

Julita Piskowska-Wasiak

Institut Nafty i Gazu, Oddział Warszawa

Emisja zanieczyszczeń gazowych w procesie odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate

Wprowadzenie

Opracowana w Instytucie Górnictwa Naftowego i Gazownictwa (obecnie Instytut Nafty i Gazu) technologia IGNiG-Chelate należy do metod redukcyjno-utleniających, w których usuwany z gazu siarkowodór jest bezpośrednio utleniany do siarki elementarnej w fazie ciekłej. Czynnikiem utleniającym siarkowodór jest układ jonów Fe^{3+} schelatowanych kwasem etylenodiaminotetraoctowym (EDTA). Metoda ma wiele zalet, m.in. wysoki stopień odsiarczenia gazu (zawartość H_2S w gazie odsiarczonym rzędu 1 mg/m^3), możliwość jednoczesnego usuwania nieorganicznych i organicznych związków siarki, niskie koszty inwestycyjne, zwłaszcza dla instalacji o niewielkiej wydajności, oraz niskie koszty eksploatacyjne, liczone jako koszt odsiarczenia 1 m^3 gazu.

W Polsce metoda IGNiG-Chelate została wdrożona w czterech instalacjach o różnej wydajności odsiarczających gaz ziemny, w tym gaz ziemny towarzyszący ropie naftowej. Obecnie trwają prace nad wdrożeniem kolejnej instalacji odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate w KGZ Szczepanów.

Atutem metody jest też minimalizacja oddziaływania na środowisko. Nie są generowane ścieki, a jedynym odpadem jest siarka, która może być przetworzona do postaci umożliwiającej wykorzystanie jej jako produktu handlowego, o ile jej zagospodarowanie jest opłacalne ze względu na otrzymywane ilości i ceny siarki na świecie. Minimalny wpływ na środowisko dotyczy także emisji zanieczyszczeń gazowych, czego dowodzą badania eksploatowanych instalacji.

Badania wielkości emisji zanieczyszczeń gazowych na dotychczas eksploatowanych instalacjach odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate

Metoda IGNiG-Chelate jest szczególnie predestynowana do odsiarczania gazu o dużej zawartości siarkowodoru ze złóż o niewielkiej wydajności. Pierwsza instalacja chelatowa w Lubaczowie została zbudowana z wykorzystaniem urządzeń po zlikwidowanej odsiarczalni aminowej. Średnia wydajność instalacji wynosiła około $20 \text{ Nm}^3/\text{min}$, pod ciśnieniem $2 \div 3 \text{ MPa}$. Zawartość siarkowodoru w gazie surowym wynosiła około 800 mg/m^3 , zaś w gazie oczyszczonym – około 1 mg/m^3 [6].

Doświadczenia zdobyte w czasie pracy instalacji w Lubaczowie, a następnie w niewielkiej (o wydajności ruchowej $6 \text{ m}^3/\text{min}$, zawartość siarkowodoru w gazie surowym

– około 2450 mg/m^3 , w gazie oczyszczonym – poniżej 1 mg/m^3), kontenerowej, przewoźnej jednostce w Ciecierzynie posłużyły do wdrożenia technologii IGNiG-Chelate w kolejnych instalacjach, o zdecydowanie większych strumieniach oczyszczanego gazu, w kopalniach KGZ Tarnów i KGZ Mełgiew oraz w Kopalni Ropy Naftowej Buk, a także do sporządzenia projektu instalacji odsiarczania gazu ze złoża Ryłowa-Rajsko w Kopalni Gazu Ziemnego Szczepanów. Uruchomienie tej ostatniej instalacji przewiduje się w roku 2012.

Instalacja w Tarnowie była pierwszą instalacją wykorzystującą proces IGNiG-Chelate na dużą skalę (projektowana

zdolność 110÷120 m³/min). W związku z tym w ramach prac projektowych dokonano obliczeń mających na celu określenie jej wpływu na środowisko [2], w tym również obliczeń dotyczących spodziewanej emisji wynikającej z procesu technologicznego, weryfikowanych w trakcie eksploatacji instalacji.

Instalacja IGNiG-Chelate w Tarnowie zastąpiła dotychczas eksploatowaną instalację odsiarczania metodą absorpcyjną MEA (z użyciem monoetanoloaminy). Średnią zawartość siarkowodoru w gazie surowym określono na poziomie 1,1 g/m³, a maksymalną jako 1,6 g/m³. Gaz ziemny oczyszczony w instalacji MEA zawierał maksymalnie 0,02 g/m³ siarkowodoru, spełniając wymogi ówczesnej normy PN-C-96001:1987. Wprowadzona później norma PN-C-04753:2002 zastrzyła wymagania co do zawartości siarkowodoru w gazie ziemnym rozprowadzanym siecią gazowniczą, ustalając je na poziomie 7 mg/m³ (merkaptanów na poziomie 16 mg/m³, siarki całkowitej na poziomie 40 g/m³). Gazy kwaśne, powstające w wyniku regeneracji roztworu MEA, spalane były w piecu Clausa, opalonym oczyszczonym gazem ziemnym. W piecu Clausa zużyto średnio 50 m³/h (maksymalnie 54 m³/h) gazu, co przy rocznym czasie pracy kopalni szacowanym na 8000 h oznaczało zużycie 400 tys. m³ gazu ziemnego. Produkty spalania gazu ziemnego oraz siarkowodoru (dwutlenek siarki) wprowadzono do atmosfery stalowym kominem o wysokości 80,5 m i średnicy 0,8 m. Instalacja MEA stanowiła więc źródło emisji tlenków azotu, tlenku węgla, dwutlenku węgla oraz pyłu.

Z wymienionych zanieczyszczeń najbardziej uciążliwym dla środowiska był dwutlenek siarki. Uruchomienie instalacji odsiarczającej metodą IGNiG-Chelate miało na celu, oprócz poprawy skuteczności odsiarczania gazu ziemnego, także wyeliminowanie emisji zanieczyszczeń.

W ramach prac projektowych nad instalacją odsiarczania w technologii IGNiG-Chelate dla oszacowania emisji zanieczyszczeń z instalacji w Tarnowie założono, że podczas normalnej pracy instalacji, przy przewidywanej średniej ilości oczyszczanego gazu 6600 m³/h (maksymalnie 7200 m³/h), źródłem emisji zanieczyszczeń będzie jedynie kontener regeneracji i pompowania roztworu, z którego odprowadzane jest do atmosfery powietrze poregeneracyjne (w ilości około 700 m³/h), zawierające niewielkie ilości siarkowodoru (1 mg/m³) i węglowodorów alifatycznych (< 5 mg/m³). Założony czas pracy instalacji to 8000 godzin rocznie. Średnicę zastępczą emitora przyjęto wstępnie jako 0,5 m, a wysokość emitora jako 2,2 m.

W tabelicy 1 zestawiono wielkość emisji poszczególnych zanieczyszczeń z instalacji odsiarczania metodą MEA oraz z projektowanej wówczas instalacji IGNiG-Chelate.

Zakładano, że przy eksploatacji tej instalacji zostanie całkowicie wyeliminowana emisja dwutlenku węgla, siarki, tlenków azotu i pyłów, a emisja węglowodorów alifatycznych z instalacji IGNiG-Chelate pozostanie tego samego rzędu co emisja z instalacji absorpcyjnej MEA, natomiast dodatkowym zanieczyszczeniem z instalacji IGNiG-Chelate, nie występującym w przypadku instalacji MEA, będzie siarkowodor.

Tablica 1. Zestawienie wielkości emisji z instalacji MEA i przewidywanej emisji z instalacji IGNiG-Chelate w KGZ Tarnów według [2]

Rodzaj zanieczyszczenia	Wskaźnik emisji	Emisja z instalacji odsiarczania metodą absorpcyjną MEA	Emisja z instalacji odsiarczania metodą IGNiG-Chelate
SO ₂	emisja roczna [Mg/a]	133,200	–
	emisja średnia [g/s]	4,625	–
	emisja maksymalna [g/s]	5,949	–
NO ₂	emisja roczna [Mg/a]	0,6550	–
	emisja średnia [g/s]	0,0228	–
	emisja maksymalna [g/s]	0,025	–
CO	emisja roczna [Mg/a]	0,108	–
	emisja średnia [g/s]	0,0039	–
	emisja średnia – sezon grzewczy [g/s]	0,0048	–
	emisja maksymalna [g/s]	0,004	–
Węglowodory alifatyczne	emisja roczna [Mg/a]	0,029	0,028
	emisja maksymalna [g/s]	0,001	0,000974
H ₂ S	emisja roczna [Mg/a]	–	0,0056
	emisja maksymalna [g/s]	–	0,000194

W ówczesnym stanie prawnym dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w powietrzu określone były przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 12 lutego 1990 r. w sprawie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniami (Dz.U. z 1990 roku nr 15, poz. 92) [7]. Jedyną substancją emitowaną w procesie IGNiG-Chelate, której dopuszczalne stężenie było określone w powyższym rozporządzeniu jako potencjalne zanieczyszczenie, był siarkowodór, którego dopuszczalne stężenie w okresie 30 min na obszarach nie będących specjalnie chronionymi określono na $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, w okresie 24 h na $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a średnioroczne na $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Mimo iż rozporządzenie [7] nie określało dopuszczalnego stężenia węglowodorów alifatycznych, w przeciwieństwie do poprzednio obowiązującego rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 30 września 1980 roku [10], dokonano również obliczeń w odniesieniu do węglowodorów alifatycznych, opierając się na wartościach podanych w poprzednio obowiązującym rozporządzeniu.

Obliczenia przewidywanych stężeń maksymalnych i klasy oddziaływania przeprowadzono dla dwóch przewidywanych lokalizacji instalacji odsiarczania metodą IGNiG-Chelate [2]. Wyniki obliczeń zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Wyniki obliczeń stężeń maksymalnych i klasy oddziaływania dla dwóch przewidywanych lokalizacji instalacji odsiarczania metodą IGNiG-Chelate w KGZ Tarnów wg [2]

Nr serii obliczeń	Wersja lokalizacji	Wysokość emitora [m]	Średnica emitora [m]	Prędkość przepływu strumienia [m/s]	Odległość od emitora, przy której występuje stężenie maksymalne [m]	Stężenie maksymalne [mg/m^3], klasa oddziaływania	
						węglowodory alifatyczne	siarkowodór
0/I	I	2,2	0,5	1,1	5	0,01190 (1)	0,00709 (2)
1/I	I	6	0,5	1,1	17	0,03545 (1)	0,00238 (1)
2/I	I	15	0,5	1,1	60	0,00091 (1)	0,00018 (1)
3/I	I	6	0,25	4,4	36	0,00441 (1)	0,00088 (1)
4/I	I	15	0,25	4,4	70	0,00071 (1)	0,00014 (1)
5/I	II	2,2	0,5	1,1	5	0,03545 (1)	0,00709 (2)
6/I	II	6	0,25	4,4	36	0,00441 (1)	0,00088 (1)
7/I	II	15	0,25	4,4	70	0,00071 (1)	0,00014 (1)

Na podstawie wyników obliczeń stwierdzono, że przy przewidzianym przez projekt sposobie odprowadzenia powietrza regeneracyjnego maksymalne stężenie siarkowodoru w powietrzu, występujące w odległości 5 m od emitora, jest większe od $0,2 D_{30}$. Oznaczało to, że kontener regeneracji i pompowania roztworu zaliczać się będzie do II klasy oddziaływania ($0,2 D_{30} < S_{\text{mm}} < 0,8 (D_{30} - R_{30})$), gdzie S_{mm} oznacza najwyższe ze stężeń maksymalnych w powietrzu, D_{30} – dopuszczalną wartość substancji zanieczyszczającej w powietrzu odniesioną do 30 minut, a R_{30} – wartość tła). W związku z powyższym przeprowadzono dodatkowe obliczenia, w których założono większą wysokość emitora (6 m i 15 m) oraz średnicę emitora równą 0,5 m i 0,25 m. Jak wynika z obliczeń, zwiększenie wysokości emitora odprowadzającego powietrze poregeneracyjne dało w efekcie znaczne zmniejszenie maksymalnego stężenia H_2S w powietrzu. We wszystkich przypadkach, zarówno dla wysokości emitora równej 6 m, jak i 15 m, kontener regeneracji i pompowania roztworu, według obowiązujących wówczas przepisów, zaliczał się do I klasy oddziaływania ($S_{\text{mm}} < 0,1 D_{30}$). Jakkolwiek stężenia maksymalne nie zależały od lokalizacji, wybrano

rozmieszczenie instalacji w lokalizacji I (bardziej oddalonej od budynków administracyjnych i socjalnych). Dla tej wersji wykonano obliczenia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Na podstawie wyników obliczeń stwierdzono, że we wszystkich seriach obliczeń zarówno maksymalne stężenia siarkowodoru wraz z tłem, jak i węglowodorów alifatycznych wraz z tłem były znacznie mniejsze od dopuszczalnego stężenia trzydziestominutowego i średniodobowego. Obliczone stężenie średnioroczne siarkowodoru było znacznie mniejsze od dopuszczalnego średniorocznego stężenia tego zanieczyszczenia ($D_a = 0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$). Również obliczone stężenie średnioroczne węglowodorów alifatycznych było znacznie mniejsze od dopuszczalnego średniorocznego stężenia tego zanieczyszczenia ($D_a = 0,82 \text{ mg}/\text{m}^3$ – według [10]). Reasumując, można było założyć, że emisje zanieczyszczeń gazowych z emitatorów instalacji IGNiG-Chelate będą mieścić się w granicach dopuszczalnych przez obowiązujące w owym okresie akty prawne, a ponadto, że uruchomienie instalacji przyczyni się do znacznej poprawy stanu czystości atmosfery w porównaniu z eksploatacją instalacji absorpcyjnej MEA (wyeliminowanie emisji dwutlenku siarki i tlenków azotu).

Po raz pierwszy założenia projektowe zweryfikowano w czasie rozruchu instalacji w sierpniu 1997 roku [1]. Przyjęto, że będąca w stadium rozruchu instalacja odsiarczania metodą IGNiG-Chelate miała dwa punkty emisji zanieczyszczeń gazowych. Źródłami obydwu był kontener regeneracji i flotacji siarki. Emitorami były komin znad komory odgazowania roztworu na wejściu do regeneratora i komin wentylacyjny, zaopatrzone w wentylator odciągający powietrze regeneracyjne.

Biorąc pod uwagę skład gazu i stosowaną technologię, wytypowano do pomiarów emisji metan, etan, dwutlenek węgla oraz nieorganiczne i organiczne związki siarki. Próbkę powietrza do pomiarów emisji pobierano sondą

wprowadzaną w środek strumienia badanego gazu do worków tedlarowych. Prędkość powietrza mierzono aparatem Testo 490/491 firmy Testo.

Zawartość metanu i dwutlenku węgla oznaczano metodą chromatografii gazowej na chromatografie firmy Varian Aerograph, z detektorem przewodnościowym i kolumnami rozdzielczymi wypełnionymi sitami molekularnymi i Porapakem Q.

Zawartość związków siarki oznaczano metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem aparatu Medor S firmy Electronique (Francja) zaopatrzonego w detektor elektrochemiczny selektywny wobec związków siarki. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicach 3–8.

Tablica 3. Podstawowy skład gazu emitowanego znad komory odgazowania roztworu (emitor I) [1]

Nazwa składnika	Zawartość [% v/v]	
	13.08.1997	21.08.1997
Data pomiaru	13.08.1997	21.08.1997
Metan	7,8	28
Dwutlenek węgla	49,0	43
Tlen + azot	43,2	29

Tablica 4. Zawartość związków siarki w gazie emitowanym znad komory odgazowania roztworu (emitor I) [1]

Nazwa składnika	Zawartość w mg S _{cl} /m ³ emit. gazu		Zawartość w mg związku/m ³ emit. gazu	
	13.08.1997	21.08.1997	13.08.1997	21.08.1997
Data pomiaru	13.08.1997	21.08.1997	13.08.1997	21.08.1997
Siarkowodór	0,10	0,16	0,10	0,17
Metyltiol	0,26	0,28	0,39	0,42
Etyltiol	0,28	0,13	0,54	0,25
Σpropyltiol	0,75	0,63	1,80	1,51
Σbutyltiol	0,35	0,28	0,96	0,77
Siarczki organiczne	0,03	0,05	0,06	0,10
Razem	1,77	1,53	3,85	3,22

Tablica 5. Podstawowy skład gazu emitowanego z komina powietrza poregeneracyjnego (emitor II) [1]

Nazwa składnika	Zawartość [% v/v]	
	13.08.1997	21.08.1997
Data pomiaru	13.08.1997	21.08.1997
Metan	ślady*	0,87
Dwutlenek węgla	n.s.**	n.s.**
Tlen + azot	100 ±0,2	do 100

* – oznaczalność 0,001% (v/v)

** – oznaczalność 0,02% (v/v)

Tablica 6. Zawartość związków siarki w gazie emitowanym z komina powietrza poregeneracyjnego (emitor II) [1]

Nazwa składnika	Zawartość w mg S _{cl} /m ³ emit. gazu		Zawartość w mg związku/m ³ emit. gazu	
	13.08.1997	21.08.1997	13.08.1997	21.08.1997
Data pomiaru	13.08.1997	21.08.1997	13.08.1997	21.08.1997
Siarkowodór	n.s.	0,19	n.s.	0,20
Metyltiol	0,11	0,12	0,17	0,18
Etyltiol	0,27	0,18	0,52	0,35
Σpropyltiol	0,49	0,40	1,16	0,95
Σbutyltiol	n.s.	0,05	n.s.	0,14
Siarczki organiczne	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Razem	0,87	0,94	1,85	1,82

Tablica 7. Emisja obliczona na podstawie pomiarów i analiz przeprowadzonych 13.08.1997 r. [1]

Emitowany składnik	Emisja		
	[kg/h]	[kg/doba]	[kg/rok]
Emitor I			
Metan	7,6	182	66 430
Dwutlenek węgla	130,8	3 140	1 146 100
Siarkowodór	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,11
Organiczne związki siarki	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,012	4,47
Emitor II			
Organiczne związki siarki	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$24,1 \cdot 10^{-3}$	8,8

Tablica 8. Emisja obliczona na podstawie pomiarów i analiz przeprowadzonych 21.08.1997 r. [1]

Emitowany składnik	Emisja [kg/15 min*]	Emitowany składnik	Emisja [kg/15 min*]
Emitor I		Emitor II	
Metan	9,3		
Dwutlenek węgla	39,0		
Siarkowodór	$4,6 \cdot 10^{-6}$		
Organiczne związki siarki	$1,49 \cdot 10^{-4}$		
		Metan	0,48
		Organiczne związki siarki	$1,4 \cdot 10^{-4}$

* Pomiarzy przeprowadzone w stanie awaryjnym. Wysoka zawartość metanu w gazie z odgazowania roztworu, przekraczająca wielokrotnie ilość rozpuszczonego metanu w warunkach ciśnienia pracy instalacji (3,3 MPa), wskazywała na przebitecie gazu z sekcji separacji, dlatego obliczono tylko emisję 15-minutową.

W kolejnej serii pomiarów [4] badania dotyczyły emisji z trzech emitorów znajdujących się w kontenerze regeneracji i flotacji siarki.

Emitorami były:

- komin znad komory odgazowania roztworu,
- komin wentylacyjny zaopatrzony w wentylator odciągający powietrze poregeneracyjne,

Tablica 9. Podstawowy skład gazu emitowanego znad komory odgazowania roztworu (emitor I) [4]

Nazwa składnika	Zawartość [% v/v]
Metan	32,3
Dwutlenek węgla	43,3
Tlen + azot	24,3

Tablica 10. Zawartość związków siarki w gazie emitowanym znad komory odgazowania roztworu (emitor I) [4]

Nazwa składnika	Zawartość w mg S_{el}/m^3 gazu	Zawartość w mg związku/ m^3 gazu
Siarkowodór	n.s.	n.s.
Metyltiol	0,46	0,7
Etyltiol	0,52	1,0
Σpropyltiol	0,07	0,17
Razem	1,05	1,87

- otwór wentylacyjny z pomieszczenia kontenera regeneratora w ścianie regeneratora.

Badano emisję tych samych składników co w czasie rozruchu, tak samo dokonywano poboru próbek i oznaczania wybranych substancji.

Wyniki pomiarów i obliczenia emisji przedstawiono w tablicach 9–13.

Tablica 11. Podstawowy skład gazu z komina powietrza poregeneracyjnego (emitor II) [4]

Nazwa składnika	Zawartość [% v/v]
Metan	32,3
Dwutlenek węgla	43,3
Tlen + azot	24,3
Związki siarki	n.s.

Tablica 12. Podstawowy skład gazu z otworu wentylacyjnego powietrza poregeneracyjnego (emitor III) [4]

Nazwa składnika	Zawartość [% v/v]
Metan	n.s.
Dwutlenek węgla	n.s.
Tlen + azot	100
Związki siarki	n.s.

Tablica 13. Emisja obliczona na podstawie pomiarów i analiz [4]

Nr emitora	Emitowany składnik	[kg/h]	[kg/doba]	[kg/rok]
Emitor I	metan	22	528	193 000
	dwutlenek węgla	81	1940	708 100
	organiczne związki siarki	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,88
Emitor II	nie stwierdzono emisji zanieczyszczeń			
Emitor III	nie stwierdzono emisji zanieczyszczeń			

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że jedynym źródłem emisji zanieczyszczeń był komin odprowadzający gazy z odgazowania roztworu.

W porównaniu do pomiarów emisji przeprowadzonych w czasie rozruchu (lipiec 1997 r.) [5] stwierdzono prawie 3-krotny wzrost emisji metanu, obniżenie emisji dwutlenku węgla (1,6-krotnie) i organicznych związków siarki (pięciokrotnie) oraz brak emisji siarkowodoru (w trakcie rozruchu $1,36 \cdot 10^{-5}$ kg H₂S/h). W powietrzu poregeneracyjnym nie stwierdzono obecności zanieczyszczeń.

Przez następny okres eksploatacji nie rejestrowano sygnałów o obecności wyczuwalnych ilości związków siarki w powietrzu poregeneracyjnym ani w gazie z odgazowania roztworu.

Największa z dotychczas uruchomionych odsiarczalnia chelatowa w KGZ Mełgiew oczyszcza gaz wydobywany z 11 odwiertów na złożach Mełgiew A i B oraz Ciecierzyn. Gaz surowy zawiera 86÷93% metanu, około 2% CO₂ oraz do 2,5% N₂. Maksymalna oznaczona zawartość siarkowodoru w gazie surowym sięgała 4,8 g/m³. Projektowana przepustowość odsiarczalni wynosiła 18 000 m³/h (obecnie wydajność ruchowa nie przekracza 12 000 m³/h, co wynika z dopuszczalnych warunków szczyptywania złóż). Instalacja została zaprojektowana w postaci dwóch równoległych nitek, składających się z węzłów absorpcji siarkowodoru i regeneracji roztworu katalitycznego, ze wspólnym dla obu nitek węzłem odbioru siarki [3].

Problemem, który pojawił się w przypadku Mełgwi była obecność tioli (merkaptanów) w gazie surowym, stwierdzona w analizach gazu z opróbowania odwiertów

badawczych. W projekcie instalacji określono lokalizacje możliwych zagrożeń dla środowiska. Jako miejsca powodujące potencjalne zagrożenie środowiska emisją gazów w czasie normalnej pracy instalacji wymieniono dwa elementy w węźle regeneracji: zbiornik gaszenia piany i regenerator. Do zbiornika gaszenia piany kierowany był strumień nagazowanego roztworu pod ciśnieniem 6 MPa. Przewidziano odprowadzanie wydzielonych składników gazowych do kotłowni. Z regeneratora przewidywane było odprowadzanie powietrza, w którym – przyjmując wstępnie stwierdzone na podstawie analizy gazu pobranego w czasie opróbowania otworów ilości tioli w gazie surowym – zakładano obecność dużych ilości organicznych związków siarki.

Ze względu na przewidywane wynoszenie znacznego ładunku tioli przez powietrze poregeneracyjne z roztworu katalitycznego, zaprojektowano adsorpcyjne oczyszczanie powietrza poregeneracyjnego na węglu aktywnym.

W trakcie pracy odsiarczalni, po uruchomieniu eksploatacji złóż kopalni Mełgiew, nastąpiło szybkie zmniejszenie ładunku tioli w gazie surowym: z początkowej wartości 43,1 mg/m³ (w przeliczeniu na siarkę) do 0,8 mg/m³ po dwóch miesiącach. Adsorbent węglowy ze względu na bardzo niewielkie ilości organicznych związków siarki w powietrzu poregeneracyjnym nie są wykorzystywane. Przez cały czas utrzymywany jest wysoki stopień usunięcia siarkowodoru z gazu ziemnego – znacznie poniżej projektowanej wartości 5 mg/m³ (zawartość siarkowodoru w gazie oczyszczonym sporadycznie przekracza 1 mg/m³).

Zagrożenia środowiska wynikające z emisji zanieczyszczeń gazowych w sytuacjach odbiegających od normalnej pracy instalacji IGNiG-Chelate

Jako sytuacje odbiegające od normalnej pracy instalacji określono:

- **Rozruch**
W KGZ Tarnów w czasie rozruchu instalacji odsiarczania gazu metodą IGNiG-Chelate, podczas wstępnej fazy nagazowania instalacji może dojść do niewielkiej (około 2 m³), krótkotrwałej emisji zanieczyszczeń gazowych przez otwarty wylot kontenerów.

W KGZ Mełgiew w czasie rozruchu instalacji odsiarczania gazu metodą IGNiG-Chelate, podczas wstępnej fazy nagazowania instalacji może dojść do niewielkiej emisji zanieczyszczeń gazowych, w ilości równej maksymalnie objętości absorbera.

- **Przeglądy**
Podczas okresowych przeglądów w KGZ Tarnów może nastąpić emisja do atmosfery gazu ziemnego w ilości

równej objętości kontaktorów (2 m³). Z uwagi na jej wielkość można zaniedbać jej negatywny wpływ na środowisko.

W KGZ Mełgiew w trakcie przeprowadzania przeglądów lub remontu, przy otwieraniu kolumn absorpcyjnych do atmosfery może przedostać się gaz ziemny w ilości równej około 5 m³.

- Stany awaryjne

Stany awaryjne w KGZ Tarnów mogą wystąpić w wyniku rozszczelnienia kontaktorów, separatora lub regeneratora. W powyższych przypadkach emisja gazu ziemnego, równa objętości zbiorników, nie przekracza kilku metrów sześciennych.

W instalacji odsiarczania w kopalni w Mełgwi zagrożenie emisją w sytuacji awaryjnej może wystąpić w:

- węzle absorpcji

Przy nagłym rozszczelnieniu się kolumny absorpcyjnej do środowiska może przedostać się gaz ziemny

w ilości około 300 m³. Jest to jednorazowy wyciek, ponieważ zawory automatyczne natychmiast odcinają dopływ gazu.

- węzle oczyszczania gazów z odgazowania roztworu lub z regeneracji

Zakładano, że przy rozszczelnieniu się przewodów bądź zbiorników odprowadzających gaz z odgazowania roztworu lub z regeneracji, do atmosfery przedostanie się ilość zanieczyszczeń obecnych w gazie odpowiadająca czasowi awarii. Po uruchomieniu instalacji stwierdzono, że ilość tioli w gazie z odgazowania roztworu lub w powietrzu regeneracyjnym jest znikoma, ze względu na niewielkie ilości tioli w gazie surowym zasilającym instalację.

W żadnej z eksploatowanych instalacji odsiarczania metodą IGNiG-Chelate nie doszło do istotnej awarii powodującej zagrożenie środowiska na skutek emisji zanieczyszczeń.

Emisja zanieczyszczeń gazowych z instalacji odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate w świetle przepisów

Poniżej omówiono przepisy określające standardy jakościowe powietrza, które ulegały zmianom w ponad dwudziestoletnim okresie eksploatacji instalacji odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate.

Obecnie regulacja ochrony powietrza przed zanieczyszczeniami w Polsce zawarta jest przede wszystkim w *Ustawie z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska* (Dz.U. nr 62, poz. 627, z późn. zm.) oraz w aktach wykonawczych dla tej ustawy. Uruchomienie pierwszych instalacji IGNiG-Chelate, w tym przede wszystkim instalacji w Tarnowie, miało miejsce w czasie obowiązywania innych ustaw i powołanych przez nie aktów wykonawczych. Obowiązująca wówczas *Ustawa z dnia 31 stycznia 1980 r. o ochronie i kształtowaniu środowiska* (Dz.U. z 1980 r. nr 3, poz. 6) jako główny akt wykonawczy w zakresie ochrony powietrza powołała rozporządzenie [7], ustalające dopuszczalny poziom substancji zanieczyszczających powietrze, przy czym wielkości dopuszczalnych stężeń substancji zanieczyszczających powietrze określone w załączniku nr 1 do przywołanego rozporządzenia nie dotyczyły obszarów zajmowanych przez jednostki organizacyjne prowadzące działalność gospodarczą powodującą zanieczyszczenia (§ 2. ust. 2).

W tabelicy 14 podano określone w rozporządzeniu [7] dopuszczalne stężenia substancji zanieczyszczających powietrze dla obszarów innych niż szczególnie chronione, w odniesieniu do zanieczyszczeń potencjalnie emitowanych z instalacji IGNiG-Chelate, jak i w odniesieniu do

zanieczyszczeń emitowanych z instalacji odsiarczania metodą MEA, która została w KGZ Tarnów zastąpiona przez instalację IGNiG-Chelate (wartości w tabelicy 14 oznaczone (2)).

Rozporządzenie [7] obowiązywało od 28.03.1990 r. do 1.07.2003 r. Nie ustalało ono dopuszczalnego stężenia węglowodorów alifatycznych w powietrzu, które było określone w obowiązującym uprzednio (do 28.03.1990 r.) rozporządzeniu [10] (wartości w tabelicy 14 oznaczone (1)).

Z porównania wartości przedstawionych w tabelicy 14 widać, że na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku zaznaczył się kierunek zmniejszania dopuszczalnych stężeń związków siarki w powietrzu, zarówno w odniesieniu do dwutlenku siarki, jak i siarkowodoru (wartości dopuszczalne na podstawie rozporządzenia [7] są około 2-3-krotnie mniejsze niż dopuszczalne w rozporządzeniu [10]). Stanowiło to bodziec do modyfikacji bądź wyeliminowania technologii wysokoemisyjnych w zakresie SO₂, jaką była technologia odsiarczania MEA ze spalaniem gazów kwaśnych w procesie Clausa, ale również narzucało restrykcyjne wymagania w zakresie emisji siarkowodoru, która mogła być oczekiwana w procesie IGNiG-Chelate.

Z analizy obecnie obowiązującej ustawy *Prawo ochrony środowiska* i aktów wykonawczych można stwierdzić, że zanieczyszczenia, które mogą być potencjalnie emitowane w procesie odsiarczania gazu metodą IGNiG-Chelate nie są wymienione wśród substancji, dla których określone

Tablica 14. Dopuszczalne stężenia w powietrzu zanieczyszczeń emitowanych z instalacji odsiarczania metodą IGNiG-Chelate i z instalacji odsiarczania metodą MEA określone w rozporządzeniu [7] i rozporządzeniu [10]

Nazwa substancji	Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		
	30 min	24 h	średnioroczne
Dwutlenek azotu (1)	500	150	22
Dwutlenek azotu (2)	500	150	50
Dwutlenek siarki (1)	900	350	64
Dwutlenek siarki (2)			
do roku 1998	600	200	32
do roku 1999	440	150	32
Siarkowodór (1)	60	20	3,2
Siarkowodór (2)	30	5	1,0
Tlenek węgla (1)	5000	1000	120
Tlenek węgla (2)	5000	1000	120
Węglowodory alifatyczne (1)	3000	2000	820
Węglowodory alifatyczne (2)	nie ujęte w rozporządzeniu [7]		

są dopuszczalne poziomy stężenia w powietrzu, nie ma też przesłanek do objęcia instalacji IGNiG-Chelate standardami emisyjnymi. W razie braku standardów emisyjnych i dopuszczalnych poziomów substancji w powietrzu, ilości gazów dopuszczonych do wprowadzania do powietrza ustala się na poziomie nie powodującym przekroczeń:

- wartości odniesienia substancji w powietrzu,
- wartości odniesienia substancji zapachowych w powietrzu,

które określone są w drodze rozporządzenia przez ministra środowiska.

W okresie eksploatacji instalacji IGNiG-Chelate zostały wydane dwa rozporządzenia: Rozporządze-

nie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. [9] i Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. [8]. W obu rozporządzeniach określono wartości odniesienia dla dwóch substancji potencjalnie wchodzących w skład emisji gazowych z instalacji odsiarczania gazu metodą IGNiG-Chelate: merkaptanów (tioli) i siarkowodoru – na poziomie $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla okresu jednej godziny w obu przypadkach i $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla merkaptanów, a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla siarkowodoru dla roku kalendarzowego.

W wymienionych rozporządzeniach określono również referencyjną metodykę modelowania poziomów substancji w powietrzu (załącznik nr 4 do rozporządzenia [9] i załącznik nr 3 do rozporządzenia [8]).

Analiza możliwości dotrzymania standardów jakości powietrza na projektowanej instalacji odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate w KGZ Szczepanów

Zgodnie z przywołaną powyżej metodyką, dla zdefiniowanych warunków meteorologicznych i topograficznych oraz w oparciu o dokładną charakterystykę emitorów może być dokonane za pomocą specjalistycznego oprogramowania, z zastosowaniem modelu gaussowskiego (formuła Pasquille'a), modelowanie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym ze źródeł punktowych, liniowych i powierzchniowych.

Obliczeń takich dokonano dla przewidywanej emisji z odsiarczalni IGNiG-Chelate w KGZ Szczepanów.

Ze względu na możliwość szacunkowego ustalenia wielkości emisji na podstawie wskaźników emisji, charakterystycznych dla procesu technologicznego, lub przez analogię do emisji ze źródła istniejącego, na podstawie do-

świadczeń odsiarczalni w KGZ Mełgiew i Tarnów, z uwagi na zbliżony skład gazu surowego i wydajność instalacji przyjęto założenia do oszacowania wielkości emisji z instalacji IGNiG-Chelate w KGZ Szczepanów, odsiarczającej gaz ze złoża Ryłowa-Rajsko, które będą weryfikowane w czasie eksploatacji instalacji [5]. Projektowana wydajność złoża wynosi $6000 \text{ m}^3/\text{h}$, a średnia zawartość siarkowodoru w gazie to około $4 \text{ g}/\text{m}^3$. Dane z opróbowania otworów sprzed 10 lat wskazują na obecność tioli w gazie. Ich wiarygodność w świetle doświadczeń KGZ w Mełgwi jest problematyczna, jakkolwiek nie można wykluczyć, przynajmniej w początkowym okresie eksploatacji złoża, konieczności przewidzenia dodatkowego oczyszczania powietrza poregeneracyjnego.

Dla opracowania założeń pracy instalacji przyjęto jedyną wartość stężenia merkaptanów stwierdzoną na podstawie analizy gazu pobranego w czasie opróbowania otworów (550 mg/m^3). Jest to wartość niepewna i niepokojąco wysoka (dwukrotnie wyższa niż dla złoża Ciecierzyn w KGZ Mełgiew w początkach jego eksploatacji – odwiercie kojarzonym z dużą zawartością organicznych związków siarki). Niestety, przed uruchomieniem kopalni nie było możliwe pobranie próbek gazu ze złoża i zweryfikowanie zawartości związków siarki. Uzasadnione jest oczekiwanie, że rzeczywista zawartość merkaptanów w gazie wydobywanym ze złoża będzie znacznie mniejsza. Przyjęto jednak, że podana wartość będzie podlegać zmniejszeniu przed wejściem do instalacji chelatowej, w podobnym stopniu, jak to stwierdzono na złożu Ciecierzyn.

Zgodnie z powyższym, niezależnie od przewidywanego spadku zawartości merkaptanów w gazie surowym w czasie eksploatacji odwiertów, nawet w początkowej fazie, przy założeniu ładunku merkaptanów w gazie surowym rzędu 3330 g/h można oszacować ładunek merkaptanów w gazie przed wejściem do instalacji odsiarczania na poziomie $0,6 \cdot 3330 = 2000 \text{ g/h}$. Ładunek merkaptanów w powietrzu poregeneracyjnym, szacowany na około 2% ładunku zawartego w gazie wejściowym do instalacji odsiarczania, przyjęto na poziomie około 40 g/h . Po ewentualnym doczyszczeniu na węglu aktywnym ze sprawnością 90÷95% zakłada się, że emisja merkaptanów w odprowadzonym do atmosfery powietrzu poregeneracyjnym wyniesie w granicach 2÷4 g/h. Dla porównania, stwierdzona w badaniach instalacji w KGZ Tarnów maksymalna zawartość siarki organicznej w powietrzu poregeneracyjnym wynosiła 2 mg/m^3 , co oznaczało emisję rzędu 1 g/h (tylko w czasie rozruchu, podczas dalszej eksploatacji nie rejestrowano obecności związków siarki organicznej w powietrzu regeneracyjnym). Standardowo nie stwierdzano obecności siarkowodoru w powietrzu poregeneracyjnym lub stwierdzano jego ślady (maksymalna zawartość siarkowodoru w powietrzu poregeneracyjnym zarejestrowana w sytuacji awaryjnej w czasie rozruchu wyniosła około $0,2 \text{ mg/m}^3$). Utrzymanie maksymalnej zawartości siarkowodoru (około $0,2 \text{ mg/m}^3$) w strumieniu powietrza poregeneracyjnego dla warunków instalacji odsiarczania gazu ze złoża Ryłowa-Rajsko w KGZ Szczepanów oznaczałoby emisję siarkowodoru w ilości około $0,3 \text{ g/h}$.

Przy określaniu stanu powietrza na skutek emisji zanieczyszczeń z instalacji w KGZ Szczepanów przyjęto, że ze względu na to iż gaz z odgazowania roztworu jest kierowany do sprężarki i dołączany do strumienia gazu surowego, jedynym miejscem emisji zanieczyszczeń gazo-

wych jest zrzut powietrza poregeneracyjnego. Do obliczeń przyjęto następujące założenia:

Ilość powietrza poregeneracyjnego: $1500 \text{ m}^3/\text{h}$

Temperatura: 20°C

Rodzaj zanieczyszczeń:

- związki siarki organicznej (merkaptany): zawartość w strumieniu powietrza: $\max 2,7 \text{ mg/m}^3$,
- siarkowodór: zawartość w strumieniu powietrza: $\max 0,2 \text{ mg/m}^3$.

Emisja:

- związki siarki organicznej (merkaptany): $1,11 \text{ mg/s}$ (4 g/h),
- siarkowodór: $0,08 \text{ mg/s}$ ($0,3 \text{ g/h}$).

Dla powyższych założeń, zgodnie z referencyjną metodyką [8], dokonano obliczeń najwyższego ze stężeń maksymalnych substancji w powietrzu (S_{mm}) dla pojedynczego emitora. Założono emisję $E = 4 \text{ g/h}$ ($1,11 \text{ mg/s}$). Przy innej emisji najwyższe stężenie maksymalne danej substancji zmienia się wprost proporcjonalnie. Średnicę emitora przyjęto jako $0,3 \text{ m}$. Obliczenia wykonano dla dwóch wysokości geometrycznych wylotu emitora: $h = 7 \text{ m}$ i $h = 10 \text{ m}$. Obliczono także wartość X_{mm} – odległość od emitora, w której występuje stężenie maksymalne w danej sytuacji meteorologicznej. Wyniki obliczeń podano w tabelicy 15.

Z podanych obliczeń wynika, że dla przewidywanej maksymalnej emisji merkaptanów 4 g/h , przy średnicy wylotu emitora $0,3 \text{ m}$ lub mniejszej i wysokości geometrycznej zrzutu powietrza poregeneracyjnego około $7\div 10 \text{ m}$ najwyższe ze stężeń maksymalnych merkaptanów w otaczającym powietrzu, obliczonych w 36 sytuacjach meteorologicznych wedle referencyjnej metodyki [8], wynosi mniej niż $2 \mu\text{g/m}^3$ i jest mniejsze od $0,1$ wartości odniesienia (na poziomie tła). W stosunku do siarkowodoru, przy tych samych parametrach emitora i przewidywanej ponad dziesięciokrotnie niższej emisji, najwyższe ze stężeń maksymalnych obliczonych w 36 sytuacjach meteorologicznych wynosi mniej niż $0,2 \mu\text{g/m}^3$ i jest mniejsze od $0,01$ wartości odniesienia.

Określone dla tych najwyższych ze stężeń maksymalnych odległości ich występowania od emitora są rzędu kilkudziesięciu metrów, a więc znajdują się na terenie, do którego prowadzący instalację posiada tytuł prawny. Nie istnieje potrzeba, a nawet zasadność, dokonywania obliczeń na terenie poza jednostką prowadzącą działalność. Przekroczenie NDS (1 mg/m^3) dla merkaptanów wystąpiłoby przy emisji 500-krotnie większej.

Tablica 15. Obliczenia najwyższych stężeń maksymalnych substancji w powietrzu w 36 sytuacjach meteorologicznych i odpowiadających im odległości emitora od punktu występowania stężenia maksymalnego w danej sytuacji meteorologicznej dla przewidywanej wielkości emisji z instalacji odsiarczania w KGZ Szczepanów

Prędkość wiatru u_a [m/s]	Stężenie maksymalne S_{mm} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Stan równowagi atmosferycznej											
		silnie chwiejny		chwiejny		lekko chwiejny		obojętny		lekko stały		stały	
	Odległość od emitora X_{mm} [m]	Wysokość komin h [m]											
		7	10	7	10	7	10	7	10	7	10	7	10
1	S_{mm}	0,93	0,58	1,39	0,86	1,65	0,99	1,81	1,04	1,82	1,02	1,71	0,91
	X_{mm}	37	47	33	43	34	45	39	55	52	78	70	110
2	S_{mm}	0,61	0,36	0,95	0,44	1,15	0,58	1,33	0,7	1,41	0,68	1,43	0,63
	X_{mm}	32	42	27	39	28	40	30	46	38	62	46	85
3	S_{mm}	0,45	0,26	0,71	0,37	0,87	0,46	0,99	0,5	1,12	0,51	1,15	0,48
	X_{mm}	30	40	26	37	26	38	28	42	33	55	40	72
4	S_{mm}			0,57	0,29	0,7	0,36	0,83	0,4	0,92	0,41	0,96	0,4
	X_{mm}			25	36	25	35	26	40	31	50	36	60
5	S_{mm}			0,47	0,25	0,58	0,28	0,69	0,33	0,78	0,34		
	X_{mm}			24	35	24	36	26	40	30	53		
6	S_{mm}					0,49	0,25	0,6	0,28				
	X_{mm}					24	35	25	40				
7	S_{mm}					0,43	0,22	0,52	0,24				
	X_{mm}					23	34	25	39				
8	S_{mm}					0,38	0,19	0,46	0,22				
	X_{mm}					23	34	24	39				
9	S_{mm}							0,42	0,19				
	X_{mm}							24	40				
10	S_{mm}							0,38	0,17				
	X_{mm}							24	39				
11	S_{mm}							0,35	0,16				
	X_{mm}							24	39				

Utrzymanie najwyższego ze stężeń maksymalnych merkaptanów w otaczającym powietrzu na poziomie mniejszym lub równym około $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oznacza, że istnieje niewielkie prawdopodobieństwo przekroczenia progu wyczuwalności węchowej SPWW, wynoszącego dla:

- merkaptanu metylowego – $0,002 \text{ mg}/\text{m}^3$,
- merkaptanu etylowego – $0,00196 \text{ mg}/\text{m}^3$,
- merkaptanu propylowego – $0,00316 \text{ mg}/\text{m}^3$,
- merkaptanu butylowego – $0,00364 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Ewentualna zawartość siarkowodoru w powietrzu poregeneracyjnym jest znacznie poniżej progu wyczuwalności węchowej.

W świetle doświadczeń odsiarczalni w KGZ Męglów można oczekiwać, że przy przyjętej do obliczeń (bądź mniejszej) emisji merkaptanów z instalacji IGNiG-Chelate odsiarczającej gaz ze złoża Rylowa-Rajsko nie będzie wymagane doczyszczanie powietrza poregeneracyjnego w adsorberach z węglem aktywnym.

Podsumowanie

Jedną z zalet technologii IGNiG-Chelate jest niska emisja zanieczyszczeń gazowych w porównaniu z innymi procesami odsiarczania gazu, np. absorpcji za pomocą MEA w połączeniu z procesem Clausa, w szczególności brak emisji dwutlenku siarki. Źródłami emisji w eksploatowanych instalacjach IGNiG-Chelate były: emitor odprowadzający gaz z odgazowania roztworu katalitycznego i emitor powietrza poregeneracyjnego. W ostatnich wdrożeniach na skutek modyfikacji procesu technologicznego jedynym miejscem emisji zanieczyszczeń gazowych jest zrzut powietrza poregeneracyjnego.

Dla substancji potencjalnie obecnych w gazie z jedynego miejsca emisji zanieczyszczeń gazowych ilości dopuszczone do wprowadzania do powietrza ustala się, na podstawie art. 222 ustawy *Prawo ochrony środowiska*, na poziomie nie powodującym przekroczeń wartości odniesienia substancji w powietrzu i wartości odniesienia substancji zapachowych w powietrzu. W rozporządzeniu ministra środowiska [8] określono wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu, m.in. dla merkaptanów i siarkowodoru, potencjalnie obecnych w powietrzu poregeneracyjnym. Na podstawie badań emisji w dotychczas eksploatowanych instalacjach odsiarczania metodą IGNiG-Chelate można stwierdzić, że ilości emitowanych zanieczyszczeń są znacząco niższe od wartości odniesienia.

Dla maksymalnej wielkości emisji merkaptanów przewidywanej z instalacji w KGZ Szczepanów i projektowych parametrów emitora, najwyższe ze stężeń maksymalnych merkaptanów w otaczającym powietrzu jest mniejsze od 0,1 wartości odniesienia.

W stosunku do siarkowodoru, przy tych samych parametrach emitora i przewidywanej ponad dziesięciokrotnie niższej emisji, najwyższe ze stężeń maksymalnych jest mniejsze od 0,01 wartości odniesienia. Określone dla najwyższych ze stężeń maksymalnych odległości ich występowania od emitora są rzędu kilkudziesięciu metrów, a więc znajdują się na terenie, do którego prowadzący instalację posiada tytuł prawny.

Założenia dotyczące przewidywanej emisji zanieczyszczeń z instalacji IGNiG-Chelate w KGZ Szczepanów powinny zostać zweryfikowane poprzez badania powietrza poregeneracyjnego, zgodnie z zasadami określonymi w art. 147a ustawy *Prawo ochrony środowiska*, po oddaniu do eksploatacji odsiarczalni gazu ze złoża Ryłowa-Rajsko. Wyniki tych badań, jak i badań prowadzonych na dotychczas eksploatowanych instalacjach są najbardziej wiarygodnymi wskaźnikami pozwalającymi oszacować wpływ procesu IGNiG-Chelate na środowisko i dostarczyć informacji umożliwiających wprowadzanie w technologii zmian służących ochronie środowiska.

Literatura

- [1] Ermich S., Pruszyńska E., Bielawska W. i in.: *Badania bilansowe w zakresie gazu, roztworu i siarki oraz określenia emisji zanieczyszczeń dla instalacji odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate w KGZ Tarnów*. Opracowanie IGNiG, 1997.
- [2] Ermich S., Steczko K., Ciesielczyk E.: *Ocena instalacji odsiarczania gazu metodą TDE*. Opracowanie IGNiG, 1995.
- [3] Fałęcka K., Ermich S. i in.: *Opracowanie projektu procesowego odsiarczalni gazu KGZ Mełgiew*. Opracowanie IGNiG, 1999.
- [4] Fałęcka K., Ermich S., Pruszyńska E., Bielawska W., Kościelniakowski Z.: *Nadzór autorski instalacji odsiarczania gazu w KGZ Tarnów*. Opracowanie IGNiG, 1999.
- [5] Piskowska J., Bielawska W., Ermich S., Pruszyńska E.: *Zagospodarowanie złoża Ryłowa-Rajsko w zakresie odsiarczania gazu*. Projekt procesowy, opracowanie INiG, 2008.
- [6] Piskowska J.: *Odsiarczanie gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate. Historia rozwoju technologii*. „Wiek Nafty” grudzień 2009, nr 4 (68).
- [7] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 12 lutego 1990 r. w sprawie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniami* (Dz.U. z 1990 r. nr 15, poz. 92).
- [8] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu* (Dz.U. z 2010 r. nr 16, poz. 87).
- [9] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu* (Dz.U. z 2003 r. nr 1, poz. 12).
- [10] *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 września 1980 roku w sprawie ochrony powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniem* (Dz.U. z 1980 r. nr 24, poz. 89).



Mgr inż. Julita PISKOWSKA-WASIAK – absolwentka Wydziału Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej. Pracownik Zakładu Oczyszczania i Uzdatniania Paliw Gazowych Instytutu Nafty i Gazu, Oddział w Warszawie. Specjalizuje się w zagadnieniach odsiarczania i uzdatniania gazu ziemnego, pozyskiwania, uzdatniania i wykorzystania gazów biologicznych oraz wprowadzania nowych technologii zastosowania gazu ziemnego.