

MIKOŁAJ SUWAK*, TADEUSZ KLESZCZ

METODY USUWANIA SIARKOWODORU Z GAZÓW PROCESOWYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Artykuł stanowi przegląd najczęściej stosowanych metod utylizacji siarkowodoru z gazów przemysłowych. W pracy skupiono się przede wszystkim na postępach w zakresie katalitycznego utleniania H_2S oraz jego adsorpcji. Dane odnośnie współcześnie otrzymywanych katalizatorów oraz adsorbentów zostały omówione przez autorów oraz zestawione w tabelach.

Słowa kluczowe: siarkowódór, utylizacja siarkowodoru, katalityczne utlenianie siarkowodoru

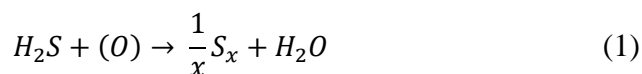
1. WPROWADZENIE

Siarkowódór to bezbarwny, silnie toksyczny gaz o charakterystycznym zapachu zgniłych jaj. Jest bardzo dobrze wyczuwalny nawet w niskich stężeniach, jego próg wyczuwalności wynosi $0,18 \text{ mg/m}^3$. Powyżej 4 mg/m^3 zapach staje się bardzo intensywny, a przy stężeniach przekraczających 300 mg/m^3 jest niewyczuwalny ze względu na porażenie nerwu węchowego. Stężenie siarkowodoru przekraczające 7 mg/m^3 jest uznawane za niebezpieczne dla zdrowia, a jego działanie toksyczne objawia się poprzez porażenie układu oddechowego. W środowisku naturalnym, siarkowódór występuje w gazach wulkanicznych, niektórych wodach mineralnych, złożach gazu ziemnego i ropy naftowej oraz jest jednym z produktów wytwarzanych przez bakterie w procesie beztlenowego rozkładu białek [1, 2]. Silnie korozyjne, jak

* ✉ mikolaj.suwak@iich.gliwice.pl

również toksyczne właściwości siarkowodoru sprawiają, że niezbędne jest jego usuwanie już we wczesnym etapie każdego procesu przemysłowego, w którym istnieje ryzyko jego występowania. Według O. A. Habeeb i wsp. [3] obecność H_2S w ściekach powoduje korozję rur, która może postępować nawet z prędkością do 10 milimetrów na rok, powodując znaczące koszty dla ośrodków miejskich. Emisja siarkowodoru do atmosfery prowadzi także do zanieczyszczenia środowiska i sprzyja powstawaniu zjawiska kwaśnych deszczy, wskutek utlenienia siarkowodoru do dwutlenku siarki. Wysoka toksyczność oraz intensywny i nieprzyjemny zapach siarkowodoru są powodami, przez które jego emisja oraz dopuszczalne stężenie w powietrzu jest regulowane przez takie akty prawne jak Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy, czy Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych [4].

Proces utylizacji siarkowodoru ze strumienia gazu może być przeprowadzany przy użyciu różnych metod, np. katalitycznego utleniania, termolizy, chemisorpcji lub absorpcji. Zwiększająca się restrykcyjność norm emisji jest powodem, dla którego istniejące technologie utylizacji siarkowodoru są stale ulepszone oraz podejmowane są próby opracowywania nowych, bardziej efektywnych i korzystniejszych ekonomicznie rozwiązań. Metody usuwania siarkowodoru dzielimy, w zależności od mechanizmu procesu, na przebiegające przy udziale tlenu lub bez udziału tlenu. Ogólna reakcja tlenowego rozkładu siarkowodoru przebiega zgodnie z równaniem (1), a beztlenowego zgodnie z (2).



Dobór odpowiedniej metody uzależniony jest od wielu czynników, takich jak np. natężenie przepływu gazu, początkowa zawartość siarkowodoru w gazie, obecność dodatkowych trucizn katalizatora lub innych związków niekorzystnie wpływających na reakcję.

Najlepiej poznaną i najpowszechniej stosowaną metodą odsiarczania gazów jest tzw. proces Clausa, opatentowany w 1883 roku przez Carla Fridricha Clausa. Instalacja Clausa stanowi nieodłączny element procesu odsiarczania gazu ziemnego i gazów rafineryjnych. Szacuje się, że na świecie około 90 - 95% odzyskanej siarki pochodzi z tego typu instalacji. Proces Clausa przebiega

dwuetapowo, w pierwszym etapie siarkowódor utleniany jest do dwutlenku siarki w temperaturze około 1000°C. W drugim etapie, zachodzi katalityczna reakcja prowadzona w 300°C, w której powstały dwutlenek siarki reaguje z siarkowodorem dając siarkę elementarną i wodę. Teoretycznie w ten sposób 65% siarkowodoru zostaje utlenione do siarki. W celu uniknięcia zatykania porów katalizatora w procesie, oprócz konwerterów, wykorzystuje się także kondensatory, które umożliwiają odprowadzenie ciekłej siarki. Strumień wylotowy z instalacji Clausa zawiera zazwyczaj od 3 do 5% H₂S oraz pewne ilości SO₂ i poddawany jest kolejnym operacjom jednostkowym w celu dalszego obniżenia stężenia siarkowodoru [5, 6].

Pomimo, że proces Clausa został opatentowany prawie 140 lat temu, jest wciąż udoskonalany. Temat utylizacji siarkowodoru z gazów procesowych nadal stanowi przedmiot badań wielu współczesnych naukowców. Niniejszy artykuł stanowi przegląd literaturowy najnowszych postępów w tej dziedzinie, a metody przytoczone przez autorów zostały wybrane na podstawie najwyższego poziomu dojrzałości wdrożeniowej.

2. METODY UTYLIZACJI SIARKOWODORU

2.1. UTLENIANIE KATALITYCZNE

W procesach przemysłowych najpowszechniej stosowane są katalizatory na bazie tlenku glinu. Obecne badania w tym zakresie prowadzone są pod kątem znalezienia jak najbardziej optymalnej struktury Al₂O₃. Otrzymany przez H. Mehmet Tasdemir i wsp. [7] γ -Al₂O₃, o średniej średnicy porów równej 8,2 nanometrów i powierzchni właściwej 300 m²/g, pozwolił uzyskać w warunkach laboratoryjnych prawie 100% konwersję siarkowodoru w reakcji przebiegającej w temperaturze 250 °C. Po upływie 150 minut nastąpiła jednak zmiana koloru katalizatora z białego na jasnożółtą, która świadczyła o odkładaniu się elementarnej siarki. Zjawisko to powoduje zatykanie się porów katalizatora, a zatem spadek konwersji, która po około 360 minutach osiąga wartość oscylującą między 60-70%. Zsyntezowanie γ -Al₂O₃ w taki sposób, by otrzymany katalizator posiadał hierarchiczną strukturę porów, może znacząco polepszyć jego właściwości w reakcji utleniania siarkowodoru, na co wskazuje praca Lijuan Shen i wsp. [8]. Otrzymane przez autorów tlenki glinu o multimodalnej strukturze porów pozwalały osiągnąć dużo wyższy poziom konwersji i selektywności niż komercyjny odpowiednik. Autorzy wykazali, że obecność mezoporów o średnicy 4 – 15 nm

wpływa korzystnie na zjawisko adsorpcji i utleniania cząsteczek siarkowodoru, podczas gdy mezopory o średnicy 30 – 50 nm znacząco polepszają transport masy i dyfuzję molekularną. Innym ciekawym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie tlenku glinu, którego skład fazowy składa się z kilku odmian polimorficznych. Jak wykazano bowiem w pracy Svetlana A. Yashnik i wsp. [9], skład fazowy ma znaczący wpływ na aktywność katalityczną Al_2O_3 w reakcji oksydacji H_2S . Według autorów, obecność fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ znacząco poprawia aktywność katalityczną, ze względu na zwiększone stężenie kwasowych centrów aktywnych Lewisa.

Tlenek glinu stosowany jest również jako nośnik dla składników bardziej aktywnych chemicznie. Według pracy Marshnyova i wsp. [10], aktywność katalityczną tlenków metali, wykazujących się stabilnością w reakcji utleniania siarkowodoru, można uporządkować według następującej zależności: $\text{V}_2\text{O}_5 \gg \text{TiO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$. Tlenek wanadu, pomimo tego, że jest znacznie bardziej reaktywny niż np. tlenek tytanu lub glinu, jest także dużo bardziej podatny na dezaktywację. Jest to powód, dla którego na skalę przemysłową, jako składnik aktywny w katalizatorach opartych na tlenku glinu, wykorzystuje się tlenki wapnia, magnezu, żelaza oraz tytanu. Wymienione tlenki metali, pozostają jednak nadal wrażliwe na tzw. trucizny katalizatora. Przykładowo, dla TiO_2 silną trucizną stanowi para wodna, która powoduje jego szybką dezaktywację. Również stosunki molowe substratów reakcji mogą wpływać niekorzystnie na pracę katalizatora, np. w przypadku Fe_2O_3 powinno unikać się stechiometrycznego stosunku molowego siarkowodoru i tlenu w gazie wlotowym do reaktora, gdyż grozi to jego szybszą dezaktywacją. Alternatywnym rozwiązaniem może być zaimpregnowanie Al_2O_3 czystymi metalami zamiast ich tlenkami. Korzyści płynące z zastosowania takiej metody potwierdzają badania przeprowadzone przez H. Mehmet Tasdemir i wsp. [11]. Otrzymany przez autorów metodą zol-żelową tlenek glinu, zaimpregnowany tytanem oraz cerem, umożliwia osiągnięcie blisko 100% konwersji siarkowodoru, nie będąc jednocześnie aż tak podatnym na negatywne działanie cząsteczek H_2O . Analogicznie, impregnacja Al_2O_3 atomami żelaza w taki sposób by utworzyły się wiązania Fe-Al, pozwala uzyskać dużo lepszą aktywność katalityczną oraz poprawić żywotność katalizatora w porównaniu do czystego Al_2O_3 oraz modyfikowanego tlenkiem żelaza [12]. W niektórych przypadkach korzystniejszym rozwiązaniem jest zastosowanie innego tlenku metalu, zamiast Al_2O_3 , jako nośnika, np. TiO_2 lub SiO_2 [13]. Wówczas możliwe jest wyeliminowanie wspomnianego wcześniej problemu szybkiej dezaktywacji V_2O_5 . Jest to bardzo obiecujące rozwiązanie, które jednak wymaga dalszych badań.

Tabela 1. Wybrane katalizatory proponowane do utleniania H₂S.
 Table 1. The chosen catalysts proposed for the oxidation of H₂S.

Autor	Katalizator	Warunki eksperymentu	T - temperatura [°C] x - konwersja [%]
H. M. Tasdemir i wsp. [7]	γ -Al ₂ O ₃	T = 250°C GHSV = 30 000 h ⁻¹ H ₂ S = 0,01 % obj. O ₂ = 0,01 % obj.	x = 100%; T = 250 °C
L. Shen i wsp. [8]	γ -Al ₂ O ₃ o hierarchicznej strukturze porów	T = 90 - 270°C WHSV = 10 500 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹ H ₂ S = 0,50 % obj. O ₂ = 0,25 % obj.	x = 98%; T = 240 °C
S. A. Yashnik i wsp. [9]	(γ +90% γ)-Al ₂ O ₃ (γ +50% γ)-Al ₂ O ₃ (γ +15% γ)-Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃	T = 200 - 400°C GHSV = 6000 h ⁻¹ H ₂ S = 0,60 % obj. O ₂ = 0,30 % obj.	x = 90%; T = 300 °C x = 90%; T = 300 °C x = 80%; T = 300 °C x = 60%; T = 300 °C
H. M. Tasdemir i wsp. [11]	Ti-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	T = 250°C F = 100 cm ³ /min H ₂ S = 1,00 % obj. O ₂ = 0,50 % obj.	x = 100%; T = 250 °C
W. Zhao i wsp. [12]	Fe/ γ -Al ₂ O ₃	T = 100 - 250°C WHSV = 12 000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹ H ₂ S = 0,50 % obj. O ₂ = 0,25 % obj.	x = 100%; T = 195 °C
T. Kane i wsp. [13]	V ₂ O ₅ /SiO ₂ V ₂ O ₅ /TiO ₂	T = 150 oraz 200°C H ₂ S = 0,20 % obj. O ₂ = 1,00 % obj.	x = 99%; T = 200 °C x = 98,4%; T = 200 °C

W Tabeli 1. zestawiono wysokość konwersji dla procesu utleniania H₂S prowadzonego w reaktorze FBR z zastosowaniem wybranych katalizatorów.

2.2. ADSORPCJA CHEMICZNA

Alternatywnym rozwiązaniem dla katalitycznego utleniania siarkowodoru jest chemisorpcja, która umożliwia osiągnięcie dużo niższych stężeń H_2S w strumieniu wylotowym (poniżej 1 ppm) przy stosunkowo niskich kosztach operacyjnych. Technologie bazujące na adsorpcji chemicznej wykorzystywane są przede wszystkim w procesie oczyszczania biogazu z siarkowodoru, w którym funkcję adsorbentu pełnią zwykle zeolity lub węgle aktywne. Zeolity cechują się wyższą selektywnością niż węgle aktywne, lecz niestety, są także dużo bardziej wrażliwe na obecność wilgoci w gazie, która zmniejsza ich pojemność sorpcyjną. W celu poprawienia właściwości adsorpcyjnych, zeolity poddaje się modyfikacji poprzez impregnacje tlenkami metali bądź ich jonami. Za najbardziej obiecujące rozwiązanie uważa się impregnacje zeolitów za pomocą tlenku cynku, magnetytu w formie nanoproszku lub jonów srebra [14 - 16]. Węgłe aktywne (Activated Carbons - AC) stanowią adekwatną alternatywę dla zeolitów posiadając wyższą od nich pojemność sorpcyjną. Niewątpliwą zaletą węgla aktywnego jest także możliwość ich pozyskania z wielu substancji zawierających węgiel, np. z drewna, torfu lub węgla kopalnego. Węgiel aktywny można otrzymać także z biomasy, przeprowadzając proces termolizy, w czasie którego biomasa rozkłada się termicznie w środowisku beztlenowym. Produktem reakcji jest tzw. biowęgiel, określany również w literaturze jako węgiel drzewny, który jest następnie poddawany chemicznej impregnacji za pomocą reagenta utleniającego. W ten sposób uzyskuje się węgiel aktywny o zwiększonej porowatości oraz powierzchni właściwej, którego pojemność adsorpcyjna może wynieść nawet $490 \text{ mg } H_2S / \text{g}$ węgla aktywnego [17]. Podobnie jak w przypadku zeolitów, węgle aktywne można impregnować metalami w celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej. Najlepsze rezultaty w tym zakresie wykazują mangan, miedź oraz żelazo, a sam proces impregnacji przebiega wówczas z użyciem wodnych roztworów soli mocnych kwasów i odpowiednich metali [18]. Jako alternatywę dla tego rozwiązania, prowadzone są badania nad możliwością impregnacji węgla aktywnego metalami, solami metali oraz zasadami [19 - 21].

W Tabeli 2. zamieszczono pojemność sorpcyjną przykładowych adsorbentów siarkowodoru.

Tabela 2. Pojemność sorpcyjna wybranych adsorbentów H₂S.Table 2. Sorption capacity of selected adsorbents of H₂S.

Autor	Adsorbent	Warunki eksperymentu	Stężenie początkowe siarkowodoru [ppm]	Pojemność sorpcyjna [mg H ₂ S / g adsorbentu]
A. H. Abdullah i wsp. [14]	ZnO/Zeolit	T = 28°C p = 1 atm. F = 0,03 L·min ⁻¹	200	15,75
M. J. Jafari i wsp. [15]	Magnetyt/Zeolit	T = 100-300°C F = 1 L·min ⁻¹	30-120	69,92
S. Bahraminia i wsp. [16]	Zeolit Ag/Zeolit	T = 25°C p = 1 atm. F = 0,1 L·min ⁻¹	15	3,21 33,24
H. Sawalha i wsp. [17]	AC	T = 25°C F = 1,5 - 1,7 L·min ⁻¹	970	490
H. Fang i wsp. [18]	Mn/AC Cu/AC Fe/AC	T = 180°C F = 0,3 L·min ⁻¹ GHSV = 3000 h ⁻¹	3000	142 125 52,1
A. Choudhury i wsp. [19]	AC Fe/AC	T = 25°C F = 0,1 L·min ⁻¹	1000	99±3,9 438±13
N. N. Zulkefli i wsp. [22]	ZnAc ₂ /ZnO/AC ZnAc ₂ /KOH/AC ZnAc ₂ /TiO ₂ /AC AC	T = 30°C p = 1,48 atm. F = 5,5 L·min ⁻¹	5000	1,92 1,49 1,88 0,21
S. Lee i wsp. [23]	α-FeOOH/AC α-FeOOH	T = 25°C F = 0,3 L·min ⁻¹	3,333	171 42,75

WNIOSKI

W pracy przedstawiono przegląd nowoczesnych katalizatorów oraz adsorbentów wykorzystywanych do utylizacji H_2S . Prowadzone są liczne prace badawcze, których celem jest zwiększenie wydajności procesu Clausa. Prace te skupiają się głównie na modyfikowaniu struktury wewnętrznej tlenku glinu lub impregnacji jego powierzchni. Ponadto badane są również alternatywne nośniki katalizatorów takie jak SiO_2 lub TiO_2 . Drugim kierunkiem badań jest modyfikacja zeolitów i węgla aktywnych w celu zwiększenia ich pojemności sorpcyjnej. Badania te prowadzone są w głównej mierze w kierunku impregnacji związkami chemicznymi. Rzeczą wartą uwagi jest to, że w przypadku węgla aktywnych zainteresowanie naukowców obejmuje także otrzymywanie węgla aktywnych z jak najbardziej ekologicznych materiałów, takich jak np. biomasa. Biorąc pod uwagę rosnące zainteresowanie materiałami ekologicznymi, w przyszłości można spodziewać się wzrostu zainteresowania biowęglami.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] J. Stetkiewicz, Siarkowodór, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy (2011), nr. 4(70), 97-117.
- [2] K. Janoszka, A. Wziątek, J. P. Gromiec, Ocena metod monitoringu stężeń siarkowodoru w powietrzu, Medycyna Pracy (2013), 64(3), 449 - 454, DOI: 10.13075/mp.5893.2013.0038.
- [3] O. A. Habeeb, R. Kanthasamy, G. A. M. Ali, S. Sethupathi, R. B. M. Yunus, Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review, Rev Chem Eng (2017), 837 - 854, DOI: 10.1515/revce-2017-0004.
- [4] A. Bokowa, C.s Diaz, J. A. Koziel, M. McGinley, J. Barclay, G. Schauburger, J. M. Guillot, R. Sneath, L. Capelli, V. Zorich, C. Izquierdo, I. Bilsen, A. C. Romain, M. C. Cabeza, D. Liu, R. Both, H. V. Belois, T. Higuchi, L. Wahe, Summary and Overview of the Odour Regulations Worldwide, Atmosphere (2021), 12, 206, DOI: 10.3390/atmos12020206.
- [5] A. Piéplu, O. Saur, J. C. Lavalley, O. Legendre, C. Nédez, Claus Catalysis and H_2S Selective Oxidation, Catalysis Reviews (1998), 40, 409-450, DOI: 10.1080/01614949808007113.
- [6] B. G. Goar, Sulfur recovery technology, Conference: American Institute of Chemical Engineers spring national meeting, New Orleans, LA, USA, 06.04.1986.

- [7] H. M. Tasdemir, Y. Yagizatlı, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, A new sol-gel route alumina for selective oxidation of H₂S to sulfur, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* (2019), 1 - 13, DOI: 10.1002/cjce.23609.
- [8] L. Shen, X. Zheng, G. Lei, X. Li, Y. Cao, L. Jiang, Hierarchically porous γ -Al₂O₃ nanosheets: facile template-free preparation and reaction mechanism for H₂S selective oxidation, *Chemical Engineering Journal* (2018), 238 -248, DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.157.
- [9] S. A. Yashnik, V. V. Kuznetsov, Z. R. Ismagilov, Effect of γ -alumina addition on H₂S oxidation properties of pure and modified γ -alumina, *Chinese Journal of Catalysis* (2018), 39, 258 - 274, DOI: 10.1016/S1872-2067(18)63016-5.
- [10] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide: I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides, *Applied Catalysis A: General* (2003), 244, 93-100, 10.1016/S0926-860X(02)00573-2.
- [11] H. M. Tasdemir, Y. Yagizatlı, S. Yasyerli, N. Yasyerli, The Catalytic Performance of Sol-Gel Alumina Supported Ti-Ce Catalysts for H₂S Selective Oxidation to Elemental Sulfur, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (2018), 17, DOI: 10.1515/ijcre-2018-0157.
- [12] W. Zhao, X. Zheng, S. Liang, X. Zheng, L. Shen, F. Liu, Y. Cao, Z. Wei, L. Jiang, Fe-doped γ -Al₂O₃ porous hollow microspheres for enhanced oxidative desulfurization: Facile fabrication and reaction mechanism, *Green Chemistry* (2018), 20, 4645-4654, DOI: 10.1039/C8GC02184H.
- [13] T. Kane, J. G. Caballero, A. Löfberg, Chemical Looping Selective Oxidation of H₂S using V₂O₅ Impregnated over Different Supports as Oxygen Carriers, *ChemCatChem* (2020), 12, 2569–2579, DOI: 10.1002/cctc.201902031.
- [14] A. H. Abdullah, R. Mat, S. Somderam, A. S. A. Aziz, A. Mohamed, Hydrogen Sulfide Adsorption by Zinc Oxide-Impregnated Zeolite (Synthesized from Malaysian Kaolin) for Biogas Desulfurization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2018), 65, 334 - 342, DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.003.
- [15] M. J. Jafari, R. Zendehelel, A. Rafieepour, M. Nakhaei Pour, H. Irvani, Comparison of Y and ZSM-5 zeolite modified with magnetite nanoparticles in removal of hydrogen sulfide from the air, *International Journal of Environmental Science and Technology* volume (2020), 17, 187–194, DOI: 10.1007/s13762-019-02348-w.

- [16] S. Bahraminia, M. Anbia, E. Koohsaryan, Hydrogen sulfide removal from biogas using ion exchanged nanostructured NaA zeolite for fueling solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* (2020), 45, 31027-31040, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.091.
- [17] H. Sawalha, M. Maghalseh, J. Qutaina, K. Junaidi, E. R. Rene, Removal of hydrogen sulfide from biogas using activated carbon synthesized from different locally available biomass wastes - a case study from Palestine, *Bioengineered* (2020), 11, 607-618, DOI: 10.1080/21655979.2020.1768736.
- [18] H. Fang, J. Zhao, Y. Fang, J. Huang, Y. Wang, Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon-supported metal oxides, *Fuel* (2013), 108, 143-148, DOI: 10.1016/j.fuel.2011.05.030.
- [19] A. Choudhury, S. Lansing, Adsorption of hydrogen sulfide in biogas using a novel iron-impregnated biochar scrubbing system, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021), 9, DOI: 10.1016/j.jece.2020.104837.
- [20] F. Zenga, X. Liaob, J. Luc, D. Pand, Q. Qiud, K. Dinga, W. Zhang, Effect of iron salt modification on the adsorption of hydrogen sulfide by sludge-based activated carbon, *Desalination and Water Treatment Science and Engineering* (2020), 202, 61 - 70, DOI: 10.5004/dwt.2020.26705.
- [21] I. E. Barkovskii, A. I. Lysikov, J. V. Veselovskaya, N. V. Maltseva, A. G. Okunev, Alkaline-Modified Activated Carbons for Removing Hydrogen Sulfide from Air via Sorption and Catalytic Oxidation: Studying the Effect of Thermal Treatment on the Properties of Materials, *Catalysis and Environmental Protection* (2019), 11, 335 - 341, DOI: 10.1134/S2070050419040020.
- [22] N. N. Zulkefli, L. S. M. Veeran, A. M. I. N. Azam, M. S. Masdar, W. N. R. W. Isahak, Effect of Bimetallic-Activated Carbon Impregnation on Adsorption-Desorption Performance for Hydrogen Sulfide (H₂S) Capture, *Materials* (2022), 15, 5409, DOI: 10.3390/ma15155409.
- [23] S. Lee, T. Lee, D. Kim, Adsorption of hydrogen sulfide from gas streams using amorphous composite of #-FeOOH and activated carbon powder, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2017). 56(11), 3116-3122, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04747

MIKOŁAJ SUWAK, TADEUSZ KLESZCZ

REVIEW OF THE HYDROGEN SULFIDE REMOVAL METHODS

The issue of utilization of hydrogen sulfide and the reduction of its emissions is a key issue and results from its extraordinary toxicity to both humans and the environment. Due to the strong corrosive properties of H₂S, its removal is necessary in every industrial process in which it is present. As the most significant desulfurizing process is considered the Claus process. It is the most widely used method and it is estimated that around 90 - 95% of all recovered sulfur in the world comes from this process. However, the Claus plant outlet gas typically contains 3 to 5% H₂S, so further processes are still required to reduce the hydrogen sulfide concentration to regulations-acceptable levels. This is usually done by catalytic hydrogen sulfide oxidation. Alumina is used as the most common catalyst. Contemporary research in this area focuses on modifying the hierarchical pore structure of Al₂O₃ and testing obtained alumina as a carrier for active ingredients such as metals and metal oxides. An interesting solution proposed by modern researchers may also be the use of silicon and titanium oxides as carriers for vanadium oxide. An alternative solution to the catalytic combustion of hydrogen sulfide is chemisorption. Theoretically, chemisorption allows the achievement of much lower concentrations of hydrogen sulfide at lower operating costs. The most popular adsorbents include zeolites and activated carbons. Modern research in this field consists in obtaining composite materials based on zeolites or activated carbons. This is usually done by impregnating said materials with metal/metal oxides. It is worth noting that in the case of activated carbons, the interest of scientists also includes obtaining activated carbons from the most ecological materials, such as biomass. Given the growing interest in green materials in general, interest in biochars can be expected to increase in the future.

Keywords: hydrogen sulfide, utilization of hydrogen sulfide, catalytic oxidation of hydrogen sulfide

Received: 30.12.2022

Accepted: 10.02.2023