

Andrzej Żarczyński

Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, andrzej.zarczynski@p.lodz.pl

Karolina Rosiak

Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, 168011@edu.p.lodz.pl

Piotr Anielak

Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, piotr.anielak@p.lodz.pl

Krzysztof Ziemiński

Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności
90-924, Łódź, ul. Wólczańska 171/173, ziemin@p.lodz.pl

Wojciech Wolf

Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, wojciech.wolf@p.lodz.pl

PRAKTYCZNE METODY USUWANIA SIARKOWODORU Z BIOGAZU. II⁴. ZASTOSOWANIE ROZTWORÓW SORPCYJNYCH I METOD BIOLOGICZNYCH

Streszczenie

Siarkowodor jest powszechnie występującym składnikiem biogazu, który powoduje m. in. zanieczyszczenie atmosfery, korozję urządzeń stosowanych w biogazowniach oraz ma niekorzystny wpływ na pracę urządzeń kogeneracyjnych. Jego usuwanie przed dalszym przetwarzaniem biogazu jest zatem konieczne ze względów środowiskowych oraz technicznych. W publikacji przedstawiono przegląd metod chemicznych i biochemicznych wykorzystywanych do usuwania siarkowodoru z biogazu.

Słowa kluczowe

biogaz, biometan, usuwanie siarkowodoru, metody biologiczne, roztwory sorpcyjne dla H₂S

Wstęp

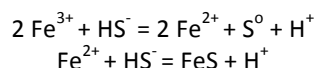
Zawartość poszczególnych składników biogazu otrzymywanego w procesach fermentacji biomasy nie jest stała, lecz zależy od specyfiki realizowanego procesu technologicznego oraz rodzaju materiału wsadowego. Szczególne znaczenie ma zawartość metanu w biogazie, która decyduje o wartości opałowej tego paliwa. Istotnym parametrem jest również stężenie siarkowodoru (H₂S), który stanowi zanieczyszczenie biogazu i utrudnia jego wykorzystanie [1-19]. W przypadku zamiaru zatłaczania biogazu do gazociągu albo zastosowania go jako paliwa do silników, powinno się także usuwać dwutlenek węgla, parę wodną, siloksany i pozostałe zanieczyszczenia [2-5, 7, 10]. W części 1. artykułu przedstawiono metody usuwania siarkowodoru z biogazu realizowane za pomocą sorbentów stałych, zwłaszcza zawierających tlenki żelaza i węgle aktywne [13]. Celem części drugiej niniejszej pracy jest prezentacja metod sorpcyjnych odsiarczania biogazu w fazie ciekłej oraz metod biologicznych. Wybór metody zależy od składu, temperatury i przeznaczenia biogazu [4, 5, 6, 9, 11]. Zwrócono także uwagę na istotne aspekty ekonomiczne i ekologiczne opisywanych metod odsiarczania.

Absorpcja H₂S w roztworach prostych związków żelaza(III)

Do usuwania siarkowodoru z biogazu stosuje się absorpcję w roztworach związków żelaza(III), której może towarzyszyć jednoczesne utlenianie siarkowodoru do siarki elementarnej. W eliminowaniu H₂S znajdują zasto-

⁴ Część I pracy to: A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, Praktyczne metody oczyszczania biogazu z siarkowodoru. Cz. 1. Zastosowanie sorbentów stałych. Acta Innovations, 12 (2014), 24-35.

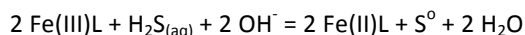
sowanie roztworu chlorku żelaza(III) lub żelaza(II). Przy stosowaniu chlorków żelaza zachodzą następujące reakcje [4, 7, 14]:



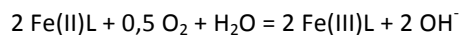
Sole żelaza niekiedy dodaje się bezpośrednio do komór fermentacyjnych, dzięki czemu reagują one z siarkowodorem wydzielającym się podczas etapu acidogenezy procesu fermentacji metanowej.

Absorpcja H_2S w roztworach związków chelatowych żelaza(III)

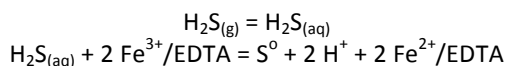
Roztwory kompleksów żelaza(III) z organicznymi ligandami (L) są wykorzystywane na skalę przemysłową do usuwania siarkowodoru z biogazu. Powszechnie stosuje się metody odsiarczania o nazwach: Sulferox, Lo-Cat i IGNUG-Chelate [4]. Jako organiczne ligandy najczęściej wykorzystywane są kwasy: etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), nitrylotrioctowy (NTA) i hydroksyetylenodiaminotrioctowy (HEDTA) [4, 18-21]. Podczas kontaktu roztworu wodnego siarkowodoru ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$) z roztworem absorbentu następuje utlenienie tego zanieczyszczenia do siarki, stosownie do reakcji:



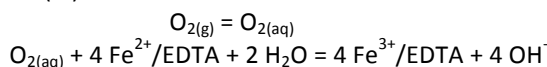
Następnie powstały kompleks żelaza reaguje z tlenem pochodzącym z powietrza, zgodnie z równaniem:



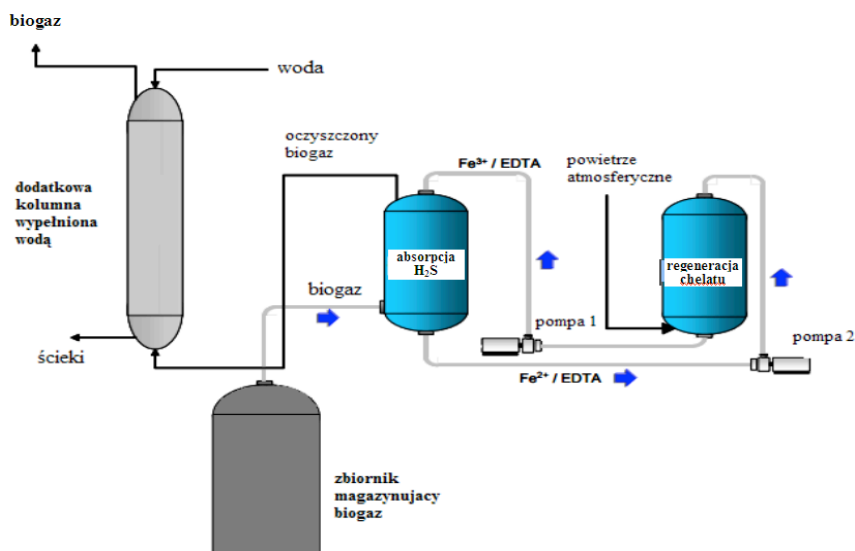
Podczas kontaktu strumienia biogazu zawierającego siarkowodor ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$) z wodnym roztworem Fe/EDTA następuje przejście tego zanieczyszczenia do fazy ciekłej ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$) [4, 18]. Następnie zachodzi reakcja pomiędzy siarkowodorem i roztworem Fe^{3+} /EDTA, w wyniku której powstaje siarka elementarna, natomiast jony żelaza(III) ulegają redukcji:



Fe^{2+} /EDTA jest pseudo-katalizatorem, ponieważ wymaga on regeneracji do formy Fe^{3+} /EDTA w osobnym procesie. Osiąga się to przez natlenianie roztworu, gdy gazowy tlen ($\text{O}_{2(\text{g})}$) rozpuszcza się w wodzie ($\text{O}_{2(\text{aq})}$), a następnie utlenia żelazo(II) do żelaza(III):



Reakcja zachodząca pomiędzy siarkowodorem i Fe^{3+} /EDTA przebiega szybko i nieodwracalnie. Dostępność pseudo-katalizatora w procesie usuwania siarkowodoru można zapewnić stosując optymalny stosunek pomiędzy natężeniem przepływu roztworu katalizatora a natężeniem przepływu biogazu w warunkach ścisłego kontaktu pomiędzy tymi fazami. Wartość tego stosunku mniejsza od optimum może prowadzić do niskiej wydajności procesu, natomiast sytuacja odwrotna skutkuje zwiększeniem kosztów realizacji procesu.

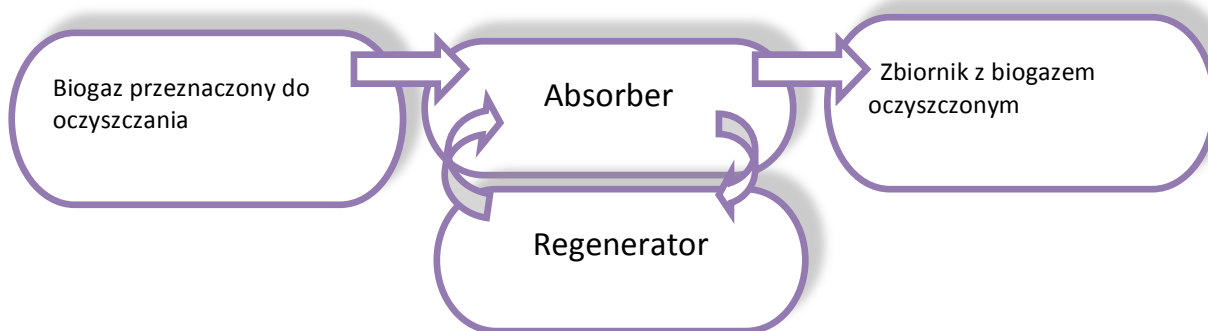


Rys. 1. Schemat aparatury do usuwania siarkowodoru z biogazu przy pomocy roztworu Fe^{3+} /EDTA [18]

Źródło: L. M. Frare, R. M. Bortoleto, A. N. Mufalo Jr., N. C. Pereira, M. L. Gimenes, *Optimum liquid/gas ratio determination for removing H_2S from biogas using Fe-EDTA solution*. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Costa Verde, Brasil 2005.

Aparatura przedstawiona na rys. 1 składa się z kolumny absorpcyjnej i regeneracyjnej oraz kolumny wypełnionej wodą do absorpcji pozostałości siarkowodoru z oczyszczanego biogazu. Powyższą metodę zastosowano do usuwania siarkowodoru z biogazu uzyskiwanego podczas fermentacji koncentratu lateksu z procesu produkcji kauczuku naturalnego. Stężenie H_2S mieściło się w zakresie $0,35-0,77 \text{ mol/m}^3$. Proces realizowano w kolumnie o średnicy $0,5 \text{ m}$ i wysokości $0,8 \text{ m}$ z wypełnieniem zraszającym od góry roztworem chelatu $Fe^{3+}/EDTA$. Wydajność oczyszczania biogazu wynosiła 97% . Zużyty roztwór chelatu żelaza regenerowano poprzez jego napowietrzanie w układzie dwóch zbiorników.

Do usuwania H_2S za pomocą chelatu $Fe^{3+}/EDTA$ stosuje się w Polsce metodę Biosulfex [4, 19], przedstawioną schematycznie na rys. 2. Najczęściej wykorzystywana jest ona do oczyszczania biogazu otrzymywanego w wyniku fermentacji osadów ściekowych. Biogaz kierowany jest do absorbera, gdzie kontaktuje się z wodnym roztworem chelatu, który może być wzbogacony dodatkiem Fe , Ni , Cu , Cr , Pt , V , Pd i Ti . Roztwór zawiera dwa rodzaje ligandów organicznych, wybranych zwykle spośród następujących kwasów: NTA, EDTA, 2-hydroksyetyloetylenodiaminotrioctowy lub dietylenotriaminopentaoctowy. Oczyszczony biogaz opuszcza absorber i może być następnie wykorzystywany do celów technologicznych. Roztwór zużytego chelatu i siarki koloidalnej powstałej w wyniku utlenienia siarkowodoru wprowadzany jest do regeneratora, gdzie chelat jest utleniany za pomocą powietrza do formy aktywnej, natomiast siarka ulega flotacji. Roztwór chelatu zawraca się do absorbera i ponownie wykorzystuje, a siarkę zbiera się z powierzchni cieczy i poddaje utylizacji. Wydajność powyższego procesu może osiągać nawet 98% [4].

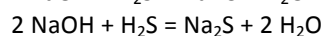
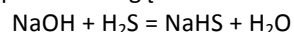


Rys. 2. Schemat oczyszczania biogazu metodą Biosulfex

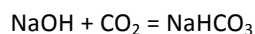
Źródło: Własność autorów.

Absorpcja siarkowodoru w roztworach mocnych wodorotlenków lub utleniaczy

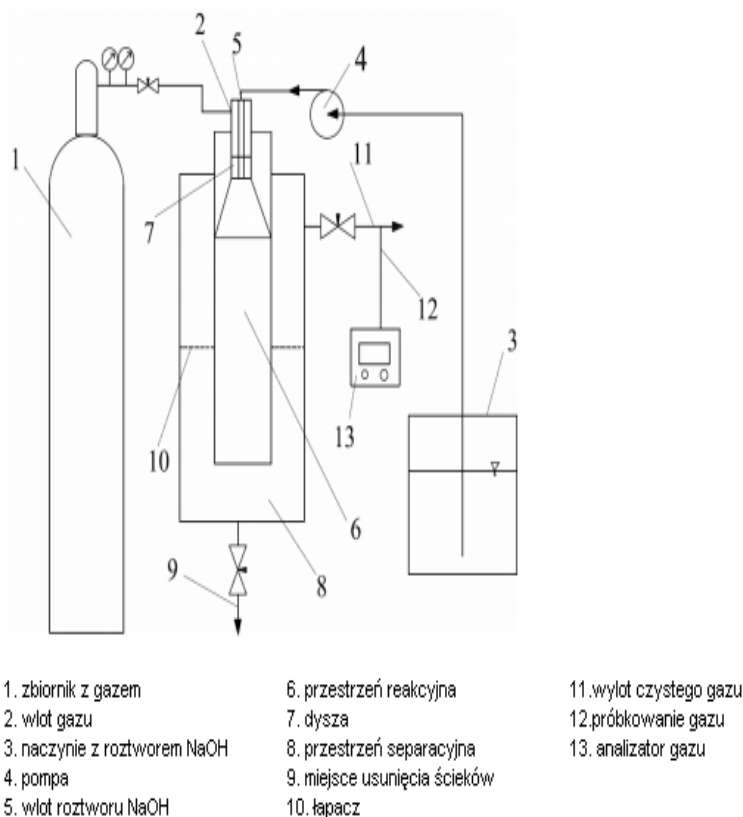
Do usuwania siarkowodoru z biogazu mogą być również stosowane roztwory wodorotlenku sodu lub potasu [4, 22, 23]. Biogaz przeznaczony do oczyszczania kierowany jest do płuczki i w niej kontaktuje się w przeciwnym kierunku np. z wodnym roztworem $NaOH$. Podczas procesu mogą zachodzić następujące reakcje:



Oprócz siarkowodoru może zostać także zaabsorbowana niewielka ilość dwutlenku węgla według poniższej reakcji.



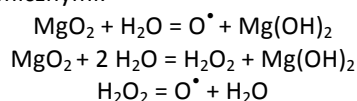
Stosowanie roztworu wodorotlenku sodu jako absorbentu siarkowodoru ma jednak pewne wady. Mianowicie, bardzo często nie poddaje się cieczy roboczej regeneracji i przez to staje się ona odpadem, dość uciążliwym dla środowiska. Regeneracja cieczy roboczej może nastąpić dzięki aktywności bakterii siarkowych. Rys. 3 przedstawia aparaturę służącą do chemisorpcji H_2S w roztworze wodorotlenku sodu. Butla (1) zawiera biogaz przeznaczony do oczyszczania. Roztwór wodorotlenku sodu dostarcza się ze zbiornika (3) stosując pompę (4). Oczyszczanie biogazu następuje w reaktorze (6), do którego kieruje się zarówno roztwór $NaOH$ jak i biogaz. Gaz po intensywnym kontakcie z cieczą w przestrzeni reaktora (6), przepływa następnie do przestrzeni separacyjnej (8), z której odprowadza się ścieki przez zawór (9). Oczyszczony biogaz przepływa przez łapacz kropel (10), po czym odprowadzany jest na zewnątrz przez zawór i króciec (11). Ponadto w punkcie (12) pobierane są próby do analizy. Procentową zawartość siarkowodoru i dwutlenku węgla określa się za pomocą analizatora (13). Czas kontaktu roztworu $NaOH$ z biogazem nie przekracza 1 sekundy [22].



Rys. 3. Schemat aparatury do chemisorpcji siarkowodoru za pomocą mocnych wodorotlenków [22]

Źródło: Á. Vágó, D. Rippel-Pethő, G. Horváth, I. Tóth, K. Oláh, *Removal of hydrogen sulfide from natural gas, a motor vehicle fuel. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, (2)39 (2011), 283-287.*

Kolejna metoda usuwania siarkowodoru z biogazu polega na zastosowaniu roztworów utleniaczy, które w środowisku wodnym utleniają go do siarki elementarnej [4, 23, 24]. Do najpopularniejszych nośników tlenu stosowanych w tym procesie należą: nadtlenek wodoru H_2O_2 , nadtlenek wapnia CaO_2 , nadtlenek magnezu MgO_2 . Zaletą dwóch ostatnich związków jest to, że występują one w postaci ciał stałych, rozkładają się stopniowo, długotrwale uwalniając tlen i zapewniają jego względnie stałe stężenie w środowisku reakcyjnym. Szybkość rozkładu nadtlenków zależy od temperatury i odczynu środowiska w jakim przebiega proces. Obniżanie pH roztworu powoduje wzrost wydzielania tlenu w postaci nadtlenku wodoru. Nadtlenki rozkładają się zgodnie z poniższymi reakcjami chemicznymi:



W skali przemysłowej nadtlenki magnezu i wapnia zwykle są składnikiem produktów gotowych o nazwach:

- PermeOx, zawierający około 80% CaO_2 ;
- Ixper 75C zawierający 77% CaO_2 ;
- Ixper 35 M, zawierający 37% MgO_2 [4].

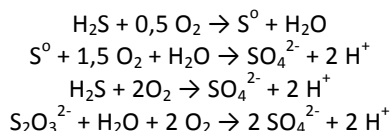
Do preparatów zawierających nadtlenki czasem są dodawane fosforany. Stosuje się je w celu spowolnienia procesu hydrolizy oraz ograniczenie blokowania powierzchni nadtlenków przez powstające w wyniku rozkładu wodorotlenki wapnia lub magnezu. W skali przemysłowej stosowane bywają także produkty, których aktywnym składnikiem jest tlenowodorotlenek wapnia $CaO(OH)_2$ [4, 23, 24].

Biologiczne metody eliminacji siarkowodoru z biogazu

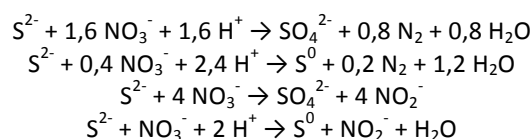
Biologiczne procesy usuwania siarkowodoru z biogazu są uznawane za jedną z bardziej obiecujących czystych technologii. Charakteryzują się one wyższą skutecznością i opłacalnością w odniesieniu do procesów fizykochemicznych, są też od nich bezpieczniejsze [17, 25-30]. Korzyści ze stosowania biologicznej metody utylizacji zanieczyszczeń gazowych to przede wszystkim brak produktów odpadowych oraz niskie koszty eksploatacyjne.

Systemy biologicznego oczyszczania biogazu różnią się między sobą głównie sposobem immobilizacji mikroorganizmów, rodzajem i formą fazy ciekłej, a przede wszystkim budową instalacji. Sprawność układów biologicznych zależy również od rodzaju specjalnie do tego celu wyselekcjonowanych drobnoustrojów oraz od znajomości warunków, w których mogą być one skutecznie użyte.

Znaczna grupa mikroorganizmów chemotroficznych jest zdolna do utleniania siarkowodoru. Mikroorganizmy te są zdolne do tworzenia nowego materiału budulcowego, korzystając z CO_2 jako nieorganicznego źródła węgla oraz energii chemicznej, pochodzącej z procesów utleniania H_2S [26, 27]. W zależności od typu bakterii utlenianie siarkowodoru może odbywać się w obecności tlenu jako ostatecznego akceptora elektronów:



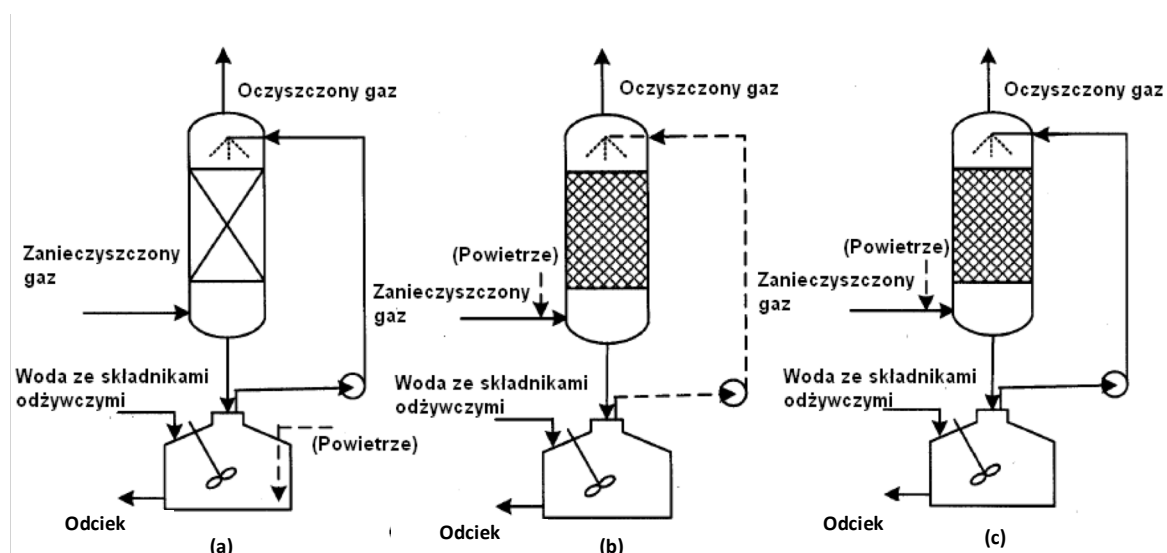
lub w obecności innych, alternatywnych akceptorów, np. soli kwasu azotowego(V) [27, 28]:



Reaktory wielofazowe do mikrobiologicznego odsiarczania biogazu

Oczyszczanie biogazu z siarkowodoru bezpośrednio w komorach fermentacyjnych z udziałem tlenu następuje poprzez doprowadzanie do nich powietrza, którego dawka zwykle wynosi od 1 do 3% objętości gazu pofermentacyjnego, w zależności od zawartości w nim siarkowodoru. Bakterie siarkowe namnażają się wewnątrz komór fermentacyjnych i przekształcają siarkowodor w siarkę, która jest odbierana wraz z przefermentowaną masą i nie stanowi zagrożenia dla środowiska naturalnego ani upraw, gdy poferment wykorzystywany jest jako nawóz.

Biologiczne oczyszczanie biogazu poza komorą fermentacyjną jest realizowane w trzech typach instalacji przedstawionych na rys. 4, którymi są: bioskrubery (bioscrubbers), biofiltry (biofilters) oraz biofiltry z warstwą nawadnianą (trickle bed bioreactors). Bioskrubery i biofiltry z warstwą nawadnianą pracują jako reaktory trójfazowe, natomiast biofiltry jako trój- bądź dwufazowe [27, 30-33].



(a) bioskruber, (b) biofiltr, (c) biofiltr z warstwą nawadnianą [27]

Źródło: M. Syed, G. Soreanu, P. Falletta, M. Béland, Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. Canadian Biosystems Engineering/Le génie des biosystèmes au Canada, 48, (2006) 2.1 - 2.14.

Bioskrubery

W bioskruberach z wypełnieniem zawarte w biogazie zanieczyszczenia są absorbowane w cieczy zraszającej, zawierającej zawieszony w niej mikroorganizmy. Jednak intensywne procesy biologicznej degradacji zanieczyszczeń zachodzą dopiero w zbiorniku w części dolnej instalacji (rys. 4a). Oznacza to, że procesy absorpcji zanieczyszczeń i ich rozkładu (regeneracja cieczy) mają miejsce w dwóch oddzielnych komorach [30].

Biofiltry

Głównym elementem filtra biologicznego (rys. 4b) jest warstwa porowatego materiału filtracyjnego zasiedlonego przez mikroorganizmy. Podczas przepływu gazów przez warstwę filtracyjną zanieczyszczenia są sorbowane, a następnie rozkładane przez mikroorganizmy. Poprawne działanie biofiltrów zależy w dużej mierze od właściwego doboru materiałów filtracyjnych. Przy wyborze należy uwzględniać takie ich cechy jak: charakterystyka uziarnienia, zdolność zatrzymania wody, trwałość, powierzchnia właściwa, opory przepływu gazów, gęstość zasiedlania przez mikroorganizmy oraz koszty. Dobrymi złożami do biofiltrów okazały się:

- żyzna gleba o spulchnionej strukturze;
- torf oraz odpady torfowe - komposty z odpadów komunalnych;
- komposty z kory drzew i odpadów drzewnych.

Materiały organiczne są rozkładane przez mikroorganizmy, w wyniku czego podczas pracy biofiltru ulegają zmianom zarówno ich właściwości jak i struktura. Trwałość dobrze dobranych materiałów filtracyjnych wynosi około 3-5 lat. Jako wypełnienia stosowane są również różnego rodzaju materiały z tworzyw sztucznych.

Należy zaznaczyć, że skuteczność biofiltracji jest funkcją zdolności biodegradacji, koncentracji zanieczyszczeń i wielkości przepływu gazów, a także parametrów projektowych, w tym wielkości biofiltru i temperatury [34]. Badania nad biofiltrami doprowadziły do opracowania komercyjnej technologii BIOMIX™ [32]. Jest to biofiltr wypełniony opatentowanym wsadem na bazie drewna z immobilizowanymi drobnoustrojami. System ten służy do oczyszczania gazów, m. in. z siarkowodoru, amoniaku i siarczku dimetylu. BIOMIX wykazuje skuteczność przekraczającą 99% jedynie dla gazów o niskim stopniu zanieczyszczenia, dlatego też jest stosowany częściej w procesach dezodoryzacji niż oczyszczania biogazu.

Biofiltry z warstwą nawadnianą

W biofiltrach, których schemat znajduje się na rys. 4c, mikroorganizmy osadzone są na wypełnieniu stałym i dla nich obojętnym (pierścienie Raschiga, kulki szklane lub inne materiały syntetyczne). Faza ciekła (woda wraz z solami odżywczymi) sphywa w dół po wypełnieniu, zwilżając warstwę biologiczną. Zanieczyszczony gaz płynie przeciwwąadowo względem cieczy. Zanieczyszczenia absorbowane w cieczy dyfundują do warstwy biologicznej (biofilmu znajdującego się na powierzchni wypełnienia), gdzie ulegają biodegradacji. Absorpcja i degradacja zanieczyszczeń przebiegają w jednym aparacie. Dla zapewnienia właściwych warunków rozwoju bakterii konieczne jest zapewnienie odpowiedniej ilości tlenu.

Proces może być realizowany w obecności tlenu wprowadzanego z powietrzem, jak również w warunkach anoksydacyjnych, w obecności azotanów. Usuwanie siarkowodoru z biogazu w reaktorach trójfazowych w obecności tlenu opisują prace [33-35]. Realizacja tego procesu wymaga dostarczenia tlenu w ilości około 4% w stosunku do objętości oczyszczanego biogazu. Powietrze włączane jest do rurociągu biogazu przed reaktorem biologicznym. Ilość tlenu dobierana jest automatycznie, proporcjonalnie do przepływu biogazu. Jednocześnie na odpływie z reaktora następuje pomiar ilości tlenu w biogazie. Ten sposób odsiarczania wymaga szeregu zabezpieczeń ze względu na granice wybuchowości metanu, które w obecności tlenu wynoszą 5-15%. Dodatek powietrza wpływa również niekorzystnie na końcowe stężenie metanu [36-38].

Przykładem przemysłowego wykorzystania biofiltru zraszanego w procesie mikrobiologicznego odsiarczania jest system MICROBIAL. System ten oparty jest na działaniu bakterii siarkowych w warunkach tlenowych, które są zraszane wstępnie oczyszczonymi ściekami. Innym rozwiązaniem jest instalacja firmy CES przedstawiona w pracy [39]. Gaz przepływa przez kolumnę, wypełnioną kształtkami z tworzywa sztucznego, ułatwiającymi namnażanie się bakterii. Powietrze dostarczane jest w ilości umożliwiającej biokonwersję H₂S przy udziale bakterii siarkowych *Thiobacillus* w siarkę elementarną lub w kwas siarkowy(VI), lecz nie powodującej osiągnięcia dolnej granicy wybuchowości biogazu. Parametry pracy instalacji firmy CES są następujące:

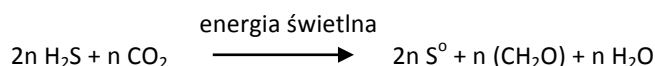
- przepływ gazu 10 - 5000 m³/h;
- zawartość H₂S w gazie do 20 000 ppm (2% obj.);
- skuteczność usuwania siarkowodoru > 95%;

- temperatura wejściowa biogazu do 45°C;
- ciśnienie pracy do 120 mbar;
- temperatura otoczenia od -30 do +50°C [39].

Mankamenty usuwania siarkowodoru w obecności tlenu powodują wzrost zainteresowania procesami anoksydacyjnymi [36-38, 40, 41]. Utlenienie siarkowodoru w warunkach anoksydacyjnych jest uzależnione zarówno od stężenia siarkowodoru jak i aktywności mikroorganizmów tworzących błonę biologiczną. Przykładem zastosowania tego typu rozwiązania jest opracowana w Politechnice Łódzkiej technologia biokonwersji siarkowodoru w obecności tlenowych form azotu. Badania w skali przemysłowej na terenie Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi Sp. z o.o. (GOŚ) były wykonywane przez zespół naukowców kierowany przez Krzysztofa Ziemińskiego z Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej. Zrealizowano projekt na temat „Opracowanie nowatorskiej metody biokonwersji zanieczyszczeń biogazu w obecności tlenowych form azotu w skali przemysłowej”, w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka na lata 2007-2013. Doświadczenia z wykorzystaniem reaktorów trójfazowych wykazały wysoką skuteczność tej metody. Przy stężeniu siarkowodoru w biogazie wynoszącym ok. 1600 ppm uzyskano 98-100% redukcji. Opracowany przez naukowców skład pożywki powoduje, że mikroorganizmy wykorzystują jako źródło węgla CO₂ obecny w biogazie jednocześnie zwiększając jego kaloryczność. Opracowana technologia nie powoduje obniżania wartości pH, co eliminuje konieczność jego korekty, a w konsekwencji pozwala obniżyć koszty utrzymania instalacji. Aktualnie technologia ta oprócz wdrażania jej w GOŚ-iu podlega procedurze patentowej, co nie pozwala na prezentację szczegółów.

Fotoreaktory

Do ciekawych konstrukcji rozwijanych w ostatnich kilkadziesiąt latach należą fotoreaktory, pozwalające na eliminowanie siarkowodoru w warunkach beztlenowych. Badania wykazały, iż gatunek zielonych bakterii siarkowych (GSB - green sulphur bacteria) *Chlorobium limicola* wykazuje wysoką zdolność do utleniania siarkowodoru przy niskich wymaganiach pokarmowych. *Chlorobium limicola* jest ścisłym beztlenowcem, utlenia siarkowodor do siarki elementarnej, wymaga do tego jedynie światła, CO₂ i nieorganicznych składników pokarmowych. Zielone bakterie siarkowe nie wykazują zdolności ruchu i odkładają siarkę elementarną pozakomórkowo. Te właściwości powodują, iż zastosowanie bakterii *Chlorobium limicola* jest korzystne w sytuacji, gdy jest wskazany odzysk siarki z zanieczyszczonego środowiska. Ogólny zapis reakcji fotochemicznego utleniania jonów S²⁻ do S⁰ jest następujący:



Bakterie *Chlorobium limicola* prowadzą proces utleniania siarkowodoru z różną wydajnością, wahającą się od 80 do 100% w zależności od zastosowanego reaktora i od ilości wprowadzonego do układu siarkowodoru. Wysoki stopień redukcji uzyskiwano przy niskich stężeniach siarkowodoru nieprzekraczających kilkuset ppm [42, 43].

Proces utleniania H₂S zależy od dostępności energii świetlnej. Jeśli ilość dostarczanego światła jest odpowiednia, to całość siarkowodoru jest przekształcana do siarki elementarnej. Gdy w układzie brakuje energii słonecznej, wówczas następuje akumulacja siarkowodoru w bioreaktorze. Nadmiar światła powoduje natomiast tworzenie się siarczanów [43, 44]. Zależność procesu od ilości światła powoduje, iż układ pracuje w pełni sprawnie tylko przy odpowiednio dobranym natężeniu energii świetlnej. Następcza to pewnych trudności, zwłaszcza gdy wykorzystuje się światło dzienne, bądź podnosi koszty operacyjne, jeśli stosuje się sztuczne oświetlenie. Ustalenie prawidłowej ilości światła może sprawiać kłopot, szczególnie w warunkach przemysłowych, gdzie często występuje zmienna ilość siarkowodoru w oczyszczanym biogazie [44, 45].

Oczyszczanie i wzbogacanie biogazu w zawiesinie popiołowo-wodnej

Laboratoryjny proces odsiarczania i wzbogacania biogazu w metan, poprzez usunięcie części dwutlenku węgla w zawiesinie wodno-popiołowej przedstawiono w pracach zespołów Brudniaka [46] i Seredycha [47]. Zawiesinę przygotowano stosując popioły lotne, powstające ze spalania węgla kamiennego. Głównymi składnikami popiołów były tlenki: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO i MgO. W skład instalacji opisanej przez Brudniaka i in. [46] wchodziły następujące urządzenia: jednosekcyjny reaktor fermentacyjny produkujący biogaz o temperaturze 35°C; dwa cyfrowe mierniki przepływu masowego mierzące objętość i natężenie przepływu biogazu surowego oraz wzbogaconego; pompa perystaltyczna zapewniająca stały przepływ biogazu w instalacji; mieszadło magnetyczne utrzymujące zawiesinę popiołowo-wodną w stanie dyspersji; jednostopniowa kolumna absorpcyjna o przepły-

wie barbotażowym pracująca w układzie trójfazowym gaz-ciecz-ciało stałe; worki tedlarowe o pojemności 5 dm³, w których gromadzono oczyszczony i wzbogacony biogaz; analizator biogazu. W doświadczeniach stwierdzono aplikacyjną skuteczność usuwania siarkowodoru z biogazu do wartości około 80% i dwutlenku węgla do około 11%. Prowadzi to do uszlachetnienia biogazu, ale raczej nie pozwala uzyskać stężenia metanu w zakresie 94-99% typowego dla biometanu, bez kilkukrotnego powtórzenia procesu. Zaletą tej metody jest prostota wykonania, dostępność i niskie koszty surowca służącego do usuwania zanieczyszczeń [46].

Otrzymywanie biometanu z biogazu

Surowy biogaz w celu uzyskania z niego biometanu poddawany jest oprócz odsiarczania, także oczyszczaniu z CO₂, co prowadzi do wzbogacenia go w metan do wartości co najmniej 94 %. Istnieje szereg technologii uzdatniania biogazu do jakości użytkowego gazu ziemnego, z których do najważniejszych należą metody usuwania CO₂ z użyciem:

- płuczki wodnej - absorpcja pod ciśnieniem;
- płuczki z rozpuszczalnikiem organicznym, np. Genosorb (eter dimetylowy glikolu polietylenowego);
- płuczki aminowej z monoetanoloaminą lub dietanoloaminą;
- instalacji do adsorpcji zmiennociśnieniowej na węglu aktywnym;
- instalacji do separacji membranowej [2, 3, 7, 10, 25, 48-52].

Poniżej krótko przedstawiono metody uszlachetniania biogazu do biometanu z zastosowaniem płuczek: wodnej oraz z organicznym rozpuszczalnikiem Genosorb.

Płuczka wodna

Biometan pozyskiwany z biogazu może być wartościowym paliwem do silników spalinowych, turbin gazowych, a także ogniw paliwowych. Konieczne jest jednak właściwe jego oczyszczenie tak, aby zapewnić niezbędną jakość biometanu. Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod usuwania CO₂ z biogazu jest absorpcja za pomocą płuczki wodnej. Istotą tej metody jest fakt, że wraz ze wzrostem ciśnienia rozpuszczalność w wodzie gazów takich jak siarkowodor i dwutlenek węgla wzrasta znacznie bardziej niż metanu [3, 10, 25, 52].

W technologii płuczki wodnej opisanej przez Piskowską-Wasiak biogaz jest sprężany do 10 atm i kierowany do kolumny absorpcyjnej, przez którą przepływa w przeciwnym kierunku [3]. W wodzie ulega rozpuszczeniu głównie dwutlenek węgla oraz siarkowodor, ale do fazy ciekłej przechodzą także kwasy organiczne oraz mikroorganizmy. Biogaz, który opuszcza kolumnę po oczyszczeniu zawiera około 98% metanu. W celu obniżenia strat rozpuszczony metan jest odzyskiwany i wprowadzany ponownie do strumienia surowego biogazu. Większość rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla i siarkowodoru jest uwalniana poprzez obniżenie ciśnienia w kolumnie desorpcyjnej [3].

Metoda z użyciem rozpuszczalnika Genosorb

Metoda ta wykorzystuje proces absorpcji fizycznej, w której rozpuszczalnikiem nie jest woda, lecz substancja o nazwie Genosorb. Biogaz jest sprężany do ciśnienia około 7 atm i chłodzony do temperatury 10-20°C, dzięki czemu część pary wodnej ulega kondensacji. Biogaz kontaktuje się następnie z rozpuszczalnikiem Genosorb, który płynie w przeciwnym kierunku. Na tym etapie dochodzi do zaabsorbowania dwutlenku węgla i siarkowodoru. Na górze kolumny gromadzi się oczyszczony biogaz, w którym zawartość metanu mieści się w zakresie 93-98%. Jest on następnie oczyszczany ze związków siarki na węglu aktywnym. Regeneracja rozpuszczalnika organicznego ma miejsce w kolumnie desorpcyjnej w temperaturze około 50°C. Według zapewnień producenta płyn wymywający może być eksploatowany przez okres około 10 lat, po czym powinien zostać wymieniony [25, 52].

Porównanie wybranych aspektów różnych metod oczyszczania biogazu

Wytwarzanie biogazu - ważnego odnawialnego źródła energii w krajach zasobnych w tanią biomasę, silnie wzrasta nie tylko w państwach należących do Unii Europejskiej, ale również w wielu innych krajach świata. W Polsce także przybywa biogazowni, zwłaszcza rolniczych oraz przetwarzających osady ściekowe, dzięki czemu zwiększa się znaczenie tego paliwa w bilansie energetycznym naszego kraju [1-13, 25, 51, 53-57]. Wytwarzanie biogazu pozwala na dywersyfikację źródeł energii elektrycznej i cieplnej, a także na częściowe uniezależnienie się od dostaw importowanego gazu ziemnego i ropy naftowej. Dla zapewnienia właściwej jakości biogazu niezbędne jest doskonalenie i wdrażanie prostych oraz skutecznych metod jego odsiarczania, co jest realizowane w wielu ośrodkach naukowych. Tabela 1 zawiera zestawienie wybranych metod oczyszczania biogazu, opisanych w częściach I oraz II niniejszego cyklu publikacji, przy założeniu stężenia początkowego siarkowodoru na

poziomie do 3000 ppm. Tabela ta zawiera osiągnięte wydajności odsiarczania biogazu, przybliżone oceny kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych w skali: niskie, średnie, wysokie, a także wskazanie preferencji inwestorów przy wyborze metody w aspekcie technicznym, ekonomicznym lub łączonym.

Dane w tabeli 1 wskazują, że większość metod odsiarczania biogazu pozwala na osiągnięcie 95% wydajności procesu. Natomiast praktyka pokazuje, że preferowane metody w większości zastosowań, tj. sorbenty z rudy darniowej oraz dozowanie powietrza do komór fermentacyjnych, nie pozwalają osiągnąć takiej wydajności. Jednak metody te zwykle spełniają wymagania układów kogeneracyjnych (CHP - Combined Heat and Power) w odniesieniu do siarkowodoru, toteż są powszechnie stosowane. Szereg metod odsiarczania pozwala także obniżać zawartość dwutlenku węgla oraz eliminować inne zanieczyszczenia, jak siloksany, amoniak i węglowodory chlorowane. Usuwanie siarkowodoru stosuje się nie tylko z powodu wymagań układów kogeneracyjnych, ale również, aby zmniejszyć uciążliwość zapachową otoczenia instalacji i poprawić akceptację społeczną, czy nawet niwelować występujące konflikty. Emisja odorantów z biogazowni w zasadniczej części jest niezorganizowana, bowiem jej zasadniczymi źródłami są: transport, rozładunek i składowanie surowców do fermentacji, a po zakończeniu procesu usuwanie i wywózka masy pofermentacyjnej [57] - mającej oprócz uciążliwości odorowej także cenne walory nawozowe. Emisja niezorganizowana jest trudna do oszacowania, ale ograniczanie jej jest celowe, na przykład przez odsysanie powietrza z odgazami z pomieszczeń zamkniętych lub wydzielonych i oczyszczanie go w biofiltrach. Urządzenia te są przydatne zarówno do odsiarczania biogazu jak i do oczyszczania powietrza wywiewanego z hali przyjęć substratów biogazowni, czy z nad osadników oczyszczalni ścieków. Na przykład w oczyszczalni ścieków w Poznaniu wykonano filtry do pochłaniania odorów właśnie dla osadników, ze względu na skargi mieszkańców na uciążliwość zapachową tej części obiektu.

Część metod, jak sorpcja w płucze wodnej czy w rozpuszczalnikach organicznych, służy do usuwania dwutlenku węgla, a siarkowodor jest wtedy wydzielany niejako „przy okazji”. Jeżeli konieczne jest dokładne oczyszczenie biogazu, zwłaszcza w celu zatłaczania go do sieci gazowej lub spalania w ogniwach paliwowych, należy stosować metody o wysokiej wydajności, recyrkulację oczyszczanego biogazu bądź połączenia różnych technologii. Pozwala to osiągnąć odpowiedni poziom czystości paliwa przy minimalizacji kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

W istniejących instalacjach, zarówno krajowych jak i zagranicznych, siarkowodor jest usuwany za pomocą metod fizycznych, chemicznych i biologicznych. Stosowane technologie wykorzystują sorbenty stałe, ciekłe oraz mikroorganizmy. Szczególnie atrakcyjne wydają się być metody biologiczne, które w przeciwieństwie do szeregu kosztochłonnych procesów chemicznych charakteryzują się niskimi nakładami kapitałowymi oraz ograniczonym wpływem na środowisko. Istotne znaczenie gospodarcze mają także metody wykorzystujące roztwory związków chelatowych żelaza, a także tanią rudę darniową i złoża haloizytu [13]. Odsiarczanie biogazu połączone z usuwaniem CO₂, który zmniejsza jego wartość energetyczną, następnie umożliwia jego wykorzystanie jako pełnowartościowego substytutu gazu ziemnego. Nakłady przy realizacji poszczególnych technologii i rozwiązań technicznych muszą uwzględniać ceny materiałów, mediów oraz pracy człowieka. Czynniki te silnie zależą od warunków lokalnych, co utrudnia jednoznaczną analizę ekonomiczną tych procesów.

Tabela 1. Porównanie wybranych aspektów różnych metod oczyszczania biogazu przy założeniu stężenia początkowego siarkowodoru do 3000 ppm

Numer metody oczyszczania biogazu (zasadniczy sorbent lub reagent)	Zakres wydajności odsiarczania biogazu, %	Koszty inwestycyjne w skali: niskie, średnie, wysokie	Koszty eksploatacyjne w skali: niskie, średnie, wysokie	Preferencje inwestorów (metoda powszechna, spotykana lub rzadka) ze wskazaniem kryterium wyboru: techniczne, ekonomiczne lub łączone
1. Ruda darniowa naturalna lub modyfikowana, tlenki żelaza	zwykle do 90 [4, 7, 12, 13,58]	Średnie [49, 55]	Średnie [49, 55]	metoda powszechna - kryterium łączone
2. Odpadowe osady boksytowe	do 95 [13, 59]	średnie	niskie	metoda rzadka - kryterium łączone
3. Węgiel aktywny modyfikowany	do 95 [7, 13]	wysokie [49, 55]	średnie [49, 55]	metoda spotykana - kryterium techniczne
4. Sita molekularne lub SiO ₂	do 99 [13, 60]	średnie	niskie	metoda rzadka - kryterium techniczne
5. Sorbent haloizytowy	zwykle do 99,8 [61]	średnie	niskie	metoda rzadka - kryterium łączone

6. Roztwory mocnych zasad jak KOH lub NaOH	nie mniej niż 94 [4]	średnie [49, 55]	wysokie [49, 55]	metoda spotykana - kryterium techniczne
7. Roztwory utlenia-czy	powyżej 95 [4, 13]	średnie	wysokie	metoda rzadka - kryterium łączo-ne
8. Roztwory prostych soli żelaza, np. FeCl ₃	od 97 do 100 [7, 22]	niskie [49, 55]	średnie [49, 55]	metoda spotykana - kryterium techniczne
9. Roztwory chela-tów żelaza	od 95 - do 100 [8, 23]	średnie	średnie	metoda spotykana - kryterium techniczne
10. Komory fermentacyjne	zwykle do 80-99 [61]	średnie [49, 55]	niskie [49, 55]	metoda spotykana - kryterium łączone
11. Biofiltry różnych typów, w tym meto-da firmy CES	zwykle do 95 [46], niekiedy do 99 [7]	średnie	niskie	metoda spotykana - kryterium techniczne
12. Bioskrubery	zwykle od 70 do 98 [48]	średnie	średnie	metoda spotykana - kryterium techniczne
13. Fotoreaktory	80-100 [42, 43]	wysokie	średnie	metoda rzadka – kryterium tech-niczne
14. Mieszanina wod-no-popiołowa	do 70 [46]	średnie	niskie	metoda rzadka - kryterium łączo-ne
15. Metoda płuczki wodnej	> 96 [3, 10]	wysokie [49, 55]	średnie [49, 55]	metoda powszechna - kryterium techniczne
16. Genosorb i inne rozpuszczalniki	> 96 [3, 10]	wysokie	wysokie	metoda spotykana - kryterium techniczne
17. Inne technologie, np. usuwanie CO ₂ metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej	> 95 [2, 3]	wysokie	wysokie	metoda spotykana - stosowana po uprzednim odsiarczeniu bio-gazu - kryterium techniczne

Źródło: opracowanie własne.

Jakość biogazu i przewidywane jego zastosowanie decydują o wyborze metod oczyszczania tego paliwa, jak i sposobie jego wykorzystania. Oczyszczony biogaz może być kierowany do urządzeń końcowych, jak piec kogeneracyjny, turbina, kocioł gazowy, silnik samochodowy, sieć gazu ziemnego, ogniwa paliwowe. Wymienione urządzenia mają różne wymagania, jeśli chodzi o zawartość siarkowodoru. Przykładowo, w przypadku wytwarzania energii elektrycznej z biogazu o zbyt dużej zawartości H₂S następuje nie tylko korozja urządzeń, ale również ma miejsce zwiększona częstotliwość wymiany oleju, co powoduje częstsze przestoje oraz zwiększa koszty eksploatacyjne. Tabela 2 zawiera porównanie wybranych metod oczyszczania biogazu przy założeniu poziomu zawartości H₂S, który zapewnia bezpieczne użytkowanie urządzeń końcowych, służących produkcji energii. Założono stężenie początkowe siarkowodoru na poziomie do 3000 ppm oraz wskazano negatywne skutki działania paliwa nieodpowiedniej jakości.

Usuwanie siarkowodoru z biogazu przeznaczonego do spalania w układach kogeneracyjnych, turbinach i kotłach gazowych jest możliwe praktycznie wszystkimi opisanymi metodami. Powinno być realizowane ze względów nie tylko technologicznych lecz i ekologicznych, aby uniknąć znaczącej emisji dwutlenku siarki (SO₂) ze spalinami, zależnej od zawartości siarkowodoru w biogazie. Biogaz stosowany jako paliwo dla pojazdów samochodowych wymaga dokładniejszego oczyszczenia, a zatłaczany do sieci gazowej jeszcze dalszego uszlachetniania. Biogaz najstaranniej musi być oczyszczany przed użyciem do zasilania ogniwo-paliwowych. Nie przestrzeganie wymagań jakościowych dla biogazu może prowadzić w pierwszej kolejności do wzrostu kosztów eksploatacyjnych, przyspieszonego zużycia urządzeń końcowych, wzmożonej ich korozji, a z czasem do awarii.

Tabela 2. Porównanie wybranych metod oczyszczania biogazu przy zawartości H₂S zapewniającym bezpieczne użytkowanie urządzeń końcowych, przy założeniu stężenia początkowego siarkowodoru na poziomie do 3000 ppm oraz wskazaniu negatywnych skutków przy stosowaniu paliwa nie wystarczającej jakości

Preferowane urządzenie końcowe	Niezbędny poziom odsiarczania biogazu ze względów technologicznych	Ważniejsze technologie oczyszczania biogazu zapewniające jego wystarczającą jakość według numeracji metod z tabeli nr 1	Negatywne skutki wykorzystania nazbyt zsiarzonego biogazu
Układy kogeneracyjne	do 1000 ppm, zwykle 200-300 ppm [49-52]	od 1 do 17, z wyjątkiem nr 12 i 14	korozja CHP, emisja SO ₂ , zwiększona częstotliwość wymiany oleju, częstsze przestoje oraz większe koszty eksploatacyjne
Turbiny gazowe	do 10 000 ppm [49, 55]	oczyszczanie nie jest wymagane ze względów technologicznych, ale konieczne dla ochrony środowiska naturalnego i spełnienia wymagań przepisów prawnych, metody od 1 do 17	emisja SO ₂ do środowiska
Kotły gazowe	do 1000 ppm [49, 52, 55]	od 1 do 17, z wyjątkiem nr 12 i 14	korozja pieca, emisja dwutlenku siarki do środowiska
Silniki samochodowe	23 ppm w USA [55], zwykle 50 - 100 ppm [61]	metody 3-6, 8, 9, 10, 15, 16 i 17 (gdy wydajność odsiarczania dochodzi do 100%), a także kombinacje metod	korozja silnika, emisja dwutlenku siarki do środowiska
Sieć gazu ziemnego	4-7 ppm [49], 4 ppm [55]	metody 4-6, 8, 9, 10, 15, 16 i 17 (gdy wydajność odsiarczania dochodzi do 100%), a także kombinacje metod	korozja sieci gazowej i urządzeń systemu spalania
Ogniwa paliwowe	poniżej 1 ppm [7, 49, 55, 61]	metody, np. nr 4, 5 i 9; ponadto użycie, np. tlenku cynku jako sorbentu związków siarki [7]	awaria ogniwa

Źródło: opracowanie własne.

Wnioski

Rozważania wykonane w częściach pracy I oraz II pozwalają sformułować następujące wnioski:

- produkcja biogazu znacząco zwiększa się w wielu państwach świata, w tym także w Polsce, gdzie oprócz korzyści wynikających z zagospodarowania bioodpadów jest jedną z możliwości zróżnicowania źródeł energii elektrycznej i ciepłej;
- odsiarczanie biogazu jest konieczne do poziomu zalecanego przez producentów urządzeń spalających to paliwo w danej instalacji;
- w technologiach odsiarczania biogazu stosowane są sorbenty stałe, ciekłe oraz systemy oczyszczania bazujące na aktywności mikroorganizmów;
- na terenie Polski, ze względów technicznych i ekonomicznych, w większości oczyszczalni ścieków utylizujących osady ściekowe metodą fermentacji jest stosowana ruda darniowa modyfikowana lub preparaty zawierające związki żelaza, natomiast w biogazowniach rolniczych preferuje się metody biologiczne;
- odsiarczanie biogazu zwykle jest połączone z usuwaniem innych zanieczyszczeń (siloksany, amoniak, węglowodory chlorowane), a czasem także składników inertnych, jak dwutlenek węgla, co umożliwia poprawę jego wartości energetycznej i zakresu gospodarczego wykorzystania;
- technologie z użyciem płuczki wodnej i rozpuszczalnika Genosorb umożliwiają otrzymywanie biometanu, a złoża halozytowe i technologie łączące wybrane metody odsiarczania biogazu dają wysoce oczyszczone paliwo gazowe, przydatne do stosowania m. in. w ogniwach paliwowych;
- w instalacjach wytwarzających biogaz z przetwarzania osadów ściekowych preferuje się metody sorpcyjne z użyciem modyfikowanych rud darniowych, bezpośrednio użycie roztworów wodnych prostych soli żelaza, a także systemów z roztworami kompleksów chelatowych tego pierwiastka;

- bioskrubery i zewnętrzne systemy z użyciem reagentów chemicznych stanowią alternatywę dla odsiarczania silnie zanieczyszczonego biogazu metodami biologicznymi realizowanymi bezpośrednio w komorach fermentacji;
- prace eksperymentalne i rozwojowe realizowane w różnych ośrodkach naukowych mają na celu doskonalenie technologii odsiarczania biogazu i poprawę ich ekonomiki;
- koszty poszczególnych technologii i rozwiązań technicznych muszą uwzględniać ceny materiałów, mediów oraz pracy człowieka, wysoce zależnych od warunków lokalnych, co utrudnia jednoznaczną ocenę ekonomiczną procesów;
- konieczne jest promowanie metod odsiarczania biogazu prostych, tanich, skutecznych i nieobciążających środowiska.

Bibliografia

- [1] S. Aleksandrow, D. Michalak, Analiza potencjału regionu łódzkiego pod kątem budowy biogazowni, *Acta Innovations*, 7 (2013), 28-44.
- [2] Ł. Kowalski, B. Smerkowska, A Polish case study for biogas to biomethane upgrading. *Combustion Engines*, 1 (2012), 15-24.
- [3] J. Piskowska-Wasiak, Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego. *Nafta-Gaz*, 2(70) (2014), 94-105.
- [4] E. Kociołek-Balawejder, Ł. Wilk, Przegląd metod usuwania siarkowodoru z biogazu. *Przemysł Chemiczny*, (3)90 (2011), 389-397.
- [5] A. Zawadzka, M. Imbierowicz, Biogaz, ss. 17-31 oraz Technologie i urządzenia dla biogazowni, ss. 153-168, w: Praca zbiorowa (red. E. Kochańska), Inwestowanie w energetykę odnawialną. Aspekty ekologiczne, technologiczne, finansowe i benchmarking. Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Stowarzyszenie Doradców Gospodarczych Pro-Akademia, ISBN 978-83-86492-59-6.
- [6] J. Wilk, Wykorzystanie osadów ściekowych do produkcji biogazu, *Aura* 5 (2011), 18-20.
- [7] J. Cebula, Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012. ISBN 978-83-7335-983-3.
- [8] S. Aleksandrow, M. Staniszevska, Znaczenie odnawialnych źródeł energii w globalnej gospodarce oraz ich wpływ na rynek pracy. *Acta Innovations*, 6 (2013), 41-45.
- [9] P. Wawer, Biogazownia o mocy 1,6 MW. *Ekologia i Technika*, (5)21 (2013), 204-209.
- [10] R. Pomykała, P. Łyko, Biogaz z odpadów biopaliwem dla transportu - bariery i perspektywy. *Chemik*, 5 (2013), 454-457.
- [11] D. Zagdański, Realizacja i funkcjonowanie biogazowni rolniczej. Przykład wybranego obiektu. *Aura*, 6 (2014), 16-18.
- [12] K. Gaj, H. Cybulska-Szulc, Time changeability model of the bog ore sorption ability. *Ecological Chemistry and Engineering S*, (1)21 (2014), 113-123.
- [13] A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, Praktyczne metody oczyszczania biogazu z siarkowodoru. Cz. 1. Zastosowanie sorbentów stałych. *Acta Innovations*, 12 (2014), 24-35; http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/255/praktyczne_metody_oczyszczania_biogazu_z_siarkowodoru.pdf.
- [14] M. Vakili, Z. Gholami, F. Gholami, Removal of hydrogen sulfide from gaseous streams by a chemical method using ferric sulfate solution. *World Applied Sciences Journal* (2)19 (2012), 241-245.
- [15] H. Kuo-Ling, L. Wei-Chih, Ch. Ying-Chien, Ch. Yu-Pei, T. Ching-Ping, Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical-biological process. *Chemosphere*, 92 (2013), 1396-1401.
- [16] G. Zając, J. Szyszlak-Bargłowicz, T. Słowik, Produkcja i wykorzystanie biogazu w oczyszczalni ścieków „Hajdów”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2 (2013), 93-95.
- [17] M. Zdeb, An Efficiency of H₂S Removal from Biogas via Physicochemical and Biological Methods – a Case Study. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 15 (2013), 551-563.

- [18] L. M. Frare, R. M. Bortoleto, A. N. Mufalo Jr., N. C. Pereira, M. L. Gimenes, Optimum liquid/gas ratio determination for removing H₂S from biogas using Fe-EDTA solution. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Costa Verde, Brasil 2005. http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0968_trabalho_968_revisado_final.pdf [dostęp 12.12.2015].
- [19] S. Ermich, E. Pruszyńska, Kompleksowe oczyszczanie biogazu - urządzenie Biosulfex: wyniki eksploatacyjne. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 4 (2008), 6-9.
- [20] M. S. Horikawa, F. Rossi, M.L. Gimenes, C.M.M. Costa, M.G.C. Silva, Chemical absorption of H₂S for biogas purification. Brazilian Journal of Chemical Engineering, (3)21 (2004), 415-422.
- [21] R. Saelee, J. Chungsiriporn, J. Intamane, Ch. Bunyakan, Removal of H₂S in biogas from concentrated latex industry with iron(III) chelate in packed column. Songklanakarin Journal of Science and Technology, (2)31 (2009), 195-203.
- [22] Á. Vágó, D. Rippel-Pethő, G. Horváth, I. Tóth, K. Oláh, Removal of hydrogen sulfide from natural gas, a motor vehicle fuel. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, (2)39 (2011), 283-287. http://konyvtar.uni-pannon.hu/hjic/HJIC39_283_287.pdf
- [23] K. Barbusiński, Nadtlenki wapnia i magnezu – zastosowanie do celów komercyjnych i w ochronie środowiska. Chemik, 9 (2006), 433-438.
- [24] Y-J. Chang, Y-T., Chang, H-J. Chen., A method for controlling hydrogen sulfide in water by adding solid phase oxygen. Bioresource Technology, (2)98 (2007), 478-483.
- [25] E. Fischer, H. Gattermann, J. Grope, F. Scholwin, T. Weidele, M. Weithäuser, in: Gasaufbereitung und Verwertungsmöglichkeiten, 106-127, Leitfaden Biogas von der Gewinnung zur Nutzung. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow, Deutschland 2013, http://mediathek.fnr.de/media/downloadable/files/samples/l/e/leitfadenbiogas2013_web_komp.pdf [dostęp 03.12.2015].
- [26] M. L. Prescott, P. J. Harley, A. D. Klein, Microbiology. Ed. 5, New York, NY: McGraw - Hill Companies 2003.
- [27] M. Syed, G. Soreanu, P. Falletta, M. Béland, Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. Canadian Biosystems Engineering/Le génie des biosystèmes au Canada, 48 (2006), 2.1-2.14. <http://www.engr.usask.ca/societies/csae/protectedpapers/c0436.pdf>
- [28] A. Kamp, P. Stief, H. N. Schulz-Vogt, Anaerobic Sulfide Oxidation with Nitrate by a Freshwater *Beggiatoa* enrichment culture. Applied Environmental Microbiology (7)72 (2006), 4755-4760.
- [29] M. Montebello, T. Bezerra, R. Rovira, L. Rago, J. Lafuente, X. Gamisans, S. Campoy, M. Baeza, D. Gabriel, Operational aspects, pH transition and microbial shifts of a H₂S desulfurizing biotrickling filter with random packing material, Chemosphere (11)93 (2013), 2675-2682.
- [30] M. Pawłowska, M. Zdeb, Porównanie efektywności mikrobiologicznego odsiarczania biogazu w bioskrubcach i biofiltrach z warstwa nawadnianą, III Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin 2008, tom 1, 191-198, <http://wis.pol.lublin.pl/kongres3/tom1/21.pdf>
- [31] A. Elias, A. Barona, A. Arreguy, J. Rios, I. Aranguiz, J. Penas, Evaluation of packing material for the biodegradation of H₂S and product analysis. Process Biochemistry 37 (2002), 813-820.
- [32] Z. Shareefdeen, B. Herner, S. Wilson, Biofiltration of nuisance sulfur gaseous odors from meat rendering plant. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77 (2002), 1296-1299.
- [33] M. Ramírez, J. M. Gómez, G. Aroca, D. Cantero, Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thiooxidans* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. Bioresource Technology, 100 (2009), 4989-4995.
- [34] J. Lohwacharin, A.P. Annachhatre, Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor. Bioresource Technology, 101 (2010), 2114-2120.
- [35] R. B. Solcia, M. Ramírez, M. Fernández, D. Cantero, D. Bevilacqua. Hydrogen sulphide removal from air by biotrickling filter using open-pore polyurethane foam as a carrier. Biochemical Engineering Journal, 84 (2014), 1-8.

- [36] G. Soreanu, M. Béland, P. Falletta, K. Edmonson, P. Seto, Laboratory pilot scale study for H₂S removal from biogas in an anoxic biotrickling filter. *Water Science Technology*, 57 (2008), 201-207.
- [37] G. Soreanu, M. Béland, P. Falletta, B. Ventresca, P. Seto, Evaluation of different packing media for anoxic H₂S control in biogas. *Environmental Technology*, 30 (2009), 1249-1259.
- [38] A.M. Montebello, M. Fernández, F. Almenglo, M. Ramírez, D. Cantero, M. Baeza, D. Gabriel, Simultaneous methylmercaptan and hydrogen sulfide removal in the desulfurization of biogas in aerobic and anoxic biotrickling filters. *Chemical Engineering Journal*, 200-202 (2012), 237-246.
- [39] Centrum Elektroniki Stosowanej „CES” Sp. z o.o., Odsiarczalnie biologiczne, <http://www.ces.com.pl/sites/default/files/karty-katalogowe/odsiarczalnia1.pdf> [dostęp 2.10.2014].
- [40] M. Fernández, M. Ramírez, R. M. Pérez, J. M. Gómez, D. Cantero, Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with Pall rings. *Chemical Engineering Journal*, 225 (2013), 456-463.
- [41] J. Reyes-Avila, E. Razo-Flores, J. Gomez, Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*, 38 (2004), 3313-3321.
- [42] R. Y. Stanier, J. L. Ingraham, M. L. Wheelis, P. R. Painter, *The Microbial World*, 5th edition. Englewood Cliffs, NJ.: Prentice-Hall, Inc. 1986.
- [43] P. F. Henshaw, W. Zhu, Biological conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur in a fixed-film continuous flow photo-reactor. *Water Research*, (15)35 (2001), 3605-3610.
- [44] M. A. Syed, P. F. Henshaw, Effect tube size on performance of fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur. *Water Research*, (8)37 (2003), 1932-1938.
- [45] H. A. Kobayashi, M. Stenstrom, R. A. Mah, Use of photosynthetic bacteria for hydrogen sulfide removal from anaerobic waste treatment effluent. *Water Research*, (5)17 (1983), 579-587.
- [46] A. Brudniak, M. Dębowski, M. Zieliński, Oczyszczanie i wzbogacanie biogazu w zawiesinie popiołowodnej. *Inżynieria Ekologiczna*, 32 (2013), 7-16.
- [47] M. Seredych, Ch. Strydom, T. J. Badosz, Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents. *Waste Management*, (10)28 (2008), 1983-1992.
- [48] J. Cebula, Biogaz purification by sorption techniques. *Architecture Civil Engineering Environment*, 2 (2009) 95-103.
- [49] J. Dudek, P. Klimek, G. Kołodziejak, J. Niemczewska, J. Zalewska-Bartosz, Technologie energetycznego wykorzystania gazu składowiskowego. USA EPA, Instytut Nafty i Gazu, Kraków 2010; <http://www.metmarkt.com/project/2/dws/out/LFG-podrecznik.pdf>
- [50] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Bio-mass and Bioenergy*, 35 (2011), 1633-1645.
- [51] A. Rejman-Burzyńska, E. Jędrzyk, M. Gądek, Concept of the plant for upgrading biogas to biomethane. *Koncepcja instalacji do uzdatniania biogazu do biometanu. Przemysł Chemiczny*, (1)92 (2013), 68-72.
- [52] L. B. Allegue, J. Hinge, Biogas upgrading evaluation of methods for H₂S removal. *Danish Technological*, December 2014.
- [53] K. Michalska, A. Kacprzak, Szwedzki model rozwoju innowacyjnych technologii biogazowych oparty na zarządzaniu odpadami. *Acta Innovations*, 3 (2012), 39-70.
- [54] K. Biernat, W. Gis, P. Grzelak, A. Żółtowski, Możliwości wykorzystania biometanu jako paliwa autobusów miejskich na przykładzie Polski i Szwecji, *Przemysł Chemiczny*, (7)92 (2013), 1280-1284.
- [55] Electrigaz Technologies Inc., Feasibility Study - Biogas upgrading and grid injection in the Fraser Halley, British Columbia, Final Report 2008; http://www.lifesciencesbc.ca/files/PDF/feasibility_study_biogas.pdf
- [56] P. Kogut, J. Piekarski, T. Dąbrowski, F. Kaczmarek, Biogas production plants as a method of utilisation of sewage sludge in relation to the Polish legislation. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 14 (2012), 299-313.
- [57] K. Klemba, Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi oraz działania prewencyjne. *Eliksir*, 2(2015), 22-27, http://chemia.p.lodz.pl/Eliksir/Eliksir_nr2.pdf.

- [58] K. Gaj, H. Cybulska-Szulc, F. Knop, M. Steininger, Examination of biogas hydrogen sulphide sorption on a layer of activated bog ore. *Environment Protection Engineering*, 4(34) (2008), 33-41.
- [59] Q. Huynh, V. Q. Q. Thieu, T. P. Dinh, S. Akiyoshi, Removal of hydrogen sulfide (H₂S) from biogas by adsorption method, 8th Biomas Asia Workshop. November 29 - December 1, 2011, Hanoi, Vietnam, <http://www.biomass-asia-workshop.jp/biomassws/08workshop/files/20Fulltext%20-%20H2S.pdf>
- [60] P. Cosoli, M. Ferrone, S. Pricl, M. Fermeglia, Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption. Part I. GCMC molecular simulations, *Chemical Engineering Journal*, 145 (2008), 86-92.
- [61] J. Cebula, J. Sołtys, Usuwanie lotnych związków siarki z biogazu wytwarzanego w mikrobiogazowni rolniczej z wykorzystaniem sorbentu halozytowego. *Bałtyckie Forum Biogazu*, referat, wrzesień 2012, <http://www.imp.gda.pl/BF2012/prezentacje/p254.pdf>

PRACTICAL METHODS OF REMOVING HYDROGEN SULFIDE FROM BIOGAS. PART II. APPLICATION OF ADSORPTION SOLUTIONS AND BIOLOGICAL METHODS

Abstract

Hydrogen sulphide is a common component of the biogas resulting in the atmospheric pollution, corrosion of the biogas plants and has a negative effect on the operation of cogeneration equipment. For environmental and technical reasons it should be removed from the biogas prior to further processing. This paper reviews wet chemical and biochemical methods of desulphurization. It follows our previous work on technologies, based on solid sorbents.

Keywords

biogas, biomethane, hydrogen sulphide removal, biological methods, H₂S sorption solutions