

**Czesława Ewa Ropa\***

## **MODERNIZACJA INSTALACJI PROCESU TECHNOLOGICZNEGO DLA OCZYSZCZANIA I SKRAPLANIA CO<sub>2</sub> SEPAROWANEGO Z WÓD MINERALNYCH**

### **1. WSTĘP**

Dwutlenek węgla wydobywany jest w Polsce na skalę przemysłową wraz z wodami mineralnymi w uzdrowiskach Duszniki Zdrój i Krynica. Eksploatowany CO<sub>2</sub> w Dusznikach Zdroju nie jest zanieczyszczony, natomiast gaz krynicki, wydobywany z odwiertów *Zuber*, posiada zanieczyszczenia w postaci CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S. Bliskie sąsiedztwo złóż węglowodanów może stanowić zagrożenie występowania w gazie śladowych ilości węglowodorów ciężkich, natomiast pozyskanie dwutlenku węgla na drodze separacji z wód mineralnych powoduje 100-procentowe nasycenie tego gazu parą wodną.

Warunkiem zastosowania naturalnego CO<sub>2</sub> do celów spożywczych jest jego wysoka czystość. Zatem istotną rolę w ujęciu i zagospodarowaniu tego gazu odgrywa problem jego uzdatnienia.

W niniejszym artykule zagadnienie to zostanie przedstawione na przykładzie CO<sub>2</sub> separowanego z wód mineralnych w Uzdrawisku Krynica, gdzie wydobywane jest około 300 tys. m<sub>n</sub><sup>3</sup> dwutlenku węgla w ciągu roku, głównie z odwiertów *Zuber*. Analiza jakościowa tego gazu wykazała średnią zawartość CO<sub>2</sub> w ilości około 96%. Resztę stanowią zanieczyszczenia gazowe w postaci CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S (od kilku do kilkudziesięciu mg H<sub>2</sub>S/m<sub>n</sub><sup>3</sup> gazu w poszczególnych odwiertach) [2]. Pozyskiwany dwutlenek węgla w Krynicy wykorzystywany jest nie tylko do saturacji wody mineralnej, ale także przeznaczony jest do suchych kąpielii leczniczych i w formie skroplonej częściowo sprzedawany odbiorcom indywidualnym. W związku z powyższym w procesie uzdatniania CO<sub>2</sub> należy uwzględnić również głębokie osuszenie tego gazu w celu zabezpieczenia przed tworzeniem się hydratów w przewodach transportowych.

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

## 2. SEPARACJA DWUTLENKU WĘGLA Z WODY

W zależności od potrzeb i wymagań technologicznych do oczyszczania gazu z kropli cieczy stosuje się takie techniki, jak destylacja, adsorpcja, filtracja, odwirowanie, sedymentacja czy koalescencja. Z uwagi na różne własności cieczy zdyspergowanych, jak i wielkości kropli aerozolu, należy stosować wysokosprawne separatory ciecz-gaz, które można podzielić na:

- grawitacyjne,
- odśrodkowe (cyklony),
- odkraplacze inercyjne,
- odmgłacze (demistry),
- koalescencyjne.

Efektywne działanie (tj. oddzielanie kropli cieczy od strumienia gazu) dla separatorów grawitacyjnych i odśrodkowych jest możliwe tylko wtedy, gdy siła grawitacji lub siły odśrodkowe działające na krople cieczy są większe od siły unoszenia wywołanej ruchem gazu. Zatem z gazu mogą być oddzielone tylko krople o stosunkowo dużych rozmiarach, a stosowane urządzenia charakteryzują się dużymi gabarytami.

Mechanizm działania odkraplaczy inercyjnych i demisterów polega na wielokrotnie wymuszonej zmianie kierunku przepływu gazu wokół odpowiednio uformowanych przeszkód (ścianek lub włókien) wewnątrz zbiornika. Krople cieczy jako cięższe poruszają się po linii prostej i zderzają się z przeszkodą wytracając swoją prędkość. Odkraplacze inercyjne wymagają stosowania dużych zbiorników i mogą pracować przy dużych prędkościach przepływu gazu, natomiast demistry działają dobrze tylko przy określonym wąskim zakresie prędkości przepływu gazu.

Najlepsze rezultaty pozwalają osiągnąć separatory koalescencyjne (sprawność 99,98%), działające na zasadzie stopniowego łączenia w coraz większe krople, w miarę przechodzenia przez element separacyjny zdyspergowanej w gazie fazy ciekłej. Element koalescencyjny ma postać świecy, których ilość i sposób rozmieszczenia w obudowie zależy od:

- prędkości krytycznej gazu, powyżej której nie następuje już łączenie kropli pod wpływem sił grawitacji; wartość jej zależy tylko od własności gazu i separowanego aerozolu;
- prędkości gazu w strukturze elementu, przy której nie następuje rozbijanie powstałych w strukturze elementu kropli;
- prędkości gazu w przestrzeni swobodnej (pomiędzy elementami koalescencyjnymi), która musi być zawsze mniejsza od wartości prędkości krytycznej w punkcie, gdzie krople opuszczają zewnętrzną warstwę koalescera.

Zakres stosowania danego separatora z punktu widzenia wielkości kropli usuwanych ze strumienia gazu przedstawiono w tabeli 1 [4].

**Tabela 1**

Wielkość kropeł aerozolu ciekłego usuwanego przez różne typy separatorów

Typ separatora	Granica wielkości usuwanych kropeł
Separator grawitacyjny	do 300 $\mu\text{m}$
Separator odśrodkowy	do 8–10 $\mu\text{m}$
Odkraplacz inercyjny	do 10 $\mu\text{m}$
Demister	do 1–5 $\mu\text{m}$

### 3. OCZYSZCZANIE CO<sub>2</sub>

Oczyszczanie dwutlenku węgla z zanieczyszczeń występujących w fazie gazowej może być prowadzone różnymi metodami z wykorzystaniem zjawiska absorpcji, adsorpcji i niskotemperaturowej separacji. Z uwagi na główne zastosowanie naturalnego CO<sub>2</sub> w przemyśle spożywczym i lecznictwie, po analizie poszczególnych technologii uzdatniania gazów, wytypowano metody adsorpcyjne. Metody te są przydatne do tzw. głębokiego oczyszczania gazu, w których eliminacja zanieczyszczeń prowadzona jest do wartości śladowych (kilku ppm). W omawianym przypadku uzdatniania dwutlenku węgla wykorzystane zostaną takie sorbenty stałe, jak: sita molekularne do osuszania gazu, węgiel aktywny do eliminacji węglowodorów, węgiel aktywny impregnowany do odsiarczania oraz alternatywnie silikażel do równoczesnego osuszania i eliminacji węglowodorów.

#### 3.1. Charakterystyka sorbentów stałych

Adsorbent powinien charakteryzować się dużą selektywnością w stosunku do adsorbowanej substancji, łatwą i ekonomiczną regeneracją, przy czym czas regeneracji powinien być zbliżony do czasu adsorpcji. Mikrostruktura adsorbentu, tj. liczba porów i przeciętny ich rozmiar, powinna być skorelowana z rozmiarem cząsteczek usuwanych zanieczyszczeń. Z uwagi na ograniczoną temperaturę pracy adsorbentu w niektórych przypadkach konieczne jest jego chłodzenie.

Regeneracja adsorbentu zależy od wielkości sił adsorpcji zanieczyszczeń i powinna przebiegać przy minimalnych naprężeniach mechanicznych warstwy i ziaren w możliwie najkrótszym czasie. Suszenie i chłodzenie regenerowanego adsorbentu zasadniczo prowadzi się w przeciwnym kierunku w stosunku do adsorpcji gorącym lub zimnym gazem inertnym. Przy bardzo małych stężeniach zanieczyszczeń (< 2 ppm) adsorpcję prowadzi się zwykle w warstwach nieregenerowanych, co wpływa na zmniejszenie kosztów prowadzenia procesu technologicznego.

**Węgiel aktywny** – jest to produkt otrzymywany sztucznie, o rozwiniętej mikrokapilarnej porowatości, charakteryzujący się silnymi właściwościami adsorpcyjnymi par i gazów. Aktywność uzyskana przez ogrzewanie zależy od składu i własności surowca. Ponadto węgiel taki musi wykazywać dostateczną wytrzymałość na ścieranie, powinien być zgranulowany, aby tworzył złożę stawiające małe opory hydrauliczne oraz powinien mieć możliwość

jak największą powierzchnię właściwą, aby sprowadzić do minimum wielkość przestrzeni zajmowanej przez adsorbent.

Do oczyszczania gazów stosuje się z reguły formowany węgiel aktywny o średnicy ziaren 1–4 mm. Charakteryzuje się on masą nasypową 400–500 g/dm<sup>3</sup>, powierzchnią właściwą 650–900 m<sup>2</sup>/g, sumaryczną objętością porów 0,8–1,3 cm<sup>3</sup>/g i wytrzymałością mechaniczną 90–98%. Produkowany jest w postaci cylindrycznych granul lub nieregularnych ziaren, w szeregu odmianach asortymentowych [9].

**Węgiel aktywny impregnowany** – powstaje w wyniku naniesienia na powierzchnię węgla aktywnego pewnych substancji chemicznych, w ilości około 10% wagowych, przez co aktywne sorbenty uzyskują własności chemisorpcyjne i katalityczne.

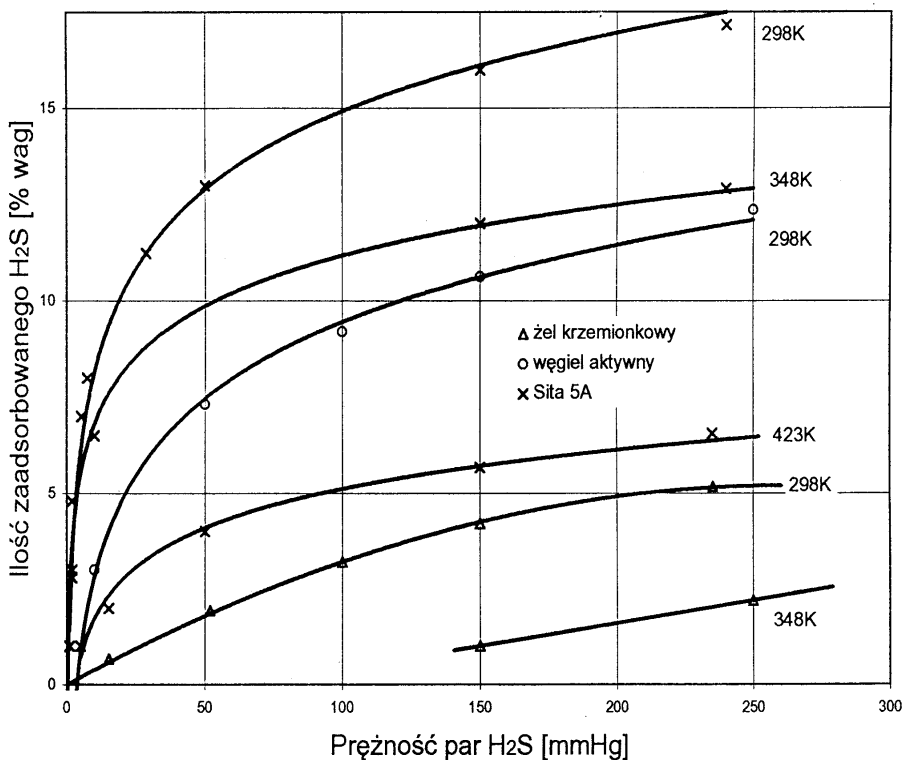
Sorbenty węglowe, impregnowane substancją alkaliczną, np. węglanem potasu (typ KC 10) lub jodkiem potasu (typ J 42), charakteryzują się prawie 10-krotnie większą chłonnością dynamiczną w porównaniu z węglem aktywnym nieimpregnowanym i zwykle nie podlegają regeneracji. Obciążone sorbenty składowane są na wysypisku odpadów przemysłowych. Alternatywą jest kosztowna regeneracja gorąca na drodze desorpcji parą wodną lub ekstrakcji, a następnie reaktywacji węgla w temperaturze 600°C [7].

**Sita molekularne** – są to naturalne lub syntetyczne glinokrzemiany (zeolity), które w swej strukturze posiadają kanały o określonych, niedużych wymiarach. Wewnętrzna powierzchnia komór wynosi zwykle od 900 do 1000 m<sup>2</sup>/g. Do komór tych mogą przenikać przez okna w sieci krystalicznej zeolitu cząsteczki różnych związków. Rozmiar okien jest charakterystyczny dla każdego rodzaju zeolitu, co sprawia, że sita molekularne odznaczają się selektywnością działania adsorpcyjnego.

O możliwości przenikania cząsteczki w głąb sieci krystalicznej decyduje przede wszystkim jej rozmiar krytyczny, który nie powinien przekraczać wielkości okien sorbentu. Rozmiar krytyczny cząsteczki jest to średnica okręgu opisanego na najmniejszym przekroju cząsteczki. Dla cząsteczek sferycznych jest to średnica odpowiedniej kuli, zaś dla cząsteczek dwuatomowych i wszystkich łańcuchów normalnych jest to średnica okręgu opisującego maksymalny poprzeczny przekrój cząsteczki prostopadły do jej dłuższej osi.

Poprzez odpowiedni dobór typu zeolitu można prowadzić bądź selektywne osuszanie mieszanin gazowych, bądź też jednocześnie z wodą usuwać niektóre niepożądane domieszki związków polarnych, jak np. RSH, H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> w wymienionej kolejności adsorpcji. Cząsteczki wody, dzięki małemu rozmiarowi krytycznemu i polarności, są szczególnie łatwo adsorbowane przez zeolity syntetyczne, które należą do najlepszych środków osuszających, szeroko stosowanych dzięki swoim właściwościom strukturalnym oraz trwałości termicznej i chemicznej [3, 6].

Sita molekularne posiadają również większą od innych sorbentów zdolność pochłaniania związków siarki, zarówno przy niskich ciśnieniach cząsteczkowych par, jak i przy podwyższonej temperaturze (rys. 1). Poza dużą zdolnością adsorpcyjną względem H<sub>2</sub>S zeolity charakteryzują się również jego selektywną eliminacją z dwutlenku węgla. W procesie oczyszczania CO<sub>2</sub> z siarkowodoru w pierwszym etapie następuje adsorpcja CO<sub>2</sub>, a następnie gaz ten jest wypierany przez H<sub>2</sub>S, który ulega pochłanianiu aż do momentu przebicia, określanego jako aktywność dynamiczna danego adsorbentu. Na uwagę zasługują sita 5A, które adsorbują cząsteczki o wymiarze krytycznym mniejszym niż 0,45 μm.



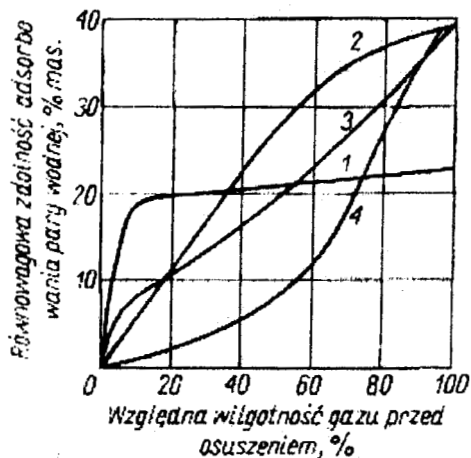
Rys. 1. Izotermi adsorpcji H<sub>2</sub>S w różnych temperaturach

**Żel krzemionkowy (silikażel)** – jest to dwutlenek krzemu o różnym stopniu uwodnienia  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Charakteryzuje się dużą porowatością (do  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) oraz dużą hydrofilowością. Dynamiczna aktywność adsorpcyjna żeli krzemionkowych zależy od średnicy ziaren, szybkości przepływu gazu osuszającego, początkowej zawartości pary wodnej w tym gazie oraz od zawartości wody w żelu po jego zregenerowaniu, zależnej wprost od temperatury regeneracji. Regeneracja żelu krzemionkowego przebiega łatwo w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ , jednak z czasem powoduje obniżenie zdolności adsorpcyjnych wody (nawet 3-krotnie szybciej niż spada aktywność sit molekularnych).

W przypadku gazów o dużej wilgotności względnej, sięgającej nawet 100%, zdolność pochłaniania wody przez żel krzemionkowy jest szczególnie duża. Odwrotnie jest przy niskim ciśnieniu cząstkowym pary wodnej, przy którym znacznie większą równowagową zdolność jej adsorbowania wykazują sита molekularne (rys. 2). Aktywność adsorpcyjna silikażeli maleje szybko wskutek dezaktywacji siarkowodorem, dlatego nie są one przydatne do osuszania gazów zsiarczonych przed ich oczyszczeniem. Uwzględniając ich dużą powierzchnię aktywną oraz wysoką zdolność adsorpcyjną pary wodnej można uzyskać temperaturę punktu rosy  $-70^\circ\text{C}$ .

Zaletą silikażeli jest obniżenie kosztów procesu oczyszczania gazu poprzez mniejsze zapotrzebowanie na energię do regeneracji, powolne starzenie się i bardzo długi czas

użytkowania (około 10 lat), niezawodność pracy oraz niewielki spadek ciśnienia. Wymienione wyżej zalety silikazeli zapewniają również uzyskanie niskich kosztów inwestycyjnych ze względu na niewielkie gabaryty adsorbenta [5, 8].

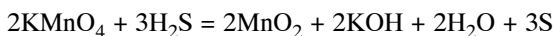


Rys. 2. Równowagowa adsorpcja pary wodnej na różnych adsorbentach:

- 1 – sita molekularne, 2 – drobnoporowaty żel krzemionkowy, 3 – aktywowany tlenek glinu, 4 – żel krzemionkowy o dużej średnicy porów

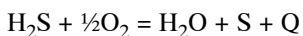
### 3.2. Odsiarczanie dwutlenku węgla

Pierwszą instalację oczyszczania CO<sub>2</sub> z siarkowodoru uruchomiono w 1990 roku, po sygnałach zarówno od producentów, jak i konsumentów wód gazowanych, o nienajlepszej jakości pewnych partii wód nasyconych dwutlenkiem węgla z Krynicy. Instalacja pracowała w oparciu o metodę absorpcyjno-utleniającą przy użyciu zbuforowanego wodnego roztworu nadmanganianu potasu [1]. Roztwór zawierający 4% KMnO<sub>4</sub> i 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wykorzystuje się do momentu, w którym około 75% nadmanganianu uległo przemianie, zgodnie z reakcją:



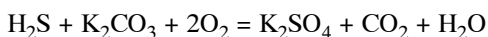
Zużyty roztwór odprowadza się z układu bez jego regeneracji. Dla kontroli procesu zainstalowano za reaktorem płuczkę z octanem kadmu jako wskaźnikiem.

Zwiększone wymogi odnośnie czystości dwutlenku węgla przeznaczonego do celów spożywczych podyktowały potrzebę zastosowania metody oczyszczania zapewniającej wysoki stopień odsiarczenia gazu. Po analizie różnych technologii do usuwania H<sub>2</sub>S z dwutlenku węgla wytypowano metodę adsorpcyjną z zastosowaniem węgla aktywnego [6]. W procesie tym wykorzystuje się katalityczne oddziaływanie węgla na reakcję utleniania H<sub>2</sub>S do siarki elementarnej:



Do strumienia gazu zasiarzonego dozuje się odpowiednią ilość tlenu lub powietrza, wynikającą z obliczeń stechiometrycznych reakcji oraz pewien jego nadmiar wynoszący 0,3 g tlenu na 1 m<sup>3</sup><sub>n</sub> oczyszczanego gazu. Rolę katalizatora pełni amoniak podawany do strumienia gazu w ilości 0,1 g/m<sup>3</sup><sub>n</sub>. Z uwagi na bardzo małe ilości otrzymywanej siarki (około 8 kg/rok) nie prowadzi się regeneracji sorbentu, aby nie podrażać kosztów procesu.

Dla uzyskania większej sprawności procesu oczyszczenia dwutlenku węgla z siarkowodoru w roku 2003 w Krynicy zastosowano węgiel aktywny impregnowany węglanem potasu (producent GRYFSKAN Sp.z o.o. w Hajnówce). Kombinacja węgla aktywnego i środka impregnującego, w ilości około 10% wag., modyfikuje własności adsorpcyjne sorbentu i przyspiesza reakcję utlenienia H<sub>2</sub>S (chemisorpcja) wg równania:



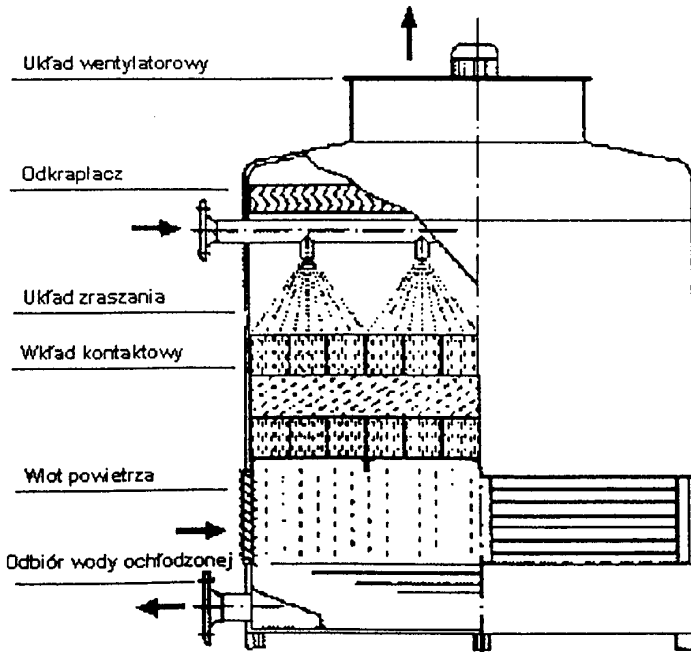
#### **4. MODERNIZACJA UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO ZAGOSPODAROWANIA CO<sub>2</sub> SEPAROWANEGO Z WÓD MINERALNYCH W UZDROWISKU KRYNICA**

Dwutlenek węgla separowany z wód mineralnych lub wydobywany z odwiertów czy-sto gazowych może być sprężany do wymaganego ciśnienia albo skraplany, w zależności od jego przeznaczenia. Z uwagi na główne zastosowanie CO<sub>2</sub> do celów spożywczych i medycznych sprężanie należy prowadzić przy użyciu bezsmerowych sprężarek tłokowych z uszczelnieniem pierścieniami teflonowymi.

Dobór sprężarki oraz kontrolę przebiegu sprężania i skraplania gazu określa głównie temperatura gazu po kolejnych stopniach sprężania. Znaczne obciążenie w kosztach procesu stanowi zapotrzebowanie na wodę chłodzącą, zarówno do chłodzenia cylindrów zastosowanej sprężarki 3-stopniowej, jak i do chłodnic międzystopniowych oraz wody do schłodzenia dwutlenku węgla w skraplaczu. W związku z powyższym celowym byłoby zastosowanie wody chłodzącej w obiegu zamkniętym. Układ dla izobarycznego schładzania gazu w poszczególnych elementach instalacji polegałby na wykorzystaniu chłodzącej wody obiegowej schładzanej w chłodni wentylatorowej (producent – Wytwórnia Urządzeń Chłodniczych w Dębicy) przedstawionej na rysunku 3. Dla zaprojektowania układu chłodniczego, wyrażonego poprzez moc chłodniczą w kW, niezbędna jest informacja o temperaturze schłodzenia, przepustowości instalacji chłodniczej oraz o maksymalnej temperaturze gazu wejściowego.

Propozycję zmodernizowanej instalacji uzdatniania i skraplania CO<sub>2</sub> w Krynicy przedstawiono schematycznie na rysunku 4. Dwutlenek węgla z punktu zbiorczego (1) dopływa do niskociśnieniowego zbiornika magazynowego (2), skąd poprzez odwadniacz (3) zasysany jest przez trójstopniową sprężarkę (4). Ponieważ dwutlenek węgla wydobywany wraz z wodami mineralnymi jest w 100% zawilgocony i może posiadać także wodę niesioną przez strumień gazu, w zestawie instalacji uwzględniono adsorber z sitami molekularnymi (6).

Dotychczas osuszanie  $\text{CO}_2$  realizowano poprzez mało sprawny barbotaż w płuczce absorpcyjnej z chlorkiem wapnia. Szeregowo do adsorbera z sitami włączono adsorber z węglem aktywnym (7) dla eliminacji węglowodorów oraz jako ostatni adsorber z węglem aktywnym impregnowanym węglanem potasu (8) do usuwania siarkowodoru. Ponieważ proces adsorpcji przebiega korzystniej przy wyższych ciśnieniach, wymienione wyżej adsorbery winny być zainstalowane po pierwszym stopniu sprężania.

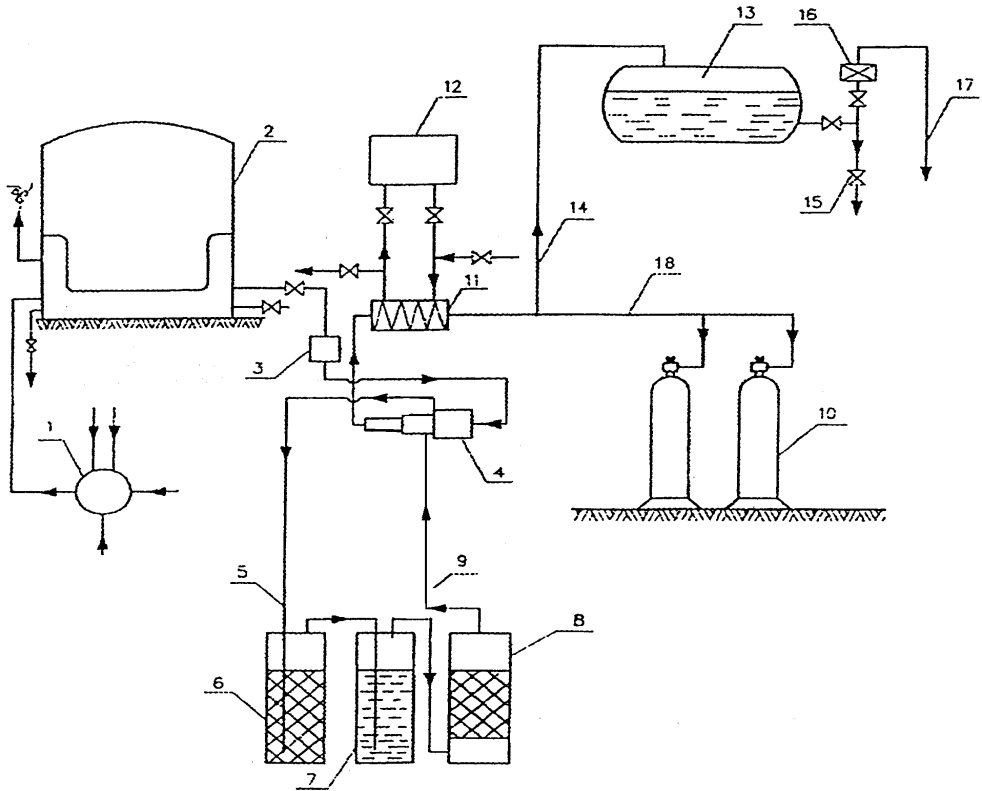


Rys. 3. Wentylatorowa chłodnia wody

Mając na uwadze koszty, wynikające z zapotrzebowania na energię do sprężania i skraplania całości wydobywanego  $\text{CO}_2$ , należy przewidzieć sprężanie tylko części tego gazu do ciśnienia wymaganego w lokalnym zagospodarowaniu (suche kąpiele, rozlewnia wód), natomiast pozostałą ilość skraplać jak w przedniej wersji.

Istnieje możliwość prowadzenia równoczesnego procesu osuszania  $\text{CO}_2$  i eliminacji zawartych w nim węglowodorów na jednym sorbencie i w jednym adsorberze. Szczególnie przydatny w oczyszczaniu gazu o bardzo dużej wilgotności jest silikażel, który w tych warunkach wykazuje dużą aktywność. Należy jednak pamiętać o obecności siarkowodoru w gazie, który dezaktywuje ten sorbent. Zatem, przyjmując alternatywne rozwiązanie zastosowania do uzdatniania  $\text{CO}_2$  tylko dwóch adsorberów, w pierwszym z nich musi być prowadzony proces eliminacji  $\text{H}_2\text{S}$  z gazu.





**Rys. 4.** Schemat instalacji oczyszczania i skraplania dwutlenku węgla: 1 – węzeł zbiorczy gazu, 2 – zbiornik magazynowy gazu, 3 – odwadniacz, 4 – sprężarka, 5, 9 – rurociągi gazowe, 6 – adsorber z sitami molekularnymi, 7 – adsorber z węglem aktywnym, 8 – adsorber z węglem aktywnym impregnowanym, 10 – stanowisko napełniania buli, 11 – skraplacz, 12 – chłodnica, 13 – zbiornik ciekłego CO<sub>2</sub>, 14, 18 – rurociągi ciekłego CO<sub>2</sub>, 15, 17 – rurociągi gazowego CO<sub>2</sub>, 16 – degazator

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- 1) Wykorzystanie zasiarczonego CO<sub>2</sub> do celów spożywczych, separowanego z wód mineralnych, wymaga zastosowania głębokiego oczyszczenia z H<sub>2</sub>S i ewentualnych zanieczyszczeń węglowodorowych.
- 2) Z uwagi na bardzo duże nasycenie dwutlenku węgla parą wodną, która powoduje znaczne obniżenie chłonności H<sub>2</sub>S na sitach molekularnych (15–20%), do odsiarczania CO<sub>2</sub> proponuje się stosowanie węgla aktywnego impregnowanego węglanem potasu. Sorbent ten charakteryzuje się 10-krotnie większą chłonnością dynamiczną niż zwykły węgiel aktywny i nie jest regenerowany, co obniża koszty ruchomego procesu.
- 3) Selektywna adsorpcja pary wodnej zawartej w CO<sub>2</sub>, zanieczyszczonej również siarkowodorem, winna być prowadzona na sitach molekularnych, w adsorberze poprzedzającym usuwanie H<sub>2</sub>S i węglowodorów.

- 4) Zastosowanie silikażeli do równoczesnego usuwania pary wodnej i węglowodorów zawartych w dwutlenku węgla pozwoli na zmniejszenie kosztów inwestycyjnych i ruchowych. Duża wilgotność gazu zwiększa aktywność silikażeli, natomiast obecność siarkowodoru powoduje jego dezaktywację. W związku z powyższym adsorber z silikażelem winien być posadowiony po adsorberze z węglem aktywnym impregnowanym dla odsiarczania dwutlenku węgla.
- 5) W ramach modernizacji sposobu zagospodarowania CO<sub>2</sub> w Krynicy, w celu obniżenia kosztów jednostkowych procesu sprężania i skraplania CO<sub>2</sub>, należy udoskonalić system chłodzenia sprężarki poprzez zastosowanie chłodnicy wentylatorowej dla schładzania wody chłodzącej w obiegu zamkniętym.

## LITERATURA

- [1] Duliński W., Ropa C.E.: *Zastosowanie impregnowanych węgli aktywnych w procesie oczyszczania gazów*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (rocznik AGH), z. 21/1, Kraków, 2004
- [2] Duliński W., Ropa C.E.: *Analiza techniczno-energetyczna zagospodarowania dwutlenku węgla w uzdrowisku Krynica Zdrój*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (rocznik AGH), t. 16, Kraków, 1999
- [3] Charkowski E.N.: *Oczyszczanie gazu ziemnego od związków siarki za pomocą syntetycznych zeolitów*. Chemiczeskaja Promyslenność, nr 4, 1980
- [4] Chyliński K., Kalinowski T.: *Koalescencja – wysokosprawna technika separacji fazy ciekłej ze strumieni gazu*. Nowoczesne Gazownictwo 2 (X) 2005
- [5] Janik A., Ziaja W.: *Zagadnienia technologiczne związane z przygotowaniem gazu do transportu eksploatowanego ze złóż gazowo-kondensatowch*. Konferencja Naukowo-Techniczna „Przełom Wieków – Przełom Technologii w PGNiG”, Czarna, 2002
- [6] Niecko J., Kozak Z.: *Głębokie oczyszczanie gazu od siarkowodoru i organicznych związków siarki*. Konferencja Naukowo-Techniczna, Krosno, 1988
- [7] Biuletyn Informacyjny – CHEMAP, Aktivni uhli silicarbon, 2006
- [8] Biuletyn Informacyjny – Engelhard Process Chemikals GmbH, KC – Trockenperlen, Hannover, 2002
- [9] Biuletyn Informacyjny – GRYF-SKAND Spółka z o.o. Formowany węgiel aktywny N-G I. Hajnówka, 2003