

Anna Huszał

Instytut Nafty i Gazu, Oddział w Warszawie

Skuteczność metody absorpcyjnego usuwania THT z nawonionego gazu ziemnego z zastosowaniem nadtlenu wodoru

Wprowadzenie

Absorpcyjne metody oczyszczania gazów stosowane są wówczas, gdy stężenie zanieczyszczeń wynosi zaledwie kilka procent, a w przypadku gazów rozcieńczonych – gdy są one łatwo rozpuszczalne w absorbencie. Szybkość absorpcji zwiększa się, gdy zachodzi reakcja chemiczna między cieczą sorpcyjną a zanieczyszczeniem w fazie gazowej.

Stan równowagi chemicznej w procesie absorpcji określają następujące parametry: temperatura, ciśnienie i stężenie. Wysokie ciśnienie, duże stężenie składnika w fazie gazowej i niska temperatura w układzie sprzyjają procesowi absorpcji. Utrzymanie w procesie absorpcji, w absorberze, na odpowiednim poziomie parametrów statycznych i dynamicznych procesu zapewnia wymagany stopień absorpcji lub desorpcji.

Aby zaszła absorpcja, ciecz i gaz muszą się kontaktować. Kontakt ten zapewnia się, rozpraszając ciecz absorpcyjną w postaci kropeł w przepływającym gazie, przez barbotaż gazu w ciągłej warstwie fazy ciekłej lub przez pokrycie powierzchni wymiany masy warstwą cieczy. Wybór metody kontaktowania się gazu z cieczą zależy od właściwości fizykochemicznych układu absorpcyjnego.

Z kolei wytyczne prowadzenia procesu technologicznego dla danej metody oczyszczania gazu, z uwzględnieniem takich parametrów jak natężenie przepływu oczyszczanego gazu, prędkość liniowa przepływu gazu przez absorber, stężenie

wejściowe usuwanego zanieczyszczenia, są zwykle z góry ustalone albo ich dobór możliwy jest w oparciu o konkretne dane z pracy instalacji przemysłowych. Głównym zadaniem badań laboratoryjnych, niezbędnych do prawidłowego zaprojektowania absorbera, jest określenie rozkładu chłonności absorpcji w czasie oraz jej optymalizacja poprzez skorelowanie odpowiedniej objętości absorbentu, przepływu gazu oraz warunków zachodzenia procesu, jak temperatura czy ciśnienie, w odniesieniu do pracującej już instalacji gazowej.

Stosowane dotychczas w przemyśle gazowniczym tzw. metody mokre usuwania THT ograniczały się jedynie do metod chemicznej neutralizacji tego środka nawaniającego w układzie ciecz/ciecz. Najczęściej stosowanymi utleniaczami dedykowanymi degradacji THT w fazie ciekłej były wodne roztwory chloranu(I) sodu, manganianu(VII) potasu oraz coraz bardziej popularnego nadtlenu wodoru (ditlenku diwodoru – H_2O_2).

Biorąc pod uwagę powyższe oraz bazując na wynikach dotychczasowych prac badawczych INiG [2], Zakład Nawaniania Paliw Gazowych INiG podjął prace nad opracowaniem, optymalizacją i wyborem wytycznych eksploatacyjnych absorpcyjno-utleniającej metody usuwania THT z zastosowaniem jako absorbentu substancji utleniającej, której działanie na THT zostało wcześniej przebadane w roztworach – tj. nadtlenu wodoru.

Absorpcyjne metody oczyszczania gazów

Podczas absorpcji składnika gazowego w cieczy przenikanie masy z jednej fazy do drugiej odbywa się przez

powierzchnię rozdziału międzyfazowego, dlatego konstrukcja i parametry ruchowe absorbera muszą zapewniać

wytworzenie możliwie największej powierzchni zetknięcia się obu faz.

Prędkość wymiany masy w procesie absorpcji jest zależna od gradientu stężeń, powierzchni kontaktu faz i innych czynników, jak współczynniki dyfuzji w obu fazach, lepkość, gęstość, natężenie przepływu gazu, grubość laminarnej warstewki międzyfazowej. Współczynniki przenikania masy i powierzchnie wymiany masy są określane doświadczalnie. Wartością mierzoną mogą być współczynniki odniesione do jednostki objętości określonego aparatu.

W przypadku znikomej rozpuszczalności usuwanego z gazu związku (np. przy rozpuszczalności THT w wodzie wynoszącej 3,73 g THT/l H₂O) w absorbencie celowe jest stosowanie aparatów barbotażowych, w których ciecz jest intensywnie mieszana przez pęcherzyki gazu. Wskazane jest wówczas także stosowanie absorberów zawierających substancje utleniające lub neutralizujące absorbaty. Sprawia to, że przenikaniu zanieczyszczenia gazu do fazy ciekłej

nie towarzyszy zmniejszanie się siły napędowej dyfuzji – gradientu stężeń. W niektórych wypadkach stosowane są też procesy wielostopniowe, w których etap absorpcji jest poprzedzony etapem reakcji chemicznych w fazie gazowej (np. ozon, chlor lub ditlenek chloru).

Absorbery barbotażowe jako samodzielne aparaty są stosowane do oczyszczania stosunkowo małych strumieni gazów. Częściej stosuje się je w procesach pomocniczych związanych z oczyszczaniem gazów, np. w utlenianiu w fazie ciekłej. Ogólnie są stosowane wówczas, gdy proces absorpcji jest połączony z wolną reakcją w fazie ciekłej lub w przypadku reakcji szybkich. Wskazane są one w przypadku badanego układu absorpcyjnego H₂O₂/THT.

Intensyfikację procesu absorpcji można uzyskać poprzez zastosowanie absorbera z wypełnieniem. Absorbery te są jednymi z najczęściej stosowanych aparatów w procesach mokrego oczyszczania gazów. Zastosowanie wypełnienia pozwala na efektywne rozwinięcie kontaktu obu stykających się faz.

Nadtlenek wodoru. Zastosowanie w procesach technologicznych oczyszczania gazu

Wyniki prowadzonych w INiG badań wstępnych nad doborem absorbentu odpowiedniego do skutecznego usuwania THT z gazu metodami mokrymi [1] wskazały nadtlenek wodoru jako najbardziej skuteczny utleniacz THT dla procesów jego absorpcji chemicznej z gazu.

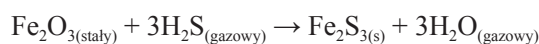
Zastosowanie nadtlenku wodoru jako cieczy absorpcyjnej w procesach usuwania THT było sporadycznie opisywane w literaturze dotyczącej procesów aplikacyjnych. Brak w niej również informacji odnoszących się do właściwości chłonnych sorbentu. Oceny skuteczności H₂O₂ w metodach absorpcyjnego usuwania THT z gazu nawionego rozprzodzanego siecią gazową średniego i niskiego ciśnienia można dokonać jedynie na podstawie analizy badań laboratoryjnych oraz prób wykonanych w skali ćwierćtechnicznej bądź w instalacjach pilotażowych.

Dane literaturowe, które mogą stanowić bazę do opracowania wytycznych dla absorpcyjno-utleniającej metody usuwania THT z gazu nawionego, odnoszą się jedynie do przykładów metod usuwania związków siarki z gazu za pomocą roztworów nadtlenku wodoru. Mogą one być pomocne w doborze warunków prowadzenia procesu technologicznego dla układu sorpcyjnego H₂O₂/THT.

Spośród literaturowych przykładów procesów i instalacji, w których jako sorbent zastosowano roztwory nadtlenku wodoru, na uwagę zasługują następujące patenty:

1. Patent nr US 4311680 (A) [6] przedstawia metodę adsorpcyjnego usuwania siarkowodoru i innych związków

siarki (merkaptany alifatyczne, siarczki i disiarczki organiczne) z gazu ziemnego za pomocą tlenków żelaza z dodatkiem nadtlenku wodoru. Jest to metoda łączona, polegająca na wstępnym katalitycznym utlenianiu związków siarki przez tlenki metali, takich jak Cr, Co, Pb, Mn, Mo, Ni, Cu, V itp., osadzone na złożu stałym, np. węgla aktywnym (tzw. adsorbent impregnowany). Najbardziej efektywnym katalizatorem, ulegającym regeneracji w atmosferze tlenu, okazał się Fe₂O₃, reagujący z siarkowodorem zgodnie z równaniem:



Pozwala to na selektywne usunięcie siarkowodoru ze strumienia oczyszczanego gazu.

W kolejnym etapie procesu do układu wprowadzany jest wodny roztwór nadtlenku wodoru. Proces prowadzony jest w zakresie temperatur 5÷80°C, w środowisku alkalicznym (sprzyja to regeneracji złoża impregnowanego katalizatorem). Ograniczeniem metody są temperatury prowadzenia procesu, które powinny wynosić powyżej 5°C – z uwagi na możliwość zamarzania cieczy sorpcyjnej, jak również stężenie wodnych roztworów H₂O₂, które nie powinno być niższe niż 25% m/m. Najbardziej optymalnym stężeniem wodnego roztworu nadtlenku wodoru okazało się stężenie 25% m/m. Zastosowanie jako cieczy sorpcyjnej roztworów H₂O₂ prowadzi do cyklicznej bądź okresowej regeneracji

katalizatora, co z kolei zwiększa efektywność usuwania związków siarki z gazu.

Na skalę przemysłową metodę zastosowano do oczyszczania gazu zawierającego ok. 200 ppm wag. związków siarki (przy czym H_2S stanowił 142 ppm wag. wszystkich związków siarki obecnych w gazie; pozostałe związki to: CH_3SH , C_2H_5SH , C_3H_7SH , C_4H_9SH , $C_5H_{11}SH$ i siarczki alkilowe), prowadzonego pod ciśnieniem około 100 psi (~690 kPa). Proces prowadzono w kolumnie pionowej o wysokości 3,05 m i objętości $3,56 m^3$, z wypełnieniem stałym impregnowanym Fe_2O_3 , zajmującym objętość $3,11 m^3$. Warunki prowadzenia procesu były następujące: przepływ gazu $25\,000 \div 26\,000 m^3$ na dobę, ciśnienie układu $200 \div 215$ psi (około $1380 \div 1480$ kPa), temperatura: $7 \div 22^\circ C$, stężenie wodnego roztworu nadtlenu wodoru: $50\% m/m$. Proces pozwolił na redukcję związków siarki w gazie wylotowym do wartości około 30 ppm; czas reaktywności złoża wynosił około 4 tygodni.

- Patent nr US 4595577 [5] przedstawia metodę katalizacyjnego utleniania disiarczków dialkilowych (C_2-C_{10}), zawartych zarówno w ściekach przemysłowych, jak i gazach odlotowych, w procesie absorpcyjnym z użyciem wodnych roztworów nadtlenu wodoru, przebiegającym w środowisku kwaśnym ($pH < 6,5$; wskazana wartość pH w zakresie $3 \div 5$). Przedmiotem patentu jest zwiększenie wydajności utleniania poprzez użycie katalizatora metalicznego, w postaci jonów miedzi(II) – Cu^{2+} (największą skuteczność procesu otrzymano, stosując octan miedzi(II)). Preferowane stężenie jonów miedzi w roztworze sorpcyjnym wynosi od $0,001 g/l$ do $1 g/l$. Ilość użytego nadtlenu powinna być tak dobrana, aby stosunek molowy H_2O_2 traktowanego jako roztwór 100% do utlenianego związku siarki mieścił się w granicach $0,2$ do $0,5$. Temperatura procesu powinna mieścić się w granicach: $20^\circ C < T <$ temperatura wrzenia absorbentu. Proces prowadzi do przekształcenia związków odorotwórczych (organiczne związki siarki) w mniej lotne i pozbawione intensywnego zapachu ich formy utlenione.
- Metoda może być stosowana w różnorodnych instalacjach, w zależności od potrzeb, zarówno w skrubkach, jak i kolumnach z wypełnieniem, działających we współ- lub przeciwnieprądzie, i pozwala na usunięcie od 86% do 96% disiarczków dialkilowych z oczyszczanego medium.
- Patent nr US 6015536 [7] przedstawia metodę usuwania związków siarki z gazu za pomocą związków nadtlenujących z aplikacją do usuwania substancji odorowych z powietrza.

Patent odnosi się do usuwania z powietrza całego szeregu siarkowych związków organicznych, w tym również tetrahydrotiofenu, w procesach absorpcyjnych z reakcją chemiczną (utlenianie), przebiegających w układach gaz/ciecz, ciecz/ciecz oraz ciało stałe / ciecz.

Przykładowy proces przeprowadzono w przeciwnieprądowym absorberze Venturiego oraz w kolumnie pakowanej, wypełnionej plastikowymi pierścieniami. Jako ciecz absorpcyjną zastosowano roztwór zawierający $4,5\% m/m$ kwasu nadoctowego oraz $27\% m/m H_2O_2$. Wyniki przedstawione w patencie niestety nie podają wymiernych danych, które można odnieść do chłonności sorbentu. Jedynym parametrem mierzonym był bowiem spadek uciążliwości zapachowej oczyszczanego gazu. Odorotwórcze związki siarki w wyniku utleniania przechodzą w nietlone związki bezzapachowe, rozpuszczalne w cieczy sorpcyjnej.

W typowym dla powyższego procesu absorberze przepływ cieczy sorpcyjnej wynosi około $1000 \div 10\,000 l/min$ (w zależności od rozmiarów skrubera), a przepływ oczyszczanego gazu – około $420\,000 l/min$. Proces przebiega w temperaturze około $20 \div 25^\circ C$.

- Patent nr US 6277344 [8] przedstawia modyfikację opisaną w poprzednim punkcie metody. Zmiana polega na dodatku do cieczy sorpcyjnej, przepływającej współ- lub przeciwnieprądowo do strumienia oczyszczanego gazu, olejków eterycznych maskujących zapach neutralizowanych zanieczyszczeń (związki siarki, amoniak, pochodne aminowe). Podobnie jak w poprzednim przypadku produkty utleniania z procesu absorpcji z reakcją chemiczną są usuwane z układu razem z cieczą sorpcyjną (w sposób ciągły lub okresowo).

Stosunek objętości oczyszczanych gazów odlotowych do objętości używanej cieczy sorpcyjnej wynosi w przybliżeniu $30 l_{\text{gazu}} : \sim 0,01 \div 10 l_{\text{absorbentu}}$. Pozwala to na usunięcie około 20% związków odorotwórczych z gazów przemysłowych wypuszczanych do atmosfery (i redukcję wyczuwalności zapachu gazów również o około 20%).

- Patent nr 6645450 B2 [9] przedstawia metodę neutralizacji substancji zapachowych lub szkodliwych powstających w przemyśle spożywczym przy użyciu generowanych in situ rodników hydroksylowych (powstających w wyniku rozkładu nadtlenu wodoru w obecności odpowiedniego katalizatora, np. siarczanu(VI) żelaza(II)). Proces generowania rodników hydroksylowych, w obecności odpowiednich katalizatorów, przebiega stopniowo i w odróżnieniu od typowego rozkładu nadtlenu wodoru pozwala na stopniowe

uwalnianie rodników. Tak wytworzone rodniki, ze względu na swój wysoki potencjał utleniający (2,8 V, dla porównania wartość ta dla ozonu wynosi 2,1 V; jedynie fluor ma większy potencjał utleniający, wynoszący 3,0), powodują utlenianie związków wchodzących z nimi w kontakt do związków bezzapachowych lub o mniej nieprzyjemnym zapachu. Formy utlenione gazów szkodliwych mogą być następnie odprowadzane do środowiska lub też poddane dalszej obróbce w przyzakładowej lub komunalnej oczyszczalni ścieków.

Katalizatory powinny charakteryzować się wysoką skutecznością i być bezpieczne dla środowiska. Do takich katalizatorów można zaliczyć pierwiastki z grupy VII układu okresowego. W patencie jako katalizator zastosowano siarczan(VI) żelaza(II), dla którego optymalne stężenie w systemie oczyszczającym wynosi od 20% do 38% *m/m*. Skuteczny stosunek zawartości

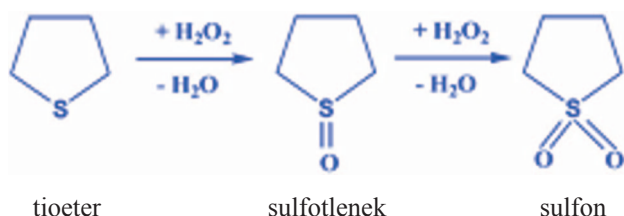
nadtlenku wodoru (50%) do siarczanu(VI) żelaza(II) (38%) waha się pomiędzy 1:1 a 100:1. Zalecany jest jednak zakres pomiędzy 2:1 a 50:1, zaś najlepsze rezultaty osiągnięto, stosując przedział pomiędzy 5:1 a 15:1. Stężenia siarczanu(VI) żelaza(II) wyższe niż 38% okazały się mniej skuteczne, gdyż zamiast produkcji rodników powodowały gwałtowny rozkład nadtlenku wodoru. Z kolei stosowanie nadmiaru siarczanu(VI) żelaza(II) do nadtlenku wodoru prowadzi do wydzielania się bardzo dużych ilości ciepła, co nie zawsze jest czynnikiem korzystnym.

Opisany w patencie proces prowadzony jest w absorberze działającym w przeciwrządzie z kolumną z wypełnieniem oraz natryskiem cieczy absorpcyjnej, w którym w praktyczny sposób można zastosować opisaną w patencie metodę usuwania związków niebezpiecznych i/lub związków o nieprzyjemnym zapachu.

Badania właściwości sorpcyjnych roztworów H_2O_2 – optymalizacja metody

W celu określenia skuteczności i zoptymalizowania parametrów wytypowanej przez Zakład Nawaniania Paliw Gazowych INiG [3] metody absorpcyjnego usuwania THT z gazu nawonionego przeprowadzono szereg badań obejmujących ocenę stopnia chłonności wodnych roztworów nadtlenku wodoru w stosunku do THT. Badaniom, prowadzonym w skali laboratoryjnej, poddano zdolność sorpcyjną roztworów H_2O_2 w zależności od zmian składu roztworu absorpcyjnego, temperatury prowadzenia procesu usuwania THT z gazu nawonionego, przy zachowaniu stałej powierzchni kontaktu faz ciecz sorpcyjna / gaz oczyszczany.

Dla badanego procesu chemisorpcji THT z gazu nawonionego przyjęto następujący mechanizm utleniania THT zachodzący w obecności nadtlenku wodoru [4]:



Rys. 1. Schemat reakcji utleniania THT w roztworze wodnym nadtlenku wodoru [4]

W porównaniu do niepolarniej cząsteczki THT produkt jego całkowitego utleniania ma właściwości słabo zasadowego rozpuszczalnika dipolarnego. 1,1-ditlenek tetrahydrotiofenu, w przeciwieństwie do samego THT, cha-

rakteryzuje się niską lotnością (bardzo niska wartość stałej Henry'ego w zestawieniu z niską prężnością par) i bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Podjęte próby kontroli składu gazu wylotowego (po jego oczyszczeniu) wykazały obecność 1,1-ditlenku tetrahydrotiofenu jako głównego składnika cieczy posorpcyjnej [1]. Zarówno w badaniach prowadzonych w mikroskali, jak i skali laboratoryjnej nie zaobserwowano wizualnych zmian roztworu sorpcyjnego – brak zmętnienia czy też wytrącania się osadu w trakcie przebiegu procesu chemisorpcji THT z gazu.

Powyższe obserwacje pozwoliły na zastosowanie w eksperymentach możliwie prostej konstrukcji absorbera, jakim jest skrubler bądź kolumna sorpcyjna z mieszaniami fazy ciekłej, co uzyskano, stosując dla badanego procesu aparat barbotażowy, w którym ciecz jest intensywnie mieszana przez drobne pęcherzyki gazu.

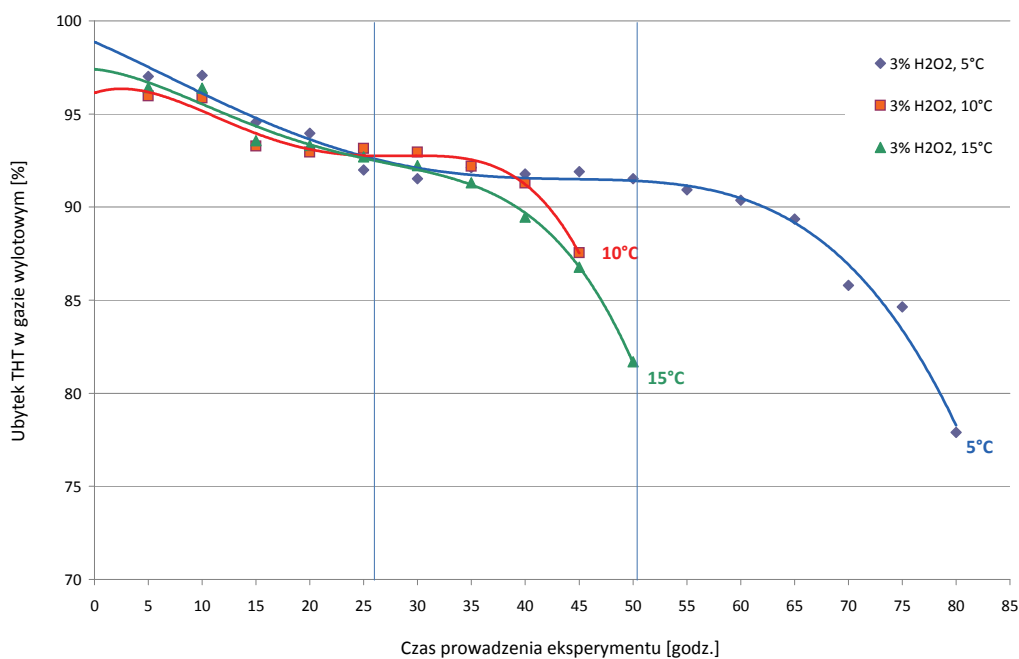
Badania prowadzono dla 3 kolejnych stężeń wodnych roztworów H_2O_2 , wynoszących: 3% *m/m*, 5% *m/m* i 10% *m/m*. Aby zminimalizować proces rozkładu użytych roztworów wodnych H_2O_2 (rozkład wzrasta 2,3-krotnie ze wzrostem temperatury o 10°C) poprzez samoutlenianie, jak również z uwagi na to, że wydajność absorpcji spada proporcjonalnie do wzrostu temperatury prowadzenia procesu, badania zdolności sorpcyjnej roztworów H_2O_2 prowadzono w warunkach obniżonych temperatur (5°C, 10°C i 15°C).

Wszystkie eksperymenty prowadzono w warunkach ciśnienia atmosferycznego, z zachowaniem stałej powierzchni kontaktu faz ciecz/gaz. Stopień absorpcji /

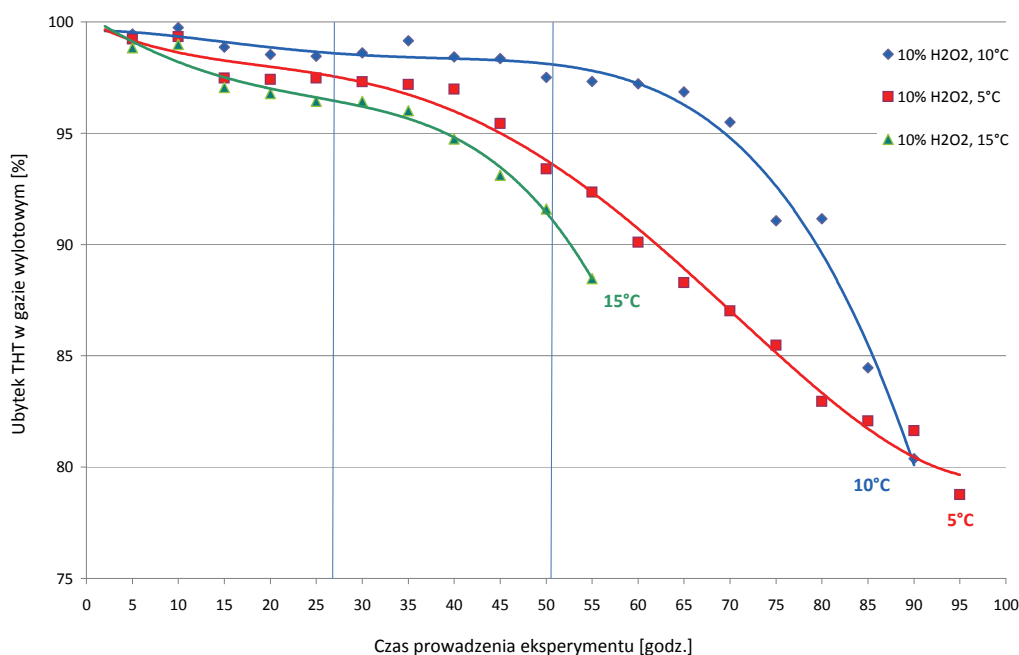
chłonność sorbentu wyznaczano w oparciu o spadek stężenia THT w gazie wylotowym (parametr kontrolny procesu). Gaz wlotowy (oczyszczany) stanowiły mieszaniny wzorcowe THT w azocie o zawartości THT na poziomie odpowiadającym jego średniemu stężeniu w nawionionym gazie ziemnym ($5 \div 8$ ppm, tj. ok. $18 \div 30$ mg/m³). Za punkt końcowy przeprowadzonych eksperymentów przyjęto ustalony zgodnie z potrzebami odbiorców

przemysłowych (np. huty szkła) poziom THT w oczyszczanym gazie, wynoszący około 2 ppm, tj. $\sim 7,34$ mg/m³ ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1013$ hPa).

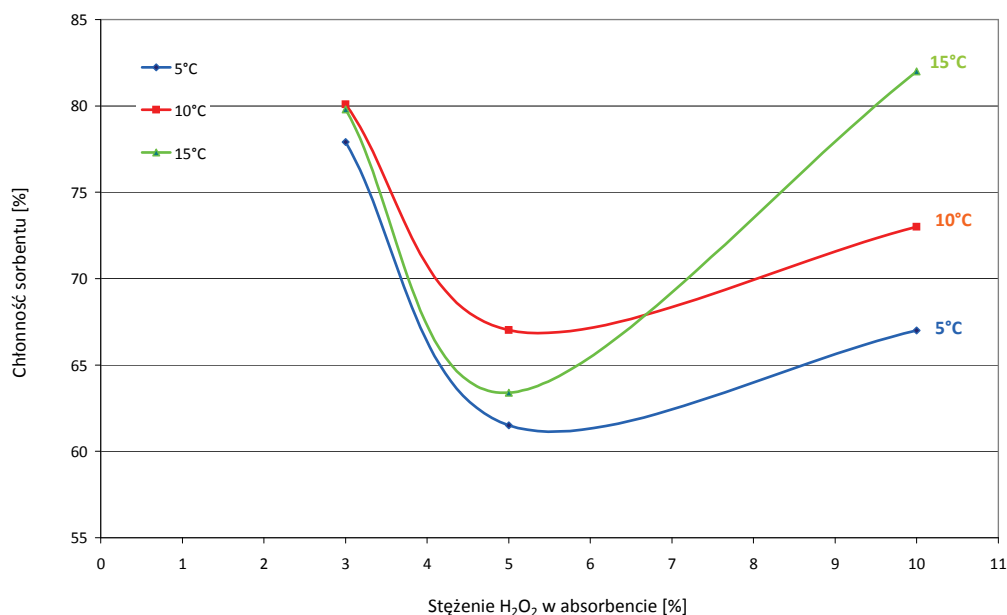
Stężenie THT w strumieniu gazu (wchodzącym i wychodzącym z układu) oznaczano metodą chromatografii gazowej zgodnie z normą PN-EN ISO 19739:2010 [10] (dokładność pomiarów w zakresie stężeń THT w gazie $10 \div 30$ mg/m³: $\pm 5\%$).



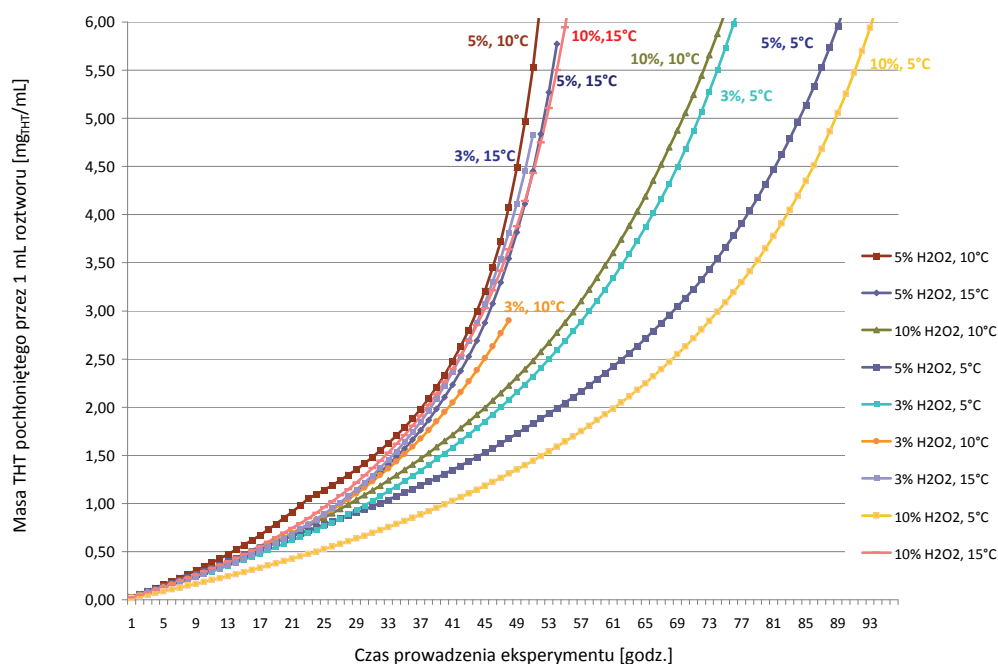
Wykres 1. Wpływ temperatury na stopień oczyszczenia gazu z THT dla 3-proc. H₂O₂



Wykres 2. Wpływ temperatury na stopień oczyszczenia gazu z THT dla 10-proc. H₂O₂



Wykres 3. Wpływ stężenia roztworu sorpcyjnego na stopień absorpcji THT z gazu



Wykres 4. Obciążenie roztworu H₂O₂ w zależności od czasu i warunków prowadzenia procesu

Badaniom poddano następujące zależności:

- zależność stopnia absorpcji THT od stężenia H₂O₂ w roztworze wodnym, w temperaturze układu w zakresie 5÷15°C, przy zachowaniu stałego przepływu gazu oczyszczanego przez układ oraz stałej objętości roztworu sorpcyjnego,
- zależność stopnia absorpcji THT od zmian temperatury układu sorpcyjnego, dla stężeń wodnych roztworów H₂O₂ w zakresie 3÷10% m/m – wyznaczaną dla układu charakteryzującego się stałą objętością roztworu

sorpcyjnego oraz stałym natężeniem przepływu gazu przez układ,

- wpływ zmian objętości (ubytek towarzyszący procesowi) roztworu pozostającego w kolumnie na stopień jego absorpcji dla każdego z powyższych układów sorpcyjnych,
- zmiany składu gazu i cieczy poreakcyjnej – próby jakościowe.

Przykładowe wyniki badań przedstawiono na wykresach 1–4.

Podsumowanie

Wyniki eksperymentalne dowiodły następujących faktów:

1. Najwyższy stopień oczyszczenia wykazują roztwory sorpcyjne nadtlenu wodoru o stężeniu wynoszącym 10% *m/m* pracujące w temperaturze 10°C (>97%).
2. Największą sprawność sorpcyjną (najdłuższy czas działania) wykazują roztwory (niezależnie od stężenia substancji czynnej) działające w obniżonych temperaturach, np. w temperaturze 5°C czas działania sorbentu wynosi od 80 godz. dla 3-proc. *m/m* roztworu H₂O₂ do 96 godz. dla 10-proc. *m/m* roztworu H₂O₂, przy średniej jego chłonności wynoszącej ok. 75%.
3. Ubytek roztworu sorpcyjnego jest proporcjonalny do wzrostu temperatury układu. Zgodnie z oczekiwaniami największy ubytek odnotowano dla temperatury układu wynoszącej 15°C i roztworu sorpcyjnego, w którym stężenie H₂O₂ wynosiło 5% *m/m*.
4. W zależności od obciążenia roztworu absorbentu jego chłonność spada w stopniu uzależnionym od warunków prowadzenia procesu, przy czym największą sprawność sorpcyjną wykazują roztwory o stężeniu H₂O₂ równym 10% *m/m*. Szybkość spadku chłonności roztworu sorpcyjnego zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia substancji aktywnej.
5. Stwierdzono obecność produktów utleniania tetrahydrotiofenu (w tym głównie ditlenku tetrahydrotiofenu) w roztworze posorpcyjnym.

Podsumowując, można stwierdzić, że ze względu na wyniki badań, jak również bezpieczeństwo pracy z sorbentami 10-proc. wodny roztwór H₂O₂ wydaje się optymalnym sorbentem dla metody absorpcyjnego usuwania THT z gazu ziemnego, której parametry zoptymalizowano w skali laboratoryjnej.

Literatura

- [1] Huszał A.: *Opracowanie metod usuwania THT z nawonionego gazu ziemnego, rozprowadzanego siecią przesyłową, z użyciem sorbentów ciekłych*. Praca INiG, Warszawa 2009.
- [2] Huszał A.: *Opracowanie metody neutralizacji awaryjnych wycieków tetrahydrotiofenu (THT), powstałych w procesie nawaniania gazu ziemnego*. Praca INiG, Warszawa 2006.
- [3] Huszał A.: *Usuwanie THT z nawonionego gazu ziemnego, rozprowadzanego siecią przesyłową, z użyciem sorbentów ciekłych*. „Nafta Gaz” 2010, nr 5, s. 373–378.
- [4] Maciucă A.-L., Dumitriu E., Faula F., Hulea V.: *Mild oxidation of tetrahydrothiophene to sulfolane over V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides*. Int. Appl. Catal. A: General 2008, vol. 338, issue 1.
- [5] Patent US 4595577 (A): *Treatment of gases containing organic sulphur compounds*. 1986.
- [6] Patent US 4311680 (A): *Method for removal of sulfur compounds from a gas stream*. 1982.
- [7] Patent US 6015536 (A): *Peroxyacid compound use in odor reduction*. 2000.
- [8] Patent US 6277344 (B1): *Simultaneous use of peroxygen and olefin compound in odor reduction*. 2001.
- [9] Patent US 6645450 (B2): *Method and apparatus for use of reacted hydrogen peroxide compounds in industrial process waters*. 2003.
- [10] PN-EN ISO 19739:2010 *Gaz ziemny – Oznaczanie związków siarki metodą chromatografii gazowej*.
- [11] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz.U. z 2010 r., Nr 133, poz. 891).



Dr Anna HUSZAŁ – adiunkt, doktor nauk chemicznych, kierownik Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG, Oddział Warszawa. Studia magisterskie i doktorskie o specjalności chemia organiczna ukończyła na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalizuje się w zagadnieniach dotyczących problematyki nawaniania paliw gazowych.