

Julita Piskowska-Wasiak

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Warszawa

Zagospodarowanie siarki z procesu odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate

W artykule omówiono możliwości zagospodarowania produktu siarkowego z instalacji odsiarczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate, w aspekcie wymagań dotyczących składowania odpadów zawartych w nowych przepisach, przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych uzdatniania odpadu oraz procedurę dopuszczenia odpadu do składowania na składowisku odpadów danego typu.

The disposal of sulfur product from natural gas desulfurization by IGNiG-Chelate method

The possibilities of disposal of sulphur product from natural gas desulfurization plant by IGNiG-Chelate method were discussed regarding to requirements contained in new rules, the results of laboratory investigations of waste treatment and procedure of permission to deposit the sulfur product on a proper landfill were presented.

Wprowadzenie

Technologia IGNiG-Chelate, opracowana w latach 80. i udoskonalona w latach 90., należy do metod redukcjno-utleniających, w których usuwany siarkowódor jest odbierany w postaci siarki. Czynnikiem utleniającym siarkowódor do siarki elementarnej jest układ jonów Fe^{3+} schelatowanych kwasem etylenodiaminotetraoctowym (EDTA). Innymi znanymi metodami chelatowymi są np. Lo-Cat i Sulferox. Metody te różnią się składem roztworu katalitycznego oraz doбором dodatkowych substancji pomocniczych i stabilizujących, które oprócz składu gazu oczyszczanego wpływają na skład produktu siarkowego. W Polsce metoda IGNiG-Chelate została wdrożona w czterech instalacjach o różnej wydajności, odsiarczających gaz ziemny, w tym gaz ziemny towarzyszący ropie naftowej.

Prace nad opracowaniem technologii IGNiG-Chelate miały miejsce w czasie koniunktury na siarkę na rynkach światowych. Wydawało się, że będzie ona źródłem dodatkowych dochodów. Prowadzono prace nad możliwością doprowadzenia wytwarzanej w instalacjach chelatowych siarki do postaci umożliwiającej jej wykorzystanie jako produktu handlowego. Wdrożenia technologii nastąpiły w okresie dostępności taniej i dobrej siarki, co w rezultacie sprowadziło produkt siarkowy do pozycji odpadu. Kontrowersyjne kryteria dotyczące składowania odpadów na wysypiskach, zawarte w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. z późniejszymi zmianami, skłoniły do podjęcia tematu sprostania nim przez produkt siarkowy, bądź wykazania bezzasadności objęcia nimi siarki z procesu IGNiG-Chelate.

Wymagania jakościowe odpadu siarkowego w aspekcie możliwości jego utylizacji

Przez pierwsze lata od wdrożenia technologii IGNiG-Chelate, ze względu na sprzyjającą koniunkturę na rynku siarki, podejmowano prace nad doprowadzeniem otrzymanego produktu siarkowego do parametrów siarki handlowej. Jak wykazały badania [4], możliwa byłaby utylizacja odpadu siarkowego do parametrów wymaganych dla siarki kruszonej [2], a nawet znacznie lepszych.

Jednak w końcu lat 90. nastąpiła dekonunktura na rynku siarki i wyraźnie spadła jej cena (siarka pochodząca

z oczyszczania gazu ziemnego dostępna jest właściwie za darmo, jej cena wynosi kilka dolarów/t). Z tego powodu nakłady ponoszone na realizację koniecznych operacji technologicznych, w zestawieniu z dostępnością bardzo taniej siarki o wysokich parametrach, czynią ten sposób postępowania całkowicie nieopłacalnym, generującym wysokie koszty – w żaden sposób nie kompensowane zyskami ze sprzedaży siarki, tym bardziej, że jej uzyskiwane ilości są niewielkie. Dlatego obecnie najtańszym

sposobem zagospodarowania produktu siarkowego z instalacji odsiarczania metodą chelatową jest składowanie go na składowiskach odpadów.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. (Dz.U. z 2005 r., Nr 186, poz. 1552 i 1553 z późn. zmianami) [5], w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, określa procedurę oraz kryteria dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, które podane są w 3 przypadkach:

- odpadów niebezpiecznych na składowisku odpadów niebezpiecznych,
- odpadów obojętnych na składowisku odpadów obojętnych,
- odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne.

Kryteria decydujące o możliwości skierowania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu obejmują:

- dopuszczalne graniczne wartości wmywania (tablica 1),
- parametry dodatkowe (tablica 2).

Parametry odpadu, stanowiące wartości kryterialne dla składowania go na składowisku danego typu, są w kilku przypadkach kontrowersyjne i odbiegające od celu, któremu miało służyć ich wprowadzenie. Od czasu wprowadzenia w roku 2005, przywołane Rozporządzenie [5] doczekało się dwukrotnego wprowadzenia zmian, m.in. w drodze Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 12 czerwca 2007 r. (Dz.U. z 2007 r., Nr 121, poz. 832). Wartości podane w 5 kolumnie tabeli *Parametry dodatkowe* początkowo obowiązywały dla wszystkich odpadów składowanych na składowisku odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne, a po wprowadzeniu zmiany do Rozporządzenia dotyczą one tylko odpadów o kodach: 190805 190812, 190814, 191212 oraz grupy 20.

Restrykcyjne ograniczenie zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego i straty po prażeniu, przy literalnym traktowaniu pierwotnej wersji Rozporządzenia, oznaczałoby niemożność składowania odpadów

Tablica 1. Graniczne wartości wmywania

Lp.	Składnik	Składowisko odpadów niebezpiecznych		Składowisko odpadów obojętnych		Składowisko odpadów innych niż niebezpieczne	
		test podstawowy	test pomocniczy	test podstawowy	test pomocniczy	test podstawowy	test pomocniczy
1.	Arsen (As)	25	6	0,5	0,1	2	0,4
2.	Bar	300	100	20	7	100	30
3.	Kadm	5	3	0,04	0,05	1	0,6
4.	Chrom	70	25	0,5	0,2	10	4
5.	Miedź	100	50	2	0,9	50	25
6.	Rtęć	2	0,5	0,01	0,003	0,2	0,05
7.	Molibden	30	20	0,5	0,3	10	5
8.	Nikiel	40	20	0,4	0,2	10	5
9.	Ołów	50	25	0,5	0,2	10	5
10.	Antymon	5	2	0,06	0,02	0,7	0,2
11.	Selen	7	4	0,1	0,06	0,5	0,3
12.	Cynk	200	90	4	2	50	25
13.	Chlorki	25 000	17 000	800	550	15 000	10 000
14.	Fluorki	500	200	10	4	150	60
15.	Siarczany	50 000	25 000	1000	560	20 000	10 000
16.	Wskaźnik fenolowy	Nie normowany	Nie normowany	1	0,5	Nie normowany	Nie normowany
17.	Rozpuszczony Węgiel Organiczny (DOC)	1000		500		800	
18.	Stale Związki Rozpuszczone (TDS)	100 000		4000		60 000	

Test podstawowy - stosunek ciecz/faza stała - 10 l/kg (mg/kg suchej masy).

Test pomocniczy (wykonywany w przypadku braku możliwości przeprowadzenia testu podstawowego) - stosunek ciecz/faza stała - 2 l/kg (mg/kg suchej masy).

Tablica 2. Parametry dodatkowe

Lp.	Parametr	Składowisko odpadów niebezpiecznych	Składowisko odpadów obojętnych	Składowisko odpadów innych niż niebezpieczne, dla odpadów o kodach: 190805, 190812, 190814, 191212 oraz grupy 20
1.	Strata przy prażeniu	10%	Nie normowana	8%
2.	Ogólny węgiel organiczny	6%	3%	5%
3.	Zdolność do neutralizacji kwasów	Do określenia, celem uzyskania pH	-	-
4.	Benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny	-	6 mg/kg sm	-
5.	Polichlorowane bifenylole, 7 kongenerów PCB	-	1	-
6.	Olej mineralny C ₁₀ do C ₄₀	-	500	-
7.	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	-	1	-
8.	Ciepło spalania dla przetworzonych odpadów komunalnych	-	-	max. 6 MJ/kg

komunalnych, bądź skratek z oczyszczalni ścieków, nawet na składowiskach odpadów niebezpiecznych – co musiałoby skutkować ich spalaniem, bądź składowaniem w mogielnikach. Strata po prażeniu, będąca w założeniu wyznacznikiem zawartości substancji organicznej w odpadzie, oznaczana w temp. 550°C, w przypadku np. odpadu zawierającego siarkę o temp. wrzenia ok. 450°C, jest kryterium zupełnie nieadekwatnym dla tego celu. Pozostawienie kryterium ograniczenia zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego niezależnie od źródła pochodzenia tego węgla w odpadzie jest rozwiązaniem niefortunnym – chociażby w przypadku wymienionych wyżej skratek. Zapisy Rozporządzenia pozwalają jednak na bardziej elastyczne potraktowanie podanych kryteriów. Wartości dla stałych związków rozpuszczonych

(TDS) mogą być stosowane zamiennie dla wartości siarczanów i chlorków.

Zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 24 lutego 2006 r. (Dz.U. z 2006 r., Nr 38, poz. 264), zmieniającego Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r., badania laboratoryjne potwierdzające spełnienie kryteriów dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu muszą być wykonane przez laboratorium akredytowane lub posiadające certyfikat wdrożonego systemu jakości, lub uprawnienia do badania właściwości fizykochemicznych, toksyczności i ekotoksyczności substancji i preparatów, nadane w trybie ustawy z dnia 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych (Dz.U. z 2001 r., Nr 11, poz.84 z późn. zm.).

Zebranie informacji o jakości odpadu siarkowego w eksploatowanych instalacjach oczyszczania gazu ziemnego

Badania wymywalności przeprowadzono po raz pierwszy w roku 2006, dla produktu siarkowego z odsiarczania gazu towarzyszącego ropie naftowej [1]. Stwierdzono wówczas nieprzekroczenie granicznych wartości wymywania As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn – wymaganych dla składowania na składowisku odpadów obojętnych, fluorków, siarczanów, stałych związków rozpuszczonych (TDS) oraz Ogólnego Węgla Organicznego (OWO) dla składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Również zawartość oleju mineralnego C₁₀-C₄₀ kwalifikowała odpad siarkowy do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne.

Stwierdzono wysoką wartość Rozpuszczonego Węgla Organicznego (DOC), przekraczającą nawet wartość dopuszczalną w przypadku składowania na wysypisku odpadów niebezpiecznych (w trzech badanych próbkach zmieniającą się od 3000 do 4800 mg/kg sm) [1].

Obecnie badaniom poddano odpad siarkowy z jednej z pracujących instalacji oczyszczania gazu ziemnego, kilku pracujących instalacji oczyszczania gazu biologicznego metodą chelatową, jak i produkt siarkowy wytworzony laboratoryjnie z oczyszczania metodą chelatową azotu, z dodatkiem 5g/m³ siarkowodoru.

Pierwsze badania parametrów produktu siarkowego przeprowadzono w jednym z laboratoriów (laborato-

rium A) spełniającym wymagania przytoczone w poprzednim rozdziale, tj. certyfikat wdrożonego systemu jakości oraz akredytację w zakresie metod oznaczania niektórych wartości kryterialnych bądź pomocniczych w przygotowaniu próbek. Do badań skierowano cztery próbki odpadów (w jednej oznaczenia wykonano dwukrotnie, w celu sprawdzenia powtarzalności wyników) i dziesięć próbek roztworu katalitycznego.

Próbkę odpadu z pracującej instalacji oczyszczania gazu ziemnego poddano testowi wymywalności, którego wyniki przedstawiono w tabelicy 3.

Jak widać w przypadku As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn – nie zostały przekroczone wartości wymagane dla odpadów składowanych na składowisku odpadów obojętnych, dla fluorków, chlorków i siarczanów wartości dla odpadów składowanych na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne, a zawartość Stałych Związków Rozpuszczonych (TDS) i Rozpuszczonego Węgla Organicznego (DOC) przekroczyła wartość dopuszczalną dla odpadów dopuszczonych do składowania na składowisku odpadów niebezpiecznych.

W przypadku TDS, ponowne oznaczenie w próbce z innej instalacji wykazało zawartość znacznie poniżej wymaganej dla składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne (16 200 mg/kg sm, wobec dopuszczalnej wartości 60 000 mg/kg sm).

W przypadku przewidywania składowania odpadu na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne, żaden z wymienionych parametrów dodatkowych nie dotyczy odpadu siarkowego, który w katalogu odpadów, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. z 2001 r., Nr 112, poz. 1206) posiada kod odpadu: 05 0702, określający odpady z oczyszczania i transportu gazu ziemnego, zawierające siarkę.

Problemem pozostawała wysoka wartość parametru DOC – zawartości w odpadzie Rozpuszczonego Węgla Organicznego, stwierdzona również w odpadzie siarkowym z instalacji laboratoryjnej i instalacji oczyszczania gazu biologicznego metodą chelatową.

W celu weryfikacji prawidłowości oznaczeń, badaniom poddano również roztwór katalityczny, z którego wytworzono produkt siarkowy, w tym także roztwór przygotowany laboratoryjnie, o znanym składzie i – co za tym idzie – znanej zawartości DOC. Parametrem pomocniczym przy interpretacji wyników była zawartość żelaza w roztworze i odpadzie, również możliwa do zweryfikowania ze względu na znajomość składu roztworu (zawartości wersenianu jednosodowo-żelazowego).

Wyniki badań DOC w roztworze wykazały znaczące różnice względem znanej zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego, co spowodowało wątpliwości co do wiarygodności stosowanej metody oznaczeń przez badające laboratorium. DOC oznaczano tam metodą opisaną w normie PN-EN 1484:1999 *Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)* [3] z końcowym spektrofotometrycznym oznaczeniem CO₂ w podczernieniu. Stwierdzono natomiast lepszą zgodność znanych zawartości żelaza w przygotowanym roztworze z wartościami oznaczonymi za pomocą stosowanej przez laboratorium A metody oznaczania żelaza według własnej procedury badawczej, co pozwoliło traktować jako bardziej wiarygodne zmierzone zawartości żelaza w odpadzie.

Tabela 3. Wyniki testu wymywalności dla odpadu siarkowego z instalacji oczyszczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate (laboratorium A)

Nazwa	Jednostka	Wartość	Metoda badawcza
Arsen	mg/kg sm	< 0,1	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Bar	mg/kg sm	0,8	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Kadm	mg/kg sm	< 0,02	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Chrom	mg/kg sm	0,4	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Miedź	mg/kg sm	0,6	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Rtęć	mg/kg sm	0,002	PB-PFO-8
Molibden	mg/kg sm	< 0,1	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Nikiel	mg/kg sm	0,3	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Ołów	mg/kg sm	< 0,1	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Antymon	mg/kg sm	< 0,1	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Selen	mg/kg sm	< 0,1	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Cynk	mg/kg sm	3,2	PN-EN-ISO 17294-2:2006
Chlorki	mg/kg sm	3450	PN-EN-ISO 10304-1:2001
Fluorki	mg/kg sm	98	PN-EN-ISO 10304-1:2001
Siarczany	mg/kg sm	2050	PN-EN-ISO 10304-1:2001
Rozpuszczony Węgiel Organiczny (DOC)	mg/kg sm	25 500	PN-EN 1480:1999
Stale Związki Rozpuszczone (TDS)	mg/kg sm	140 500	PN-78/C:04541

Wyniki badań kilku próbek roztworów obiegowych w zakresie DOC i żelaza, wraz z teoretycznie obliczoną zawartością DOC, przy znanym składzie roztworu (bądź obliczonym na podstawie zawartości żelaza), podano w tablicy 4, gdzie:

- $C_{\text{DOC ozn}}$ – zawartość Rozpuszczonego Węgla Organicznego oznaczona w próbce roztworu,
- $C_{\text{DOC teor}}$ – zawartość Rozpuszczonego Węgla Organicznego w próbce, wynikająca ze składu roztworu,
- $C_{\text{Fe ozn}}$ – zawartość żelaza oznaczona w próbce roztworu,
- $C_{\text{Fe teor}}$ – zawartość żelaza w próbce, wynikająca ze składu roztworu.

Jak widać z powyższego zestawienia, wyniki oznaczeń Rozpuszczonego Węgla Organicznego w roztworze wykazują błąd względny rzędu 80-150%, a nawet znaczący wynik fałszywie pozytywny. Dyskwalifikuje to stosowaną metodę do oznaczania Rozpuszczonego Węgla Organicznego w badanym roztworze i prawdopodobnie również w odpadzie (błąd może być zwiększony w przypadku uchybień w procesie wymywania). Wyniki oznaczeń zawartości żelaza charakteryzują się znacznie mniejszym błędem.

Z uwagi na wątpliwości dotyczące wiarygodności oznaczeń DOC, podjęto próbę przeprowadzenia oznaczeń w innym laboratorium, co okazało się przedsięwzięciem dość trudnym. Laboratoria mające w swej ofercie oznaczanie DOC w odpadach odmawiały wykonania analiz, z racji na specyficzny charakter odpadu, sygnalizując, że uzyskane wyniki mogą być niewiarygodne i obawiając się uszkodzeń sprzętu analitycznego.

Udało się dokonać kilkunastu oznaczeń DOC w dwóch innych laboratoriach, oznaczonych jako laboratorium B i C,

również spełniających wymagania określone w § 10 ust. 3 Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r.

W pierwszym z nich wykonano oznaczenia DOC i żelaza w trzech próbkach odpadu siarkowego i siedmiu próbkach roztworu. Badania dwóch próbek odpadu (nr 1 i 11) miały na celu porównanie otrzymanych wyników z wynikami oznaczeń wykonanych przez laboratorium A. Wyniki oznaczeń zawartości węgla w odpadzie różniły się od wyników z poprzedniego laboratorium w granicach 20-30% (tablica 5). W próbkach tego samego odpadu badanych w obu ośrodkach (próbki nr 1 i 11), w pierwszym przypadku wyniki oznaczeń DOC i Fe otrzymane w laboratorium B były niższe niż wyniki laboratorium A (o ok. 20%), ale stosunek zawartości DOC/Fe w obu przypadkach był bardzo bliski (12,3 i 12,5). W przypadku drugiej próbki nie została zachowana stwierdzona wcześniej tendencja – wyniki oznaczeń DOC i Fe otrzymane w laboratorium B były wyższe niż wyniki laboratorium A (o ok. 30%), a stosunek zawartości DOC/Fe w obu przypadkach wykazywał większą różnicę (9,1 i 7,1). Trudno na tej podstawie wyrokować, wyniki którego z laboratoriów – w zakresie oznaczeń DOC i Fe w odpadzie – obarczone są większym błędem.

Zawartość DOC w próbkach roztworu modelowego; sporządzonego w laboratorium (próbki nr 5 i 9) oraz w próbkach z instalacji o znanym składzie (próbki nr 15 i 17), została oznaczona z dobrą dokładnością w stosunku do stanu faktycznego (tablica 6), natomiast stwierdzono również obecność DOC w próbce roztworu sporządzonego bez substancji zawierających węgiel organiczny (próbki nr 12 i 14), jakkolwiek wartość bezwzględna tego fałszywie pozytywnego wyniku była mniejsza niż w przypadku oznaczeń wykonywanych przez laborato-

Tablica 4. Porównanie wyników oznaczeń Rozpuszczonego Węgla Organicznego i żelaza w próbkach roztworu katalizatorskiego o znanym składzie, z rzeczywistymi wartościami wynikającymi ze składu roztworu (laboratorium A)

Nr próbki	$C_{\text{DOC ozn}}$ [mg/dm ³]	$C_{\text{DOC teor}}$ [mg/dm ³]	Błąd względny	$C_{\text{Fe teor}}$ [mg/dm ³]	$C_{\text{Fe ozn}}$ [mg/dm ³]	Błąd względny
5	24 500	12 000	104%	4510	5600	19%
6	12 000	6000	100%	2440	2800	12,8%
3	29 550	12 000	146%	3630	5600	35%
4	13 950	6000	133%	1900	2800	32%
15	21 390	12 000	78%	3110	5600	44%
12	4175	Brak	Wynik fałszywie pozytywny	1,21	Brak	Wynik fałszywie pozytywny
14	6625	Brak	Wynik fałszywie pozytywny	4,77	Brak	Wynik fałszywie pozytywny

Tablica 5. Porównanie wyników oznaczeń Rozpuszczonego Węgla Organicznego i żelaza, wykonanych w laboratoriach A i B

Lp.	Opis	$C_{DOC,LABA}$	$C_{DOC,LABB}$	$C_{Fe,LABA}$	$C_{Fe,LABB}$	Uwagi
1.	Próbka 1 odpad stały	25 500 mg/kg sm 24 845 mg/kg sm wartość średnia 25 170 mg/kg sm	20 540 mg/kg sm	2040 mg/kg sm	1616 mg/kg sm	Badania odpadu w laboratorium A wykonano dwukrotnie – stwierdzono dobrą powtarzalność wyników i zbilansony stosunek DOC/Fe w wynikach oznaczeń obu ośrodków
2.	Próbka 2 roztwór	91 750 mg/dm ³	61 640 mg/dm ³	6750 mg/dm ³	15,5 mg/dm ³	Bardzo duża różnica między wynikami zawartości żelaza z obu laboratoriów, rzeczywista zawartość Fe ok. 6700 mg/dm ³
3.	Próbka 5 roztwór	24 500 mg/dm ³	12 560 mg/dm ³	4510 mg/dm ³	730 mg/dm ³	Rzeczywista zawartość DOC ok. 12 000 mg/dm ³ , zawartość Fe ok. 5600 mg/dm ³
4.	Próbka 11 odpad	28 625 mg/kg sm	38 900 mg/kg sm	3130 mg/kg sm	5460 mg/kg sm	Odwrotnie niż w przypadku próbki odpadu nr 1, wyższą zawartość DOC i żelaza oznaczono w laboratorium B
5.	Próbka 12 roztwór	4175 mg/dm ³	440 mg/dm ³	1,21 mg/dm ³	Nie wykonywano oznaczenia	Próbka sporządzonego roztworu nie zawiera DOC i Fe; oznaczenia DOC i Fe w próbce nr 12 i 14 powinny być takie same
6.	Próbka 14 roztwór	6625 mg/dm ³	15 mg/dm ³	4,77 mg/dm ³	Nie wykonywano oznaczenia	Próbka sporządzonego roztworu nie zawiera DOC i Fe; oznaczenia DOC i Fe w próbce nr 12 i 14 powinny być takie same
7.	Próbka 15 roztwór	21 390 mg/dm ³	11 400 mg/dm ³	3110 mg/dm ³	1700 mg/dm ³	Rzeczywista zawartość DOC ok. 12 000 mg/dm ³ , zawartość Fe ok. 5600 mg/dm ³

Oznaczenia w tablicy 5

$C_{DOC,LABA}$ – wynik oznaczenia Rozpuszczonego Węgla Organicznego w próbce (odpadu stałego bądź roztworu katalitycznego) w laboratorium A.

$C_{DOC,LABB}$ – wynik oznaczenia Rozpuszczonego Węgla Organicznego w próbce (odpadu stałego bądź roztworu katalitycznego) w laboratorium B.

$C_{Fe,LABA}$ – wynik oznaczenia żelaza w próbce (odpadu stałego bądź roztworu katalitycznego) w laboratorium A.

$C_{Fe,LABB}$ – wynik oznaczenia żelaza w próbce (odpadu stałego bądź roztworu katalitycznego) w laboratorium B.

Tablica 6. Porównanie wyników oznaczeń Rozpuszczonego Węgla Organicznego i żelaza w próbkach roztworu katalitycznego o znanym składzie, z rzeczywistymi wartościami wynikającymi ze składu roztworu (laboratorium B)

Nr próbki	$C_{DOC,mg}$ [mg/dm ³]	$C_{DOC,mg}$ [mg/dm ³]	Błąd względny	$C_{Fe,mg}$ [mg/dm ³]	$C_{Fe,mg}$ [mg/dm ³]	Błąd względny
5	12 560	12 000	5%	730	5600	87%
15	11 400	12 000*	5%	1700	5600*	70%
17	10 800	12 000*	10%	5076	5600*	9%
9	11 515	12 000	4%	6158	5600	10%
2	61 640	b.d	–	15,5	6700*	100%
12	440	Brak	Wynik fałszywie pozytywny	Brak	Nie wykonywano oznaczeń	
14	15	Brak	Wynik fałszywie pozytywny	Brak	Nie wykonywano oznaczeń	

* wartości przybliżone

rium A. Zaskakujące były wyniki oznaczeń zawartości żelaza w roztworze, mimo iż laboratorium B posiada akredytację PCA na tę metodę oznaczania. W jednej z próbek roztworu o znacznej zawartości żelaza (znany był przybliżony skład roztworu i wykonano weryfikujące

własne oznaczenia żelaza w laboratorium INiG – próbka nr 2) niemal nie stwierdzono jego zawartości; w dwóch próbkach oznaczona zawartość żelaza wykazywała dobrą zgodność ze stanem faktycznym (próbki nr 9 i 17 o znanym składzie roztworu), a w dwóch innych (próbki nr 5

i 15, również o znanym składzie) wyniki były kilkukrotnie mniejsze od rzeczywistej zawartości żelaza.

W trzecim laboratorium (C) oznaczono DOC w roztworze (próbka nr 5) z błędem względnym rzędu 15%. Oznaczenia w próbce nr 16 miały służyć porównaniu wyników z oznaczeniami wykonywanymi w laboratorium B. Stwierdzono różnicę w wynikach DOC z obu ośrodków – 26 800 mg/kg sm w laboratorium B i 15 900 mg/kg sm w laboratorium C, ale w badanych próbkach tego samego odpadu określono także inną zawartość suchej masy (32% w laboratorium B i 43,8% w laboratorium C), co w świetle dalszych rozważań może tłumaczyć różnicę. Stosunek DOC w próbce odpadu siarkowego wyjściowej (próbka 18) i wmytey (próbka 0184) wykazywał dobrą zgodność z wartością wyznaczoną w laboratorium INiG na podstawie zawartości żelaza w odcieku z wmywania (tablica 7). Natomiast w kontrolnej próbce odpadu (próbka 021) z dodanym węglanem (a więc bez wprowadzania dodatkowego węgla organicznego) stwierdzono ponad dwukrotnie większą zawartość DOC niż w próbce wyjściowej (próbka 020) – 9200 mg/kg sm, wobec 4400 mg/kg sm, co podważa wiarygodność oznaczeń DOC w odpadzie wykonanych w tym laboratorium.

W kolejnej serii badań w laboratorium B oznaczono DOC i Fe w próbce odpadu nr 18 (uprzednio badanej w laboratorium C) oraz w próbce roztworu nr 19, z którego wytworzono odpad. W obu ośrodkach stwierdzono tę samą zawartość wilgoci w próbce odpadu (69,7% i 71,8%), natomiast zawartość DOC oznaczona w próbce w laboratorium C była ponad trzykrotnie wyższa niż w laboratorium B (16 990 mg/kg sm, wobec 5409 mg/kg sm).

Powyższe doświadczenia prowadzą do wniosku, że brak jest wiarygodnej metody oznaczania DOC w odpadzie siarkowym, a także w roztworze katalitycznym. Brak jest również prawidłowości mogących tłumaczyć przyczyny błędów.

Dla kilku zbadanych próbek (wliczając w to próbki produktu siarkowego i roztworu obiegowego z Kopalni Ropy Naftowej, badane dwa lata temu) stwierdzono zachowanie określonych zależności między zawartością DOC w roztworze roboczym, a zawartością DOC

w odpadzie siarkowym, mimo zawyżonych wartości bezwzględnych, co pozwala na stwierdzenie, że DOC w odpadzie pochodzi z roztworu zawartego jako „wilgoć” w pulpie siarkowej. Potwierdzeniem tego założenia jest zależność między zawartością żelaza w roztworze obiegowym i pulpie siarkowej, przy znanej zawartości suchej masy w odpadzie.

W przybliżeniu, ale w stopniu bardziej wiarygodnym niż na podstawie oznaczeń, zawartość DOC w odpadzie można określić na podstawie znanego składu roztworu, a co za tym idzie znanej zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego pochodzącego z wersenianu i zawartości suchej masy w odpadzie, z zależności:

$$C_{\text{DOC odpad}} = C_{\text{DOC roztwor}} \cdot (1 - sm)/(sm \cdot \rho) \quad (1)$$

gdzie:

$C_{\text{DOC odpad}}$ – zawartość Rozpuszczonego Węgla Organicznego w odpadzie [mg/kg sm],

$C_{\text{DOC roztwor}}$ – zawartość Rozpuszczonego Węgla Organicznego w roztworze [mg/dm³],

sm – zawartość suchej masy [kg sm/kg odpadu],

(1 – sm) – zawartość wilgoci [kg roztworu/kg odpadu],

ρ – gęstość roztworu [1 kg/dm³].

Analogiczną zależność sprawdzono dla żelaza oznaczonego w odpadzie i roztworze:

$$C_{\text{Fe odpad}} = C_{\text{Fe roztwor}} \cdot (1 - sm)/(sm \cdot \rho) \quad (2)$$

gdzie:

$C_{\text{Fe odpad}}$ – zawartość żelaza w odpadzie [mg/kg sm],

$C_{\text{DOC roztwor}}$ – zawartość Rozpuszczonego Węgla Organicznego w roztworze [mg/kg sm],

sm – zawartość suchej masy [kg sm/kg odpadu],

(1 – sm) – zawartość wilgoci [kg roztworu/kg odpadu],

ρ – gęstość roztworu [1 kg/dm³].

W tablicy 8 przedstawiono wyniki zawartości DOC i Fe w roztworze i w odpadzie, stwierdzone doświadczalnie, i obliczone teoretycznie z zależności (1) i (2).

C_{DOC} w roztworze – stężenie Rozpuszczonego Węgla Organicznego w roztworze katalitycznym, oznaczone laboratoryjnie [mg/dm³],

Tablica 7. Porównanie wyniku oznaczenia Rozpuszczonego Węgla Organicznego w próbce wmytego odpadu (laboratorium C) z wartością określoną na podstawie zawartości żelaza w odcieku (laboratorium INiG)

Lp	Opis	C_{DOC} w próbce wyjściowej nr 18 [mg/kg sm]	C_{DOC} w próbce wmytey nr 0184 [mg/kg sm]	C_{DOC} w próbce wmytey, wg oznaczeń żelaza w odcieku [mg/kg sm]
1.	Odpad stały	16 990	1790	1870

$C_{\text{DOC ozn}}$ w produkcji – stężenie Rozpuszczonego Węgla Organicznego w produkcji siarkowym, oznaczone laboratoryjnie [mg/dm^3],

$C_{\text{DOC obl}}$ w produkcji – stężenie Rozpuszczonego Węgla Organicznego w produkcji siarkowym, obliczone z zależności (1) [mg/dm^3],

A – oznaczenia wykonane w laboratorium A,

B – oznaczenia wykonane w laboratorium B,

C – oznaczenia wykonane w laboratorium C,

WO – oznaczenia Fe wykonane w laboratorium INiG Oddz. Warszawa.

W oparciu o wyniki przedstawione w tablicy 8, również pochodzące z pracy [1], można wnioskować, że potwierdziła się postawiona w niej wstępnie hipoteza, że zarówno Rozpuszczony Węgiel Organiczny, którego podstawowym źródłem w odpadzie są werseniany zawarte w roztworze (w większości przypadków jedynym źródłem DOC był wersenian sodowo-żelazowy), jak i żelazo,

w granicach błędu można „odnaleźć” ilościowo w odpadzie. Natomiast, na podstawie wyników badań trzech ośrodków stosujących tę samą metodę, przedstawioną w normie „PN-EN 1484: 1999 *Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)* [3], jak również ustnych konsultacji z innymi ośrodkami wykonującymi oznaczenia Rozpuszczonego Węgla Organicznego w odpadach, można stwierdzić, że brak jest wiarygodnej metody oznaczania Rozpuszczonego Węgla Organicznego w tym szczególnym odpadzie, zawierającym duże ilości siarki i żelaza (stosowana do oznaczania wymytego węgla organicznego, obok spektrofotometrii, miareczkowa metoda Tiurina w tym przypadku jest również bezużyteczna, ze względu na obecność żelaza). Bardziej wiarygodne jest określenie zawartości DOC w odpadzie na podstawie znajomości składu roztworu obiegowego (zawartości DOC w roztworze) i zawartości suchej masy w odpadzie.

Tablica 8. Porównanie wyników zawartości DOC i Fe w roztworze i odpadzie, oznaczonych doświadczalnie, i obliczonych teoretycznie ze wzoru (1)

Lp.	Nr próbki	sm [%]	C_{DOC} w roztworze [mg/dm^3]	C_{DOC} w produkcji [$\text{mg}/\text{kg sm}$]	C_{DOC} w produkcie [$\text{mg}/\text{kg sm}$]	Błąd względny [%]	C_{Fe} w roztworze [mg/dm^3]	C_{Fe} w produkcji (śred.) [$\text{mg}/\text{kg sm}$]	C_{Fe} w produkcji (teor.) [$\text{mg}/\text{kg sm}$]	Błąd względny [%]	
1.	Odpad 5.06 Roztwór ORK-1	67,7	6750 (B)	3979 (B)	3223	23	921 (B)	481 (B)	439	9,6	
2.	Odpad 7 Roztwór 2	81,3	61 600 (B) 41 750 (A)	29 340 (B) 25 500 (A)	14 178 21 104	-43 21	6720 (A)	2040 (A) 1616 (B)	3545	-32 -4,6	
3.	Odpad 7 Roztwór 1, 3, 15	60	Średnia z 3 pomiarów 25 147 (A)	Średnia z 2 pomiarów 11 980 (B)	15 125 (A)	16765	434	4510 (A)	3010 (A)	3007	0,001
4.	Odpad 8 Roztwór 9	26,7	4650 (WOC)	13 250 (A)	11 550	14,7	1350 (A)	3250 (A)	3158	2	
5.	Odpad 11 Roztwór 10	38	9375 (A)	28 625 (A) 38 908 (B)	24 100	19	1350 (A) 2180 (WOC)	3150 (A) 5460 (B)	3470	9,6 2,8	
6.	Odpad 16; 16' Roztwór 17	32 43,8	10 800 (B)	26 791 (B) 15 900 (C)	22 950 13 800	17 14,7	5075 (A) 4368 (WOC)	8548 (B)	10 784	20,7 7,9	
7.	Odpad 18 Roztwór 19	26,2 30,3	2750 (WOC)	16 990 (C) 5406 (B)	9257 6325	83 14,5	1290 (WOC) 1194 (B)	2460 (B)	2567	17 14,9	

* na podstawie zawartości Fe, pochodzącego z NaFeEDTA – jedynego źródła DOC w roztworze

Analiza możliwości poprawy jakości odpadu siarkowego na drodze zmiany parametrów procesu, bądź wprowadzenia dodatkowych operacji uzdatniających

Z weryfikowanej w poprzednim rozdziale zależności widać, że zawartość DOC w odpadzie zależy od składu roztworu roboczego i stopnia odfiltrowania (usunięcia roztworu z pulpy siarkowej).

Stosunek Rozpuszczonego Węgla Organicznego w próbkach tego samego odpadu poddanego odfiltrowaniu, przy założeniu zależności (1), można określić jako:

$$C_{\text{DOC } 1}/C_{\text{DOC } 2} = [(1-s_1)/(1-s_2)] \cdot (s_2/s_1) \quad (3)$$

gdzie:

$C_{\text{DOC } 1}$ – stężenie DOC w próbce o zawartości suchej masy s_1 ,

$C_{\text{DOC } 2}$ – stężenie DOC w próbce o zawartości suchej masy s_2 .

Dla sprawdzenia prawidłowości zależności (3) wykonano oznaczenia DOC w próbkach tego samego odpadu, o różnym stopniu uwodnienia:

- Próbka nr 16, $C_{DOC1} - 26\ 799\ \text{mg/kg sm}$, $sm1 - 32\ \text{kg sm/kg odpadu}$,
- Próbka nr 16', $C_{DOC2} - 15\ 900\ \text{mg/kg sm}$, $sm2 - 43,8\ \text{kg sm/kg odpadu}$,
- $C_{DOC2\ \text{obl}}$ – stężenie DOC w próbce nr 16' obliczone w zależności [3] – $16\ 181\ \text{kg sm/kg}$, błąd względny – $1,74\ [\%]$.

Przewidywane zawartości DOC w odpadzie siarkowym wytworzonym przy użyciu roztworu obiegowego o różnym stężeniu wersenianu, w przypadku wersenianu jako jedyne źródła Rozpuszczonego Węgla Organicznego w roztworze i różnym stopniu odfiltrowania, podano w tablicy 9.

W celu spełnienia kryteriów zawartości DOC, określonych w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. (tj. $800\ \text{mg/kg sm}$ w przypadku dopuszczenia do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne), należałoby przewidzieć wprowadzenie dodatkowej operacji przemywania odpadu.

Dla sprawdzenia efektywności wymywania DOC z odpadu siarkowego przeprowadzono doświadczenia w instalacji laboratoryjnej.

Pierwsze próby przeprowadzono przez płukanie odpadu o zawartości ok. 70% wilgoci wodą, dodaną w stosunku 3:1 do suchej masy siarki zawartej w odpadzie. W mieszalniku mieszano pulpę siarkową z wodą przez 24 h. Efektywność wypłukania na podstawie oznaczenia żelaza w odcieku określono na poziomie 78%. Stopień wymycia DOC, określony na podstawie oznaczenia zawartości DOC w próbce wyjściowej (nr 18) i próbce wypłukanej (020), wyniósł 74%. Porównanie obu wartości potwierdza, że oznaczenie żelaza w odcieku jest dobrym wyznacznikiem efektywności wymywania Rozpuszczonego Węgla Organicznego.

W celu zapewnienia płynności pracy odsiarczalni i rozsądnych gabarytów aparatów do przemywania pulpy przyjęto, że czas kontaktu pulpy siarkowej z wodą myjącą powinien wynosić od trzech do pięciu godzin.

Przy powtarznej próbie, stopień wymycia określony na podstawie oznaczenia zawartości żelaza w odcieku wyniósł 32% przy czasie mieszania 1 godziny, 36% przy czasie mieszania 3 godzin, a 37% przy czasie mieszania 5 godzin.

Efektywność wymywania tego rzędu uznano za niezadowalającą, dlatego kolejne laboratoryjne próby wymywania odpadu siarkowego prowadzono w przeciwnym kierunku.

Do badań użyto próbki nr 18 odpadu siarkowego – uzyskanego z instalacji chelatowej pracującej z roztworem katalitycznym zawierającym ok. 3% wersenianu sodowo-żelazowego. Odpad o zawartości wilgoci 71% przemywano z szybkością $200\ \text{cm}^3/\text{h}$, odbierając kolejne frakcje odcieku. W kolejnych frakcjach oznaczano zawartość żelaza metodą kolometryczną, monitorując w ten sposób stopień wymycia żelaza. Przy wymyciu wodą w stosunku ok. 2:1, efektywność wymywania (określona przez stopień wymycia żelaza, oznaczony na podstawie zawartości żelaza w odcieku) wynosiła ok. 60%.

Próbę powtórzono z próbką sporządzoną z tej samej próbki wyjściowej, po wymieszaniu (zawartość suchej masy 26%). Szybkość przemywania ustalono na poziomie $0,2\ \text{dm}^3/\text{h}$. Efektywność wymywania, określona przez stopień wymycia żelaza oznaczony na podstawie zawartości żelaza w odcieku, wynosiła przy przemyciu (w stosunku wody myjącej do zawartości suchej masy w odpadzie) 1:1 – 10%, 2:1 – 55%, 3:1 – 80%, 4:1 – 89%.

W celu weryfikacji oznaczania DOC przez oznaczanie żelaza w odcieku, oznaczono DOC w próbce wymytej w przeciwnym kierunku, ilością wody w stosunku 4:1 do zawartości suchej masy w odpadzie. Oznaczona zawartość w wymytm odpadzie wyniosła $1790\ \text{mg/kg sm}$, wobec $16\ 990\ \text{mg/kg sm}$ w odpadzie surowym, co oznacza 89%

efektywność wymycia, zgodną z określoną na podstawie oznaczenia zawartości żelaza w odcieku (próbki nr 18 i 0184 – tablica 7).

Wyniki powtarznej próby wymycia tej samej próbki mniejszą ilością wody potwierdziły poprzednie: przy przemyciu w stosunku wody myjącej

Tablica 9. Obliczona ze wzoru (1) zawartość Rozpuszczonego Węgla Organicznego w odpadzie, w zależności od składu roztworu katalitycznego i zawartości wilgoci w odpadzie

Roztwór		Odpad			
		Zawartość wilgoci [%]			
Stężenie wersenianu [%]	Zawartość DOC [mg/l]	70	40	30	20
		Zawartość DOC [mg/kg sm]			
3	3600	8400	2400	1540	900
5	6000	14300	4000	2570	1500
8	9600	22400	6400	4110	2400
10	12000	28000	8000	5140	3000

do zawartości suchej masy w odpadzie 1:1 – 10%, 2:1 – 46%, 2,5:1 – 58%.

Wymywaniu w przeciwnym kierunku poddano także próbkę o zawartości wody 68%, wytworzoną z roztworu katalitycznego o zawartości 7,8% wersenianu w roztworze. Do wymywania użyto roztworu wodnego węgla i kwaśnego węgla, a proces wymywania prowadzono z prędkością $v = 0,1 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Efektywność wymywania, określona przez stopień wymycia żelaza, oznaczony na podstawie zawartości żelaza w odcieku, wynosiła (przy przemyciu w stosunku wody myjącej do zawartości suchej masy w odpadzie) 1:1 – 35%, 2:1 – 73%.

Podobne wyniki uzyskano dla próbki tego samego odpadu o zawartości 49,3% H_2O wymywanej w przeciwnym kierunku: przy przemyciu w stosunku wody myjącej do zawartości suchej masy w odpadzie 1:1 – 37%, 2:1 – 63%.

Przeprowadzone badania efektywności wymywania odpadu w skali laboratoryjnej, mimo niepewnych wyników bezwzględnych zawartości DOC w odpadzie wyjściowym (próbka nr 18), wykazały dobrą zgodność stopnia wymycia; określonego zarówno na podstawie zmiany zawartości DOC w odpadzie, jak i zawartości żelaza w odcieku z wymywania (tak w przypadku wymywania w mieszalniku (próbki 18 i 020), jak i wymywania w przeciwnym kierunku – próbki 18 i 0184).

Z zestawienia wyników badań laboratoryjnych stopnia wymycia w przeciwnym kierunku, w zależności od ilości użytej wody myjącej w stosunku do suchej masy odpadu, dla próbek pulpy o zawartości suchej masy ok. 30%, wynika, że stopień wymycia przy stosunku wody myjącej do suchej masy odpadu 1:1 wynosi ok. 10%, 2:1 ok. 50%, 2,5:1 ok. 60%, 3:1 ok. 70-80%. Dla płukania w mieszalni-

ku przy 24 godzinnym czasie kontaktu stopień wymycia, przy stosunku wody myjącej do suchej masy odpadu 3:1 wynosi ok. 75%, a przy skróceniu czasu kontaktu do 3-5 godzin – ok. 37%.

Jak wynika z doświadczeń pracujących instalacji IG-NiG-Chelate, w instalacji chelatowej możliwe jest użycie do przemywania kondensatu wodnego (pozostającego do dyspozycji po węźle regeneracji) w ilości ok. 2,5-3-krotnej w odniesieniu do suchej masy odpadu siarkowego. Z tego względu można przyjąć, że realne jest osiągnięcie wymycia odpadu w przeciwnym kierunku z efektywnością 55-65% bez generowania ścieków w procesie.

Teoretycznie obliczone zmniejszenie zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego na drodze przemycia pulpy o zawartości 70% wilgoci, dla uzyskania stopnia wymycia DOC równego odpowiednio 50, 60, 65%, a następnie odfiltrowania do uzyskania zawartości wilgoci odpowiednio 30 i 20%, przedstawiono w tabelicy 10.

Jak widać z powyższych obliczeń, możliwe jest na drodze przemycia, będącym w dyspozycji kondensatem i odfiltrowania odpadu do zawartości wilgoci mniejszej niż 30%, uzyskanie zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego kwalifikującej odpad do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, a w niektórych przypadkach nawet na składowisku odpadów obojętnych.

Powyższy pozytywny rezultat badań uwarunkowany jest zachowaniem odpowiedniego składu roztworu, a przede wszystkim minimalizowaniem dodawania substancji zawierających węgiel organiczny (jako środków stabilizujących) i nie zwiększaniem zawartości wersenianów w stopniu wyższym niż jest to konieczne z punktu widzenia efektywności procesu odsiarczania.

Tabela 10. Zawartość DOC w odpadzie przemitym i odfiltrowanym

Roztwór		Odpad wyjściowy	Odpad przemity 50%	Odpad odfiltrowany		Odpad przemity 60%	Odpad odfiltrowany		Odpad przemity 65%	Odpad odfiltrowany	
Zawartość wilgoci [%]											
Stężenie wersenianu	Zawartość DOC	70	70	30	20	70	30	20	70	30	20
Zawartość DOC [mg/kg sm]											
3	3600	8400	4200	770	450	3360	620	360	2940	540	315
5	6000	14 000	7000	1280	750	5600	1030	600	4900	900	525
8	9600	22 400	11 200	2050	1200	8960	1645	960	7840	1440	840
10	12 000	28 000	14 000	2570	1500	11 200	2060	1200	9800	1800	1050

Podsumowanie

Doprowadzenie produktu siarkowego powstającego w procesie oczyszczania gazu ziemnego metodą IGNiG-Chelate do parametrów produktu handlowego wymaga znacznych kosztów i – w przypadku niewielkich ilości i niskich cen dostępnej na rynku siarki wysokiej jakości – jest nieopłacalne. W związku z tym, najbardziej uzasadnioną ekonomicznie metodą zagospodarowania produktu siarkowego jest jego składowanie na składowisku odpadów.

Wprowadzone w wyniku implementacji Dyrektywy Unijnej Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. (Dz.U. z 2005 r., Nr 186, poz. 1552 i 1553 z późn. zmianami) ustala procedurę i kryteria dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku danego typu. Podane wartości kryterialne są kontrowersyjne i wymagają odstępstw, w przeciwnym wypadku bowiem oznaczałoby to tak paradoksalne i niewyobrażalnie kosztowne sytuacje, jak konieczność składowania odpadów komunalnych bądź skratek w mogielnikach lub kierowania ich do spalarni.

Procedura dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu określona w Rozporządzeniu obejmuje: sporządzanie podstawowej charakterystyki, przekazanie jej, poddanie odpadów okresowej kontroli (zwanej „testem zgodności”) w celu weryfikacji informacji zawartych w podstawowej charakterystyce, okresowe dostarczanie testów zgodności, weryfikację odpadów na miejscu ich składowania oraz wskazanie odpadów, dla których podstawową charakterystykę sporządza się bez przeprowadzania badań i testów zgodności.

Na podstawie przeprowadzonych badań (testu wymywalności) odpadu z instalacji pracujących metodą chelatową można stwierdzić, że odpad siarkowy spełnia wymagania kwalifikujące przez przywołane Rozporządzenie dla składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne, za wyjątkiem przekroczenia jednego parametru – Rozpuszczonego Węgla Organicznego (DOC), którego dopuszczalną zawartość określono w Rozporządzeniu na: 1000 mg/kg sm w przypadku składowania na składowisku odpadów niebezpiecznych i 800 mg/kg sm przypadku składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne.

Przeprowadzono badania DOC w próbkach odpadu i roztworu katalitycznego, w celu określenia wiarygodności i powtarzalności stosowanych metod oznaczania DOC. Mimo spełnienia przez trzy laboratoria, wykonujące ozna-

czenia Rozpuszczonego Węgla Organicznego (DOC), wymaganych Rozporządzeniem kryteriów akredytacji bądź posiadania certyfikatu wdrożonego systemu jakości w zakresie badania określonych parametrów, wyniki oznaczeń DOC w próbkach tego samego odpadu lub roztworu znacznie różniły się w badaniach wykonywanych przez różne laboratoria, a oznaczenia DOC w sporządzonych próbkach o znanej zawartości DOC wykazywały błędy rzędu 150%, a nawet znaczący wynik fałszywie pozytywny (5000 mg/kg sm) w przypadku nieobecności węgla organicznego w próbce. Na tej podstawie można stwierdzić, że stosowane metody oznaczania Rozpuszczonego Węgla Organicznego, oparte na metodzie opisanej w normie PN-EN 1484:1999 *Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)* z końcowym spektrofotometrycznym oznaczaniem CO₂ w podczerwieni, są niewiarygodne w szczególnym przypadku wytwarzanego odpadu zawierającego duże ilości siarki i żelaza.

W związku z tym można przyjąć, że – w odniesieniu do Rozpuszczonego Węgla Organicznego – w produkcie siarkowym zachodzi przypadek, w którym zgodnie z § 4 ust. 2 pkt. 2 i 3 Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r., zmienionego Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 12 czerwca 2007 r. (Dz.U. z 2007 r., Nr 121, poz. 832), podstawową charakterystykę sporządza się bez przeprowadzenia badań. W tym przypadku, zgodnie z § 4 ust. 4 Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r., odpady mogą być dopuszczone do składowania na składowisku odpadów danego typu, jeżeli wytwórca lub posiadacz odpadów odpowiedzialny za ich zagospodarowanie przekaze informacje w tym zakresie zarządzającemu składowiskiem.

Z powodu rozbieżności i niespójności wyników oznaczeń laboratoryjnych można stwierdzić, że obarczone mniejszym błędem jest określenie zawartości DOC w odpadzie na podstawie znajomości składu roztworu katalitycznego (zawartości DOC w roztworze) i stopnia uwodnienia odpadu.

Kryterium zawartości DOC w odpadzie dla składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne jest możliwe do spełnienia w przypadku zastosowania dodatkowych operacji wymywania. W badaniach laboratoryjnych wymaganą efektywność wymywania osiągnięto przy takim stosunku wody myjącej do suchej masy odpadu siarkowego, który jest możliwy do uzyskania przy

wykorzystaniu będącego do dyspozycji kondensatu po węźle regeneracji, co pozwala nie generować ścieków w instalacji.

Wpływ na zawartość DOC w odpadzie ma stopień uwodnienia, dlatego też celowe, również z innych względów (np. oszczędności roztworu katalitycznego), jest odfiltrowanie odpadu do zawartości ok. 20% wody.

Niezależnie od możliwości obniżenia zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego w odpadzie siarkowym, na drodze operacji przemywania do granicznych wartości dopuszczalnych Rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r., należy stwierdzić, że skład odpadu siarkowego może być okre-

ślony na podstawie składu roztworu roboczego, a zawarte w nim substancje organiczne – będące powodem przekroczenia dopuszczalnej zawartości Rozpuszczonego Węgla Organicznego – nie są substancjami niebezpiecznymi i w żadnym przypadku nie mogą być przyczyną dyskwalifikowania odpadu ze składowania na wysypiskach odpadów innych niż niebezpieczne. Wystarczającą do dopuszczenia do składowania odpadu na składowisku danego typu winna być (zgodnie § 4 ust. 4 Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r.) informacja wytwórcy lub posiadacza odpadów odpowiedzialnego za ich zagospodarowanie, przekazana w tym zakresie zarządzającemu składowiskiem.

Recenzent: doc. dr inż. Andrzej Froński

Literatura

- [1] Michalski M.: *Uzdatnianie siarki odpadowej z Kopalni Ropy i Gazu „Buk”*. Sprawozdanie INiG (niepublikowane), wrzesień 2006.
- [2] PN-C-84083:1970 *Siarka*.
- [3] PN-EN 1484:1999 *Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*.
- [4] Pruszyńska E., Ermich S., Fałęcka K., Bielawska W., Wiczorek M., Kościelniakowski Z.: *Utylizacja odpadu siarkowego z instalacji odsiarczania gazu metodą IGNiG-Chelate*. Sprawozdanie IGNiG (niepublikowane), lipiec 1998.
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. (Dz.U. z 2005 r., Nr 186, poz. 1552 i 1553 z późn. zmianami).



Mgr inż. Julita PISKOWSKA-WASIAK – absolwentka Wydziału Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej. Pracownik Zakładu Technologii Oczyszczania i Nawaniania Paliw INiG. Specjalizuje się w zagadnieniach pozyskiwania, uzdatniania i wykorzystania gazów biologicznych, odsiarczania gazu ziemnego oraz wprowadzania nowych technologii zastosowania gazu ziemnego.