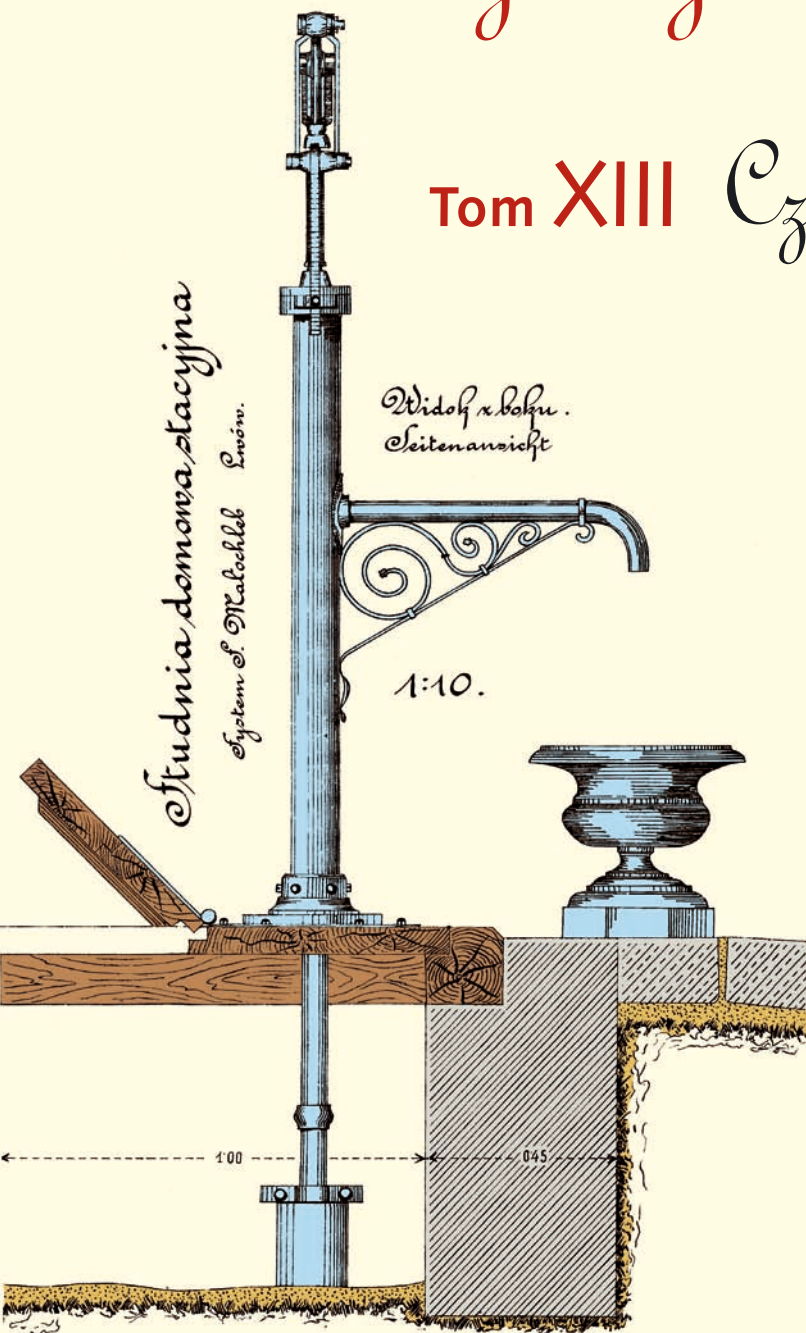


# Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 3.





Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez  
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska  
Wojciech Ciężkowski  
Józef Górski  
Andrzej Kowalczyk  
Ewa Krogulec  
Grzegorz Malina  
Jerzy Małecki  
Marek Marciniak  
Jacek Motyka  
Marek Nawalany  
Jan Przybyłek  
Andrzej Rózkowski  
Andrzej Sadurski  
Andrzej Szczepański  
Stanisław Staško  
Stanisław Witczak  
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku  
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ : pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, [www.pretext.com.pl](http://www.pretext.com.pl)

Druk: ROMA-POL, [www.romapol.pl](http://www.romapol.pl)

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Władysław Duliński, Czesława E. Ropa

**Odsiarczanie dwutlenku węgla przy zagospodarowaniu wód mineralnych do produkcji zdrojowej**

**Sulfur Contamination Removing from Carbon Dioxide During Mineral Water Utilisation in the Spa**

**Słowa kluczowe** woda mineralna, dwutlenek węgla, odsiarczania, adsorber

**Key words** Mineral water, carbon dioxide, desulphurization, adsorber

**Abstract** In the article on the example of carbon dioxide taken out together with mineral waters in the Muszyna area the problem of desulphurisation of this gas has been presented. The dynamics of removing hydrogen sulfite with the adsorbing method using active carbon impregnated with potassium carbonate has been discussed. Certain calculations of the basic technological parameters of the process were made and the scheme of instalation for desulphurisation and usage of carbon dioxide separated from the certain mineral water intakes was presented.

## Wstęp

Problem dwutlenku węgla w praktyce rozpatrywany jest w aspekcie eksploatacji i zagospodarowania naturalnego CO<sub>2</sub> wydobywanego wraz z wodami mineralnymi, zagospodarowania CO<sub>2</sub> wytwarzanego w różnych procesach technologicznych oraz jako problem ekologiczny ograniczenia emisji do atmosfery CO<sub>2</sub> wytwarzanego w wyniku spalania konwencjonalnych paliw kopalnych. Z uwagi na stałe ocieplanie się klimatu na Ziemi, wynikające z emisji do atmosfery gazów cieplarnianych, takich jak dwutlenek węgla, metan, tlenki azotu, istnieje pilna potrzeba ograniczenia przyczyn tego niekorzystnego zjawiska.

Głównym składnikiem gazów emitowanych do atmosfery jest dwutlenek węgla, którego źródłem są elektrownie, elektrociepłownie, zakłady chemiczne i inne, oraz odwierty gazu ziemnego, ekshalacje CO<sub>2</sub> i komunikacja samochodowa. Ponieważ zapotrzebowanie na energię z konwencjonalnych surowców energetycznych w krajach rozwijających się wzrosło do 2050 roku trzy do pięć razy, w wielu krajach, także i w Polsce prowadzone są prace mające na celu ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery, poprzez wychwytywanie i zatłaczanie go do głębokich struktur geologicznych. Składowanie takie przewidywane jest na długi okres (ponad 100 lat), co dyktuje potrzebę odpowiedniego oczyszczenia gazu przed jego zatłaczaniem (Tarkowski, 2005).

Dwutlenek węgla wydobywany wraz z wodami mineralnymi w rejonie Polski południowo-wschodniej zawiera w swym składzie zanieczyszczenia w postaci H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>. Ponieważ CO<sub>2</sub> wykorzystywany jest w dużych ilościach w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, ogrodnictwie oraz do celów leczniczych, konieczna jest eliminacja tych zanieczyszczeń do wartości śladowych (Duliński, Ropa, 1994). Z uwagi na znaczną rozpuszczalność H<sub>2</sub>S w wodzie staje się on źródłem emisji SO<sub>2</sub> powstałego na drodze utleniania w procesie uzdatniania wody mineralnej do produkcji wód stołowych poprzez napowietrzanie. Dwutlenek siarki jest jednym z najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, działa toksycznie i silnie korodująco, ponieważ w powietrzu ulega dalszemu utlenieniu do SO<sub>3</sub>, który z parą wodną tworzy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (kwaśne deszcze).

W niniejszym artykule, na przykładzie gazów z rejonu Muszyny, przedstawiono problem głębokiego odsiarczenia dwutlenku węgla separowanego i wydobywanego z odwiertów wód mineralnych z uwzględnieniem oczyszczania gazów odlotowych po procesie uzdatniania wody do celów rozlewniczych.

## 1. Metody odsiarczania gazu

Do usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych w praktyce przemysłowej stosowane są różne metody, od najprostszych, polegających na zwykłym wymyciu gazu w procesie jednostopniowym, do skomplikowanych układów wielostopniowych. Ogólnie metody usuwania siarkowodoru z gazów oparte są na absorpcji fizycznej w odpowiednich rozpuszczalnikach, absorpcji z reakcją chemiczną oraz adsorpcji w warstwach porowatych. Stosowane są też metody redox, w których nie występuje problem neutralizacji poregeneracyjnych gazów kwaśnych, ponieważ siarkowodor ulega bezpośrednio konwersji do siarki elementarnej.

Wybór odpowiedniej metody odsiarczania dla danego przypadku zależy od rodzaju gazu, zawartości H<sub>2</sub>S, ilości i ciśnienia gazu, a także od wymaganego stopnia oczyszczenia gazu zgodnie z jego przeznaczeniem (Ropa, 1990; Rozporządzenie, 2004).

Szczególne wymagania w zakresie jakości oczyszczania dotyczą gazu przeznaczonego do celów spożywczych, farmaceutycznych oraz leczniczych, jakim jest dwutlenek węgla. Dla uzyskania tzw. głębokiego odsiarczenia tego gazu stosuje się metody adsorpcyjne (suche).

### 1.1. Charakterystyka adsorbentu do usuwania H<sub>2</sub>S

Węgłe aktywne od wielu lat stosowane są do adsorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń z gazów. Szczególnie efektywnie usuwane są cząsteczki organiczne z gazów wilgotnych. W przypadku odsiarczania gazu na węglu aktywnym, do wstępnie osuszonego i odgazolinowanego strumienia gazu wprowadza się odpowiednią ilość tlenu, wynikającą z wyliczeń stechiometrycznych reakcji utleniania H<sub>2</sub>S, oraz pewien jego nadmiar, wynoszący 0,3 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup> oczyszczanego gazu niezależnie od ilości zawartego w nim siarkowodoru. Równocześnie dozuje się ciekły amoniak jako katalizator reakcji:



Do przemysłowego oczyszczania gazu z takich zanieczyszczeń jak H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> czy pary Hg, istnieje potrzeba zastosowania adsorbentów o podwyższonych własnościach sorpcyjnych. Należą do nich impregnowane węgle aktywne, które charakteryzują się tym, że na wewnętrznej powierzchni węgla naniesione są w formie rozdrobnionej odpowiednie środki chemiczne, modyfikujące właściwości adsorbentu (Duliński, Ropa, 2004).

Węgłe impregnowane spełniają równocześnie rolę adsorbenta i katalizatora reakcji. Reagenty chemiczne przekształcają substancje zanieczyszczające do postaci nieszkodliwej lub zdolnej do adsorpcji. Zachodząca na powierzchni węgla aktywnej reakcja zamienia adsorpcję fizyczną w chemisorpcję. W praktyce nie prowadzi się regeneracji adsorbentów po procesie chemisorpcji. Desorpcja w tych przypadkach wymaga specyficznych warunków regeneracji, co wiąże się zwykle z niszczeniem struktury wiązania adsorbentu (Warych, 1998).

W zależności od rodzaju zanieczyszczenia stosowane są odpowiednie środki chemiczne do impregnacji węgla aktywnej. Dla eliminacji H<sub>2</sub>S z gazu mogą być wykorzystane węgle aktywne impregnowane tlenkiem żelaza, octanem ołowiu oraz węglanem, jodkiem lub nadmanganianem potasu. W rozpatrywanym przypadku odsiarczania CO<sub>2</sub> za najbardziej właściwe uznano zastosowanie węgla aktywnej impregnowanego węglanem potasu. Węgiel ten produkowany jest w firmie „Gryfskand” S.A. w Hajnówce. Proces odsiarczania przebiega zgodnie z reakcją:



### 1.2. Dynamika procesu adsorpcji

Ilość zaadsorbowanego gazu (adsorbentu) w jednostce masy adsorbentu w stanie równowagi jest funkcją temperatury, ciśnienia oraz rodzaju gazu i adsorbentu. Objętość adsorbentu przy stałej masie adsorbentu, w stałej temperaturze, w zależności od ciśnienia gazu, nazywana jest izotermą adsorpcji, opisaną równaniami Langmuira, Freundlicha oraz Brunauera, Emmetta i Tellera (BET).

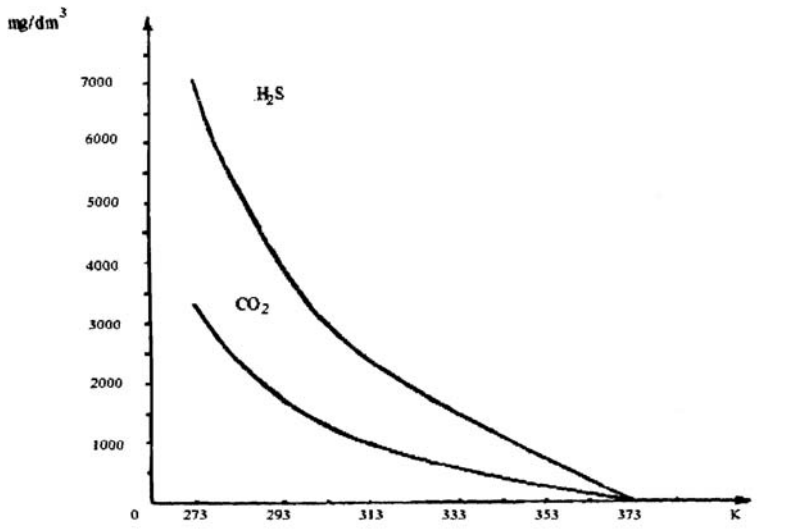
Izotermy adsorpcji wskazują na możliwą efektywność adsorpcji, natomiast nie pozwalają obliczyć niezbędnego czasu kontaktu gaz-adsorbent oraz potrzebnej masy adsorbentu. Do wyznaczenia tych wielkości konieczna jest znajomość dynamicznych pojemności

sorpcyjnych adsorbentu, tzw. aktywność dynamiczna. Jeżeli warstwa wlotowa adsorbentu zostanie nasycona, to front adsorpcji przesuwa się ku strefie odlotowej (przebieg ten nazywa się falą adsorpcji). Z czasem stężenie składnika w gazie odlotowym wzrasta i z chwilą ukazania się jego pierwszych śladów u wylotu adsorbentu osiągnięty jest punkt przebiecia, zwany aktywnością dynamiczną. Czas adsorpcji do punktu przebiecia maleje ze zmniejszeniem wysokości warstwy, wzrostem rozmiaru ziaren adsorbentu, objętości strumienia gazu oraz stężenia adsorbowanego składnika.

Dla kontroli procesu adsorpcji koniecznym jest zastosowanie na wypływie gazu odlotowego analizatora danego adsorbentu (np.  $H_2S$ ).

## 2. Wybrane problemy technologiczne przy uzdatnianiu wód mineralnych do produkcji zdrojowej

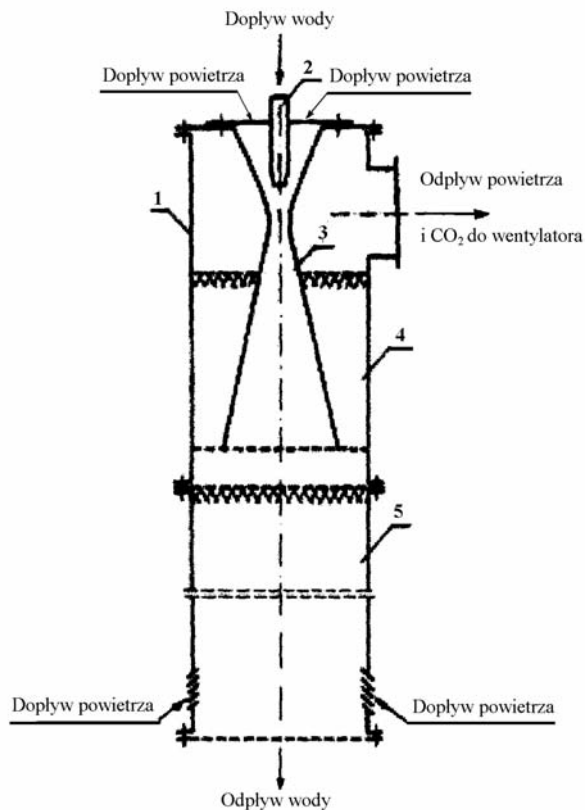
Zwiększone zapotrzebowanie ludności na butelkowane wody mineralne spowodowało znaczny rozwój produkcji zdrojowej. W związku z powyższym szereg niewykorzystanych dotychczas odwiertów z tymi wodami jest sukcesywnie zagospodarowywana. Wody mineralne nasycone dwutlenkiem węgla są często zanieczyszczone siarkowodorem lub metanem, albo też zawierają znaczną ilość jonów żelaza  $Fe^{+2}$  i manganu  $Mn^{+2}$ , co nie pozwala na ich bezpośrednie butelkowanie. Zapach pochodzący od rozpuszczonych składników gazowych można eliminować na drodze adsorpcji wykorzystując specjalne gatunki węgla aktywnych. Żelazo i mangan usuwane są przez napowietrzanie, w wyniku którego powstają nierozpuszczalne związki w postaci zawiesin, oddzielanych na filtrach.



**Rysunek 1** Wykres rozpuszczalności  $H_2S$  i  $CO_2$  w wodzie w zależności od temperatury przy ciśnieniu 1013 hPa

*Figure 1. Diagram of  $H_2S$  and  $CO_2$  solubility in water in dependence of temperature at the pressure 1013 hPa*

Efektywność procesu odżelaziania i odmanganiania zależy od wielu czynników, m.in. od pH wody, ilości wolnego i związanego  $\text{CO}_2$  oraz od zawartości rozpuszczonego tlenu i siarkowodoru. Dużą sprawność napowietrzania wody uzyskuje się w złożu ociekowym przez zastosowanie typowych rozdeszczaczy. Z uwagi na 2,5-krotnie wyższą rozpuszczalność  $\text{H}_2\text{S}$  w wodzie od rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  (rys. 1) oraz, ze względu na dużą łatwość utleniania siarkowodoru, do atmosfery wraz z powietrzem odlotowym odprowadzane są  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i powstały z jego utlenienia  $\text{SO}_2$ . Strumień gazów odlotowych z tego procesu winien być ujęty i zneutralizowany ze względów ekologicznych. W tym celu należy zastąpić złożo ociekowe odpowiedniej konstrukcji aeratorem, zapewniającym dużą powierzchnię kontaktu woda-powietrze (rys. 2). Złożo kontaktowe aeratora stanowią różnego rodzaju kształtki (np. pierścienie Bednarskiego) wykonane z tworzyw sztucznych lub ze stali kwasoodpornej (Duliński, Ropa, 1993). Ujęty z aeratora gaz odlotowy, przed skierowaniem do atmosfery, należy wprowadzić do płuczki z cieczą absorpcyjną (roztwór monoetanolaminy), w której zostaną związane chemicznie wymienione wyżej gazy cieplarniane.



**Rysunek 2.** Schemat aeratora. Objaśnienia: 1 – aerator; 2 – dysza dopływowa powietrza; 3 – komora mieszania; 4 – komora odkraplania; 5 – złożo kontaktowe

**Figure 2.** The aerator scheme. Explanations: 1 – aerator; 2 – airinflow nozzle; 3 – mixing chamber; 4 – decondensation chamber; 5 – contact deposit

## **2.1. Ogólna charakterystyka wydobywanych w rejonie Muszyny wód mineralnych i towarzyszącego im gazu**

Wody mineralne doliny Popradu zalicza się do prowincji solanek i szczaw karpackich. Główne koncentracje wód mineralnych i CO<sub>2</sub> występują w Krynicy, skąd przez rejon Muszyny ciągną się wzdłuż doliny Popradu (Duliński, Ropa, 2005, 2006). Na terenie Uzdrowskiego Zakładu Górniczego Muszyna znajduje się 27 ujęć wód mineralnych o różnym stężeniu i różnych wzajemnych proporcjach składników podstawowych, tj. jonów wodorowęglanowego, sodowego, wapniowego, magnezowego, żelazowego oraz zmiennej zawartości wolnego i rozpuszczonego w wodzie CO<sub>2</sub>. Zarówno wydajność wody jak i gazu w poszczególnych ujęciach jest znacznie zróżnicowana. Wydobywany wraz z wodami mineralnymi dwutlenek węgla jest zanieczyszczony siarkowodorem (Ciężkowski i in., 2002).

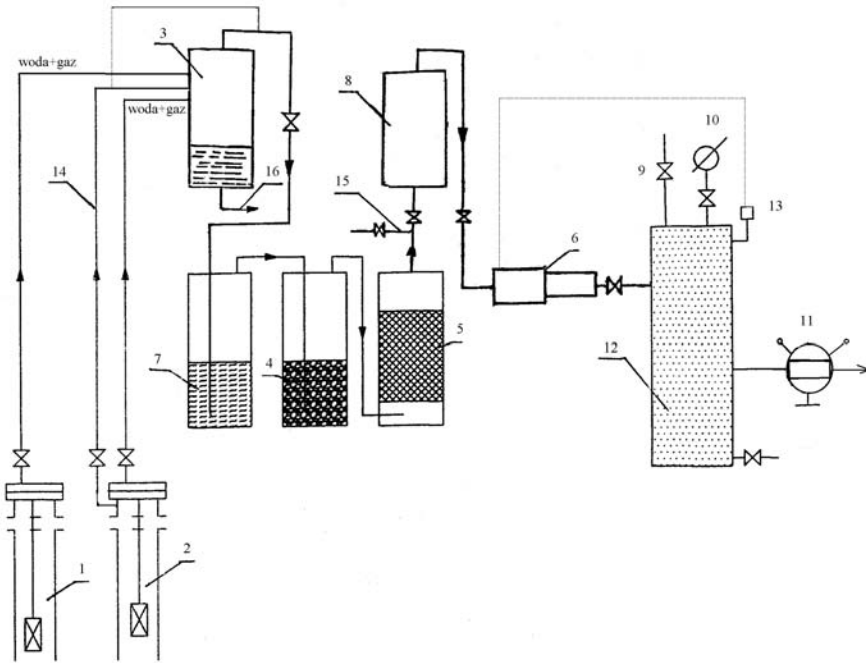
## **2.2. Koncepcja instalacji do odsiarczania dwutlenku węgla**

Z uwagi na niewielkie wykładniki gazowe w przypadku eksploatacji odwiertowej wód mineralnych w UZG Muszyna oraz duże rozproszenie odwiertów w terenie, wydaje się uzasadnionym lokalne zagospodarowanie CO<sub>2</sub> z wybranych ujęć. W praktyce uzdrowskiej do eksploatacji wód mineralnych ujmowanych odwiertami stosuje się metody wydobywania samoczynnego i za pomocą pomp wgłębnych. Przy wyborze metody eksploatacji istotną rolę odgrywają warunki energetyczne, wydajność wody i gazu, sposób zagospodarowania tych surowców oraz położenie odwiertu w stosunku do miejsca odbioru. Jeżeli położenie odwiertu nie pozwala na grawitacyjny dopływ wody i gazu do odbiorcy korzystne jest zastosowanie eksploatacji za pomocą pomp wgłębnych.

Dotychczasowe trudności w eksploatacji nagazowanych wód mineralnych pompami wgłębnymi, powodowane zagazowywaniem się tych pomp w czasie pracy, szczególnie przy większych wykładnikach gazowych, zostały wyeliminowane przez zastosowanie pomp śrubowych produkcji czeskiej. Pompy te nie powodują zjawiska kawitacji i wydobywają równocześnie wodę oraz gaz, tłocząc je do separatora zainstalowanego bezpośrednio u odbiorcy.

Mając powyższe na uwadze na rysunku 3 przedstawiono schemat instalacji, która umożliwi wydobywanie oraz zagospodarowanie wody i CO<sub>2</sub> z odwiertów eksploatowanych za pomocą śrubowych pomp głębinowych. Zgodnie z tą koncepcją dwutlenek węgla wraz z wodami wydobywanymi za pomocą pomp śrubowych z odwiertów (1 i 2) dostarczony będzie do separatora (3). Również do tego separatora doprowadzony zostanie CO<sub>2</sub> z przestrzeni pierścieniowej odwiertu (2), z możliwością bezpośredniego włączenia tego gazu do instalacji odsiarczania. Następnie gaz przepływać będzie przez płuczkę (7) z nadmanganianem potasu, osuszkę (4) z chlorkiem wapnia i adsorber (5) z impregnowanym węglem aktywnym do zbiornika wyrównawczego (8), skąd zasasyany przez bezolejową, dwustopniową sprężarkę (6) sprężany będzie do ciśnienia 10 bar. Sprężony gaz ze zbiornika ciśnieniowego (12) odpływać będzie pod wymaganym do saturacji wody ciśnieniem przez reduktor (11). Praca sprężarki sterowana będzie automatycznie przełącznikiem ciśnieniowym (13).





**Rysunek 3.** Schemat instalacji do odsiarczania CO<sub>2</sub>. Objaśnienia: 1, 2 – odwierty; 3 – separator; 4 – osuszka z chlorkiem wapnia; 5 – adsorber z impregnowanym węglem aktywnym; 6 – sprężarka; 7 – zbiornik z KMnO<sub>4</sub>; 8 – zbiornik wyrównawczy; 9 – króciec do awaryjnego odpływu gazu; 10 – manometr; 11 – reduktor; 12 – zbiornik ciśnieniowy gazu; 13 – przekaźnik ciśnieniowy do regulacji pracy sprężarki; 14 – rurociąg gazu z przestrzeni pierścieniowej; 15 – króciec do poboru próbek gazu do analizy; 16 – króciec odpływowy wody do zbiornika magazynowego lub saturatora

**Figure 3.** Scheme of installation for CO<sub>2</sub> desulfurization. Explanations: 1, 2 – bore holes; 3 – separator; 4 – drying device with calcium chloride; 5 – adsorber with impregnated active carbon; 6 – compressor; 7 – container with KMnO<sub>4</sub>; 8 – equalizing tank; 9 – blowdown connection for emergency gas outlet; 10 – manometer; 11 – reducing valve; 12 – gas pressure vessel; 13 – pressure relay for compressor action control; 14 – gas pipeline from ring space; 15 – connection for gas sample uptake for analysis; 16 – water outlet connection to storage tank or saturator

### 2.3. Wytyczne do projektowania instalacji odsiarczania CO<sub>2</sub> i dobór sorbentu

Projektowana instalacja do adsorpcyjnego oczyszczania CO<sub>2</sub> musi zapewnić wymaganą redukcję zanieczyszczeń w gazie. Wymiary instalacji zależą od wielkości strumienia oczyszczanego gazu, ciśnienia, temperatury, rodzaju i ilości zanieczyszczeń w gazie oraz od rodzaju zastosowanego adsorbentu i lokalnego zapotrzebowania na dwutlenek węgla. W danym przypadku wielkość instalacji do odsiarczania CO<sub>2</sub> rozpatrywana jest z punktu widzenia ilości uzyskiwanego gazu, wydobywanego wraz z wodą mineralną z dwóch

wybranych odwiertów, małej koncentracji zanieczyszczeń, oraz zapotrzebowania na ten gaz do saturacji wody w istniejącej rozlewni wód mineralnych. Dla zapewnienia poprawności przebiegu procesu instalacja winna być wyposażona w urządzenia kontrolno-pomiarowe.

### Obliczenie podstawowych parametrów procesu adsorpcji

Na efektywność procesu odsiarczania istotny wpływ ma prędkość przepływu gazu przed warstwą adsorbentu. Prędkość ta winna wahać się w granicach 0,1-0,5 m/s. Znając ciśnienie, temperaturę oraz ilość oczyszczanego gazu dla założonej prędkości przepływu oblicza się wstępnie średnicę adsorbera z równania ciągłości i równania redukcyjnego w postaci:

$$D = \sqrt{\frac{Q_n \cdot P_n \cdot T_x \cdot z}{T_n \cdot P_x \cdot w}} \quad [\text{m}] \quad (3)$$

gdzie:  $Q_n$  – natężenie przepływu gazu w adsorberze,  $\text{m}_n^3/\text{s}$ ;  $P_n$  – ciśnienie normalne, 1,01325 bar;  $T_n$  – temperatura normalna, 273,15 K;  $P_x$  – ciśnienie gazu w adsorberze, bar;  $T_x$  – temperatura gazu w adsorberze, K;  $z$  – współczynnik ściśliwości gazu [-];  $w$  – prędkość przepływu gazu w adsorberze, m/s.

Na podstawie obliczonej wstępnie średnicy adsorbera z katalogu dobiera się średnicę znormalizowaną. Przyjmując np.  $Q_n = 50 \text{ m}_n^3/\text{h}$ ,  $P_x = 1,5 \text{ bar}$ ,  $T_x = 290,15 \text{ K}$ ,  $z = 0,95$  oraz  $w = 0,2 \text{ m/s}$ , obliczona średnica wynosi  $D = 0,247 \text{ m}$ . Najbliższa wartość średnicy znormalizowanej z katalogu wynosi  $D = 250 \text{ mm}$ , dla której obliczona prędkość przepływu gazu wynosi  $w = 0,195 \text{ m/s}$ .

### Dobór i obliczenie ilości adsorbentu

Ilość adsorbentu oblicza się głównie w zależności do ilości oczyszczanego gazu oraz obciążenia składnikiem adsorbowanym. W rozpatrywanym przypadku adsorbentem jest  $\text{H}_2\text{S}$ . Do odsiarczania dwutlenku węgla zastosowany zostanie węgiel aktywny impregnowany węglanem potasu. Masa nasypowa tego węgla wynosi  $600 \text{ kg/m}^3$ . Dla małych adsorberów przyjmuje się stosunek wysokości węgla aktywnego  $H$  do średnicy adsorbera  $D$  jak 2:1, stąd  $H = 2D = 0,5 \text{ m}$ . Ilość węgla aktywnego w tej warstwie oblicza się ze wzoru:

$$G_w = F \cdot H \cdot \gamma_{mas} = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot H \cdot \gamma_{mas} = 14,72 \text{ kg} \quad (4)$$

Całkowita wysokość adsorbera, z uwzględnieniem wolnych przestrzeni w jego dolnej i górnej części po około 0,3 m, wynosić będzie 1,1 m. Adsorbent winien być umieszczony w adsorberze na sicie wykonanym z materiału niekorodującego. Z uwagi na małą prędkość przepływu gazu w adsorberze nie zachodzi potrzeba zabezpieczenia górnej powierzchni sorbentu siatką przed porywaniem cząstek przez strumień wypływającego gazu.

### Opór przepływu w warstwie węgla aktywnego

Dla przyjętego w projekcie impregnowanego węgla aktywnego o granulacji 1 mm, przy prędkości przepływu adsorbentu 0,2 m/s, maksymalny opór wynosi 1200 Pa / 1 mb warstwy

adsorbentu. W rozpatrywanym przypadku opór ten wynosić będzie 600 Pa. Jest to niewielki spadek, który nie spowoduje zakłóceń w przepływie gazu przez warstwę węgla aktywnego w adsorberze.

### Regeneracja adsorbentu

Ze względu na niewielkie ilości dwutlenku węgla wydobywanego wraz z wodami mineralnymi w rejonie Muszyny oraz z uwagi na zawartość  $H_2S$  w wydobywanym gazie w ilościach od kilku do kilkunastu  $mg/m_n^3$ , uwzględniając równocześnie możliwość dużego obciążenia adsorbentu, nie przewiduje się jego regeneracji.

### Kontrola procesu odsiarczania $CO_2$

Dla kontroli efektywności procesu oczyszczania dwutlenku węgla z siarkowodoru na rurociągu odpływowym gazu z adsorbera należy przewidzieć króciec do poboru próbek gazu, celem wykonania jego okresowej analizy. Na podstawie zaprojektowanej wcześniej przez autorów instalacji tego typu dla odsiarczania  $CO_2$  w Krynicy, która funkcjonuje bez zarzutu od 8 lat, można stwierdzić, że montowanie stałego analizatora gazu nie jest konieczne.

### Wnioski

- Zastosowanie pomp śrubowych do eksploatacji wód nagazowanych daje możliwość bezawaryjnej dostawy wody i gazu do separatora, który może być umieszczony w hali u odbiorcy. Eliminuje to konieczność budowy separatorów przyodwiertowych.
- Przedstawiona schematycznie instalacja do odsiarczania gazu (rys. 3) może zapewnić stałą dostawę naturalnego  $CO_2$  do saturacji wody mineralnej.
- Głębokie oczyszczanie dwutlenku węgla z siarkowodoru możliwe jest dzięki zastosowaniu w procesie adsorpcji  $H_2S$  impregnowanego węgla aktywnego.
- Wprowadzenie do układu technologicznego uzdatniania wód mineralnych płuczki z roztworem monoetanolaminy, na wypływie powietrza po aeracji wody, eliminuje emisję do atmosfery jego zanieczyszczeń w postaci  $CO_2$ ,  $H_2S$  i  $SO_2$ .

### Literatura

- Ciężkowski W., Duliński W. i inni, 2002: *Występowanie, dokumentowanie i eksploatacji endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce*. Poradnik metodyczny Ministerstwa Środowiska, Wrocław.
- Duliński W., Ropa Cz.E., 1993: *Podstawowe problemy eksploatacji i przygotowania wód mineralnych do produkcji wód stołowych*. Zeszyty Naukowe AGH, Górnictwo, z. 4.
- Duliński W., Ropa Cz.E., 1994: *Eksploatacja, własności i zagospodarowanie naturalnego dwutlenku węgla*. Zeszyty Naukowe AGH, Górnictwo, z. 3.
- Duliński W., Ropa Cz.E., 2004: *Zastosowanie impregnowanych węgla aktywnych w procesie oczyszczania gazów*. Zeszyty Naukowe AGH, Wiertnictwo - Nafta - Gaz, t. 21/1.

- Duliński W., Ropa Cz.E., 2005: *Analiza techniczno-energetyczna zagospodarowania dwutlenku węgla w uzdrowisku Krynica Zdrój*. Zeszyty Naukowe AGH, Wiertnictwo - Nafta - Gaz, t. 22/2.
- Duliński W., Ropa Cz.E., 2006: *Dobór pompy do eksploatacji wód mineralnych nagazowanych dwutlenkiem węgla*. Zeszyty Naukowe AGH, Wiertnictwo - Nafta - Gaz, t.23/1.
- Hennig I., Klein U., Yüntgen H., 1983: *Aktivkohle Verfahren zur Schwefelwasserstoff Entfernung*. VDJ Forschungsheft, Nr 615, Düsseldorf.
- Ropa Cz.E., 1990: *Oczyszczanie dwutlenku węgla z siarkowodoru*. Zeszyty Naukowe AGH, Górnictwo, z. 1.
- Ropa Cz.E., 1999: *Zastosowanie metod adsorpcyjnych w odsiarczaniu gazu*. Zeszyty Naukowe AGH, Wiertnictwo - Nafta - Gaz, t. 16.
- Tarkowski R., 2005: *Geologiczna sekwestracja CO<sub>2</sub>*. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, PAN, Kraków.
- Warych J., 1998: *Oczyszczanie gazów*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 grudnia 2004 w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz. U. Nr 276 poz. 2738.