natomiast rudę miałką stanowią drobne grudki żelaziste zawierające domieszki różnych składników, nagromadzone w sposób luźny. Miałkie rudy darniowe zawierają w przybliżeniu: 30–60% Fe_2O_3, 2–35% SiO_2, 1,1–15% P_2O_5 oraz 0,1–1,4% MnO. Rudy kawałkowe zawierają w przybliżeniu: 20–50% Fe_2O_3, 16,5–59% SiO_2, 0,4–8,4% P_2O_5 oraz 0,12–8,0% MnO. Niezależnie od postaci ruda darniowa zawiera także niewielkie ilości tlenków metali: CaO, MgO, K_2O, Na_2O, FeO, Al_2O_3, TiO_2, materię organiczną w ilości zwykle do 6%, a także wodę w ilości do 50% świeżej masy kopalnej. Związkiem żelaza występującym w rudach i to w znaczącej zawartości jest goethyt (getyt, α-FeO(OH)), łatwa w identyfikacji i najstabilniejsza faza mineralna rud żelazowych. W rudach darniowych odnaleźć można także lepidokrokit (γ-FeO(OH)), wiwianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$), hematyt (α-Fe_2O_3), maghemit (γ-Fe_2O_3) oraz syderyt ($FeCO_3$). Obecność syderytu najczęściej odnotowywana jest w rudach bagiennych i pochodzących z torfowisk. Z kolei wiwianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) występuje w miejscach rozkładu szczątków organicznych zawierających fosfor.

Zastosowanie biogazu do produkcji energii cieplnej i elektrycznej w jednostkach kogeneracyjnych wymusza jego oczyszczanie, a szczególnie odsiarczanie. Zawartość siarkowodoru w biogazie jest zróżnicowana i zwykle mieści się w zakresie od 20 do 4000 mg/m^3, a przy tym w wysokim stopniu zależy od rodzaju surowca poddawanego fermentacji. Siarkowodór jest gazem toksycznym dla organizmów żywych i uciążliwym od strony zapachowej. Poza tym usuwanie siarkowodoru jest konieczne między innymi ze względu na właściwości korozyjne kondensatów zawierających związki siarki, konieczność częstej wymiany oleju silnikowego oraz zanieczyszczenie środowiska tlenkami siarki po spaleniu biogazu.

Jako sorbenty siarkowodoru w procesach oczyszczania biogazu i gazów przemysłowych znalazły dotychczas zastosowanie naturalne rudy darniowe miałkie, które stosuje się bezpośrednio do odsiarczania biogazu, albo poddaje się je modyfikacji reagentami chemicznymi, zmierzającej do poprawy zdolności sorpcyjnych względem siarkowodoru. Na właściwości sorpcyjne rud darniowych wpływają: porowata struktura czyli odpowiednia powierzchnia właściwa oraz odpowiednia zawartość żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, tlenek żelaza (Fe_2O_3) lub goethyt.

Reaktywność rudy darniowej w stosunku do siarkowodoru wynika z zawartego w niej wodorotlenku żelaza ($Fe(OH)_3$) i uwodnionych tlenków żelaza (goethyt i lepidokrokit). Podczas ich reakcji z siarkowodorem powstają siarczki żelaza (Fe_2S_3, rzadziej FeS), zwykle według reakcji:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O$$

$$2\,FeOOH + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 4H_2O$$

Konwersja zasadniczej części aktywnych tlenków żelaza w siarczek żelaza skutkuje spadkiem zdolności sorpcyjnych sorbentu, którą można przywrócić poprzez jego regenerację. Sorbent z rudy darniowej zwykle regeneruje się poprzez zapewnienie kontrolowanego dostępu powietrza, po skierowaniu strumienia biogazu na przykład do rezerwowego odsiarczalnika. Tlen zawarty w powietrzu powoduje utlenienie wcześniej powstałego siarczku żelaza do siarki elementarnej, która ulega deponowaniu w złożu sorbentu. Reakcję tę zachodzącą z wydzieleniem ciepła (Q) obrazuje następujące równanie, przy czym produktem regeneracji może być wodorotlenek żelaza, tlenek żelaza lub goethyt:

$$2Fe_2S_3 + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S + Q$$

W opisie zgłoszenia patentowego GB383338 (A) ujawniono metodę oczyszczania gazu koksowniczego z siarkowodoru, polegającą na przepuszczaniu tego gazu przez złoże miałkiej rudy darniowej w temperaturze poniżej 100°C, nawet w temperaturze 0°C, korzystnie w temperaturze 35–50°C. Oczyszczanie gazu prowadzi się przy podwyższonym ciśnieniu w celu zintensyfikowania przepływu reagentów. Ciepło wydzielane w procesie oczyszczania jest wykorzystywane do ogrzewania instalacji oczyszczania gazów. Siarka jest okresowo wytapiana z masy odsiarczającej, a sorbent po regeneracji ponownie wykorzystywany.

Rudę darniową miałką charakteryzują znaczne opory przepływu, dlatego w procesie sorpcji gazów należy stosować ją w postaci kilku warstw o niewielkiej grubości rzędu 10–30 cm. Drobnoziarnista struktura rudy sypkiej utrudnia załadunek tego sorbentu do odsiarczalnika, a także jego opróżnianie po obniżeniu się zdolności sorpcyjnej rudy. Czynności te najczęściej wykonywane są ręcznie.

Sposób według wynalazku rozwiązuje problem wykorzystania naturalnej rudy darniowej kawałkowej jako sorbentu do usuwania siarkowodoru z biogazu i innych gazów przemysłowych.

Sposób otrzymywania niemodyfikowanego sorbentu siarkowodoru z rudy darniowej, **według wynalazku** polega na tym, że stosuje się naturalną rudę darniową kawałkową, zawierającą nie mniej niż 15% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, którą bezpośrednio po pobraniu z gleby rozdrabnia się mechanicznie i następnie oddziela na sitach od cząstek rudy o wymiarach mniejszych niż 2 mm i kawałków o wymiarach większych od 50 mm. Otrzymaną frakcję kawałków rudy o wymiarach 2–50 mm płucze się wodą, użytą korzystnie w ilości nie większej niż 5 części masowych na 1 część masową rudy, a następnie sorbent poddaje się suszeniu do zawartości wilgoci poniżej 25% w temperaturze poniżej 50°C, korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 38°C. Rudę suszy się w sposób naturalny na powietrzu lub w drodze dodatkowego ogrzewania, mieszając ją i dodatkowo przedmuchując powietrzem. Do płukania rudy stosuje się wodę wodociągowa, deszczową, rzeczną lub stojącą bez widocznych zawiesin i mętności, a także wodę poza klasami jakości I–V. Kawałki rudy o wielkości powyżej 50 mm (nadziarno) zawraca się do ponownego rozdrobnienia, zaś cząstki rudy o wielkości poniżej 2 mm (podziarno) jako nieszkodliwy odpad wykorzystuje się na przykład przy rekultywacji nieużytków.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się tani, niemodyfikowany sorbent o niskich oporach przepływu, z kopalnych rud darniowych kawałkowych, zdolny do efektywnego oczyszczania gazów z siarkowodoru. Sorbent otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się powierzchnią właściwą równą co najmniej 70 m^2/g, zawiera nie mniej niż 20% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek lub 31,78% wagowych w przeliczeniu na goethyt, a zdolność sorpcyjna sorbentu jest równa co najmniej 0,08 kg S/kg sorbentu. Sorbent otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje wysoką zdolność sorpcyjną w temperaturze 20°C bez konieczności podwyższania ciśnienia. Ponieważ charakteryzuje się znacznie mniejszymi oporami przepływu gazu niż sorbenty z rudy darniowej sypkiej, może być stosowany w warstwach o wysokości nawet do 1 m. Zużyty sorbent może być regenerowany lub utylizowany przy rekultywacji nieużytków. Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

P r z y k ł a d.

Do przeróbki na sorbent wykorzystano rudę darniową kawałkową wydobytą z gleby o strukturze gliniasto-piaszczystej wykorzystywanej w celach rolniczych, zawierającą 22,88% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, w postaci kawałków o wymiarach od 2 do około 20 cm. Wydobytą rudę rozdrobniono mechaniczne i przesiano przez sita, górne o średnicy oczek 16,0 mm i dolne o średnicy oczek 2 mm. Frakcję kawałków rudy o wymiarach 2–16 mm przemyto wodą wodociągową stosując 5 części masowych wody na 1 część masową rudy i suszono w sposób naturalny na słońcu w temperaturze nie przekraczającej 38°C do zawartości wilgoci poniżej 25%, mieszając ją i przedmuchując dodatkowo powietrzem.

W otrzymanej rudzie darniowej stwierdzono zawartość 7,95% wagowych wody, susząc jej próbę do stałej masy w temperaturze 105°C.

Tak otrzymany sorbent poddano analizom składu ilościowego, rodzajów faz krystalicznych i specyfiki tekstury powierzchni. Metodą Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej (ASA) stwierdzono obecność 23,21% wagowych żelaza (Fe) oraz obecność 36,89% wagowych uwodnionego tlenku Fe w przeliczeniu na goethyt (FeO(OH)). Oznaczona także metodą ASA zawartość w procentach wagowych manganu (Mn)/tlenku manganu (MnO) wynosiła odpowiednio 0,99/1,27%, glinu (Al)/tlenku glinu (Al_2O_3) odpowiednio 0,49/0,92%. Stwierdzono także w badanej rudzie darniowej obecność śladowych ilości (na poziomie niższym niż 0,35% wagowych) pierwiastków, takich jak wapń (Ca), magnez (Mg),

sód (Na) oraz potas (K). Analiza chemiczna na obecność węglanów (CO_3^{2-}) wykazała ich zawartość w rudzie na poziomie 4,0% wagowych. Z kolei zawartość krzemionki (SiO_2) w rudzie wynosiła 55% wagowych oraz węgla (C) 2% wagowych.

Analiza XRD o charakterze jakościowym, wykonana z użyciem dyfraktometru X'pert PRO MPD firmy PANanalytical, wykazała także obecność w rudzie tlenków żelaza, głównie goethytu oraz śladów hematytu (Fe_2O_3), a także obecność Al_2O_3, SiO_2 i C. Powierzchnia właściwa rudy, wyznaczona metodą BET, miała wartość 94,3 m^2/g, całkowita objętość porów wynosiła 0,0691 cm^3/g, zaś średni rozmiar (promień) porów 1,93 nm.

W celu oceny możliwości usuwania H_2S przez przygotowana rudę darniową kawałkową, wykonano badanie sorpcji H_2S przez próbę rudy o masie 21 g w postaci warstwy stacjonarnej o wysokości 4,7 cm, umieszczonej w szklanej płuczce o średnicy 2,4 cm. Gazowy H_2S wywiązywano poprzez działanie kwasu siarkowego na 10% roztwór wodny siarczku sodu, a strumień gazów kierowano przez warstwę rudy z natężeniem przepływu 20 l/h. Stwierdzono, że próba rudy darniowej pochłaniała siarkowodór ze strumienia gazowego o natężeniu 20 l/h w temperaturze 20°C ze sprawnością 90%, aż do wykorzystania 50% jej teoretycznej zdolności sorpcyjnej w przeliczeniu na goethyt. Stwierdzono także, że stabilny przepływ gazu był możliwy przez warstwę otrzymanego sorbentu o wysokości co najmniej 45 cm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania niemodyfikowanego sorbentu z rudy darniowej, **znamienny tym**, że stosuje się naturalną rudę darniową kawałkową, zawierającą nie najmniej niż 15% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, którą bezpośrednio po pobraniu z gleby rozdrabnia się mechanicznie, następnie oddziela na sitach od cząstek rudy o wymiarach mniejszych niż 2 mm i kawałków o wymiarach większych od 50 mm, po czym otrzymaną frakcję kawałków rudy o wymiarach 2–50 mm płucze się wodą, korzystnie użytą w ilości nie większej niż 5 części masowych na 1 część masową rudy i poddaje się suszeniu do zawartości wilgoci poniżej 25% w temperaturze poniżej 50°C, korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 38°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rudę suszy się w sposób naturalny na powietrzu lub w drodze dodatkowego ogrzewania, mieszając ją i dodatkowo przedmuchując powietrzem.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do płukania rudy stosuje się wodę wodociągową, deszczową, rzeczną lub stojącą bez widocznych zawiesin i mętności, a także wodę poza klasami jakości I–V.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddzielone kawałki rudy o wielkości powyżej 50 mm (nadziarno) zawraca się do ponownego rozdrobnienia, zaś oddzielone cząstki rudy o wielkości poniżej 2 mm (podziarno) jako nieszkodliwy odpad wykorzystuje się na przykład przy rekultywacji nieużytków.