

highly sensitive SERS detection, RSC Advances, 48, DOI: 10.1039/c8ra04936j.

[11] Suman Singh, Vishaldeep Kaur, Jyoti, Nishant Kumar, 2017, Core-shell nanostructures: an insight into their synthetic approaches, 35–50. In book: Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications, Edition: 1st Chapter: Core-Shell Nanostructures: An Insight into their Synthetic Approaches, Editors: Gupta R. K., Misra M., Elsevier.

[12] Nazir M.T., Phung B.T., et. all, 2019, Effect of micro-nano additives on breakdown, surface tracking and mechanical performance of ethylene propylene diene monomer for high voltage insulation, Journal of Materials Science, Materials of Electronics, 30, 14061–14071.

[13] Ding Y.H., Floren M., Tan W., 2016, Mussel-inspired polydopamine for bio-surface functionalization, Biosurface and Biotechnology, 2(4), 121–136.

[14] Yan Wang, Fu-Giang Gu, Li-Juan Ni, Kun Liang, Kyle Marcus, Shu-Li Liu, Fan Yang, Jin-ju Chen, Zhe-Sheng Feng, 2017,

Easily fabricated and lightweight PPy/PDA/AgNW composites for excellent electromagnetic interference shielding, Nanoscale, 46(9), 18318-18325.

[15] Liang Y., Wang Y., Wu Y., Lu Y., Zhang H., Zhang L. 2005. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites, Polymer Testing, 24, 12–17.

[16] Yang D. Ni Y., Liang Y., Li, B., Ma, H., Zhang L. 2019. Improved thermal conductivity and electromechanical properties of natural rubber by constructing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PDA-Ag hybrid nanoparticles, Composites Science and Technology, 180, 86–93.

[17] Du W., Zou H., Tian M.; Zhang L., Wang W., 2012, Electrically conductive acrylonitrile-butadiene rubber elastomers prepared by dopamine-induced surface functionalization and metallization, Polymer for Advanced Technology, 23, 1029–1035.

[18] Yang D., Kong X., Ni Y., Gao D., Yang B., Zhu Y., Zhang L., 2015, Novel nitrile-butadiene rubber composites with enhanced thermal conductivity and high dielectric constant, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Publishes, 124, 105447. ●

**Patrycja Grad, Andrzej Żarczyński, Grzegorz Rajnert\*, Ewelina Ciołkowska**

e-mail: Patrycja Grad <211229@edu.p.lodz.pl>; andrzej.zarczyński@p.lodz.pl; grzegorz.rajnert@gos.lodz.pl; Ewelina Ciołkowska <eweciol12@gmail.com>

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

*\*Grupowa Oczyszczalnia Ścieków w Łodzi Sp. z o.o.*

## Odsiarczanie biogazu z udziałem sorbentu SULPHUREX N w GOŚ ŁAM w Łodzi

### Wstęp

Biogaz jest otrzymywany w warunkach beztlenowych podczas fermentacji metanowej materii organicznej. Substratami do produkcji biogazu są biomateriały pochodzenia rolniczo-przemysłowego, osady ściekowe i odpady komunalne. W oczyszczalniach ścieków beztlenowa fermentacja osadów ściekowych w Zamkniętych Komorach Fermentacyjnych (ZKF) umożliwia ich utylizację w kierunku wytwarzania biogazu. Procesy fermentacji osadów ściekowych, a następnie oczyszczania i utylizacji energetycznej powstającego biogazu realizowane są w kilkudziesięciu oczyszczalniach ścieków w Polsce, a także w wielu za granicą [1-8]. W celu zapewnienia bezpiecznej pracy urządzeń technicznych utylizujących biogaz, konieczne jest wcześniejsze usunięcie z niego zasadniczej części zanieczyszczeń, którymi są m. in. siarkowodor, markaptany, metylosiloksany, chloropochodne i para wodna. O jakości biogazu często decyduje obecność w nim siarkowodoru – związku wysoce toksycznego, utrudniającego techniczne wykorzystanie tegoż paliwa

i mogącego prowadzić do zanieczyszczenia środowiska [4-18]. Szczególnie duże znaczenie praktyczne w oczyszczaniu biogazu mają sorbenty stałe, w tym zawierające związki żelaza [4-8, 10-18].

Najkorzystniejszym sposobem wykorzystania oczyszczonego biogazu na terenie oczyszczalni ścieków zwykle jest jego spalanie w jednostkach kogeneracyjnych wytwarzających energię elektryczną i ciepło, które zwykle zużywane jest na potrzeby technologiczne lub grzewcze obiektu [5-19]. Taka sytuacja jest także w Grupowej Oczyszczalni Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej (GOŚ ŁAM).

### Charakterystyka technologii produkcji i oczyszczania biogazu w GOŚ ŁAM

GOŚ ŁAM zlokalizowana jest w zachodniej części Łodzi oraz częściowo na terenach gmin Pabianice i Konstantynów Łódzki. Została ona uruchomiona w 1994 r. (część mechaniczna), a od 1997 r. pracuje część biologiczna oczyszczalni ścieków. Lata 2004-2009 to okres najbardziej intensywnej

jej rozbudowy i modernizacji. Obecnie GOŚ ŁAM obsługuje mieszkańców Łodzi, Pabianic, Konstantynowa Łódzkiego, gmin Nowosolna i Ksawerów, w liczbie około 820 tysięcy, oczyszczając ponad połowę ścieków powstających w województwie łódzkim. Obiekt jest typową oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną z podwyższonym usuwaniem związków biogenych, zaprojektowaną na obciążenie 1 026 260 RLM [4-7].

Produkcja biogazu jest efektem ubocznym stosowanej technologii, pozwalającym na stabilizację osadów [4, 7]. Usunięcie siarkowodoru z biogazu jest konieczne ze względu na ochronę przed korozją elementów instalacji (zbiornika biogazu, pochodni, urządzeń spalających biogaz) oraz zapobieganie zanieczyszczeniu środowiska [5]. Przykładowo w 2019 r. wyprodukowano średnio 23 100 m<sup>3</sup>/d (8 431 500 m<sup>3</sup>/rok) biogazu o zawartości około 62% objętościowych metanu i stężeniu siarkowodoru w biogazie nieoczyszczonym średnio około 360 ppm, przy okresowym stosowaniu koagulantu żelazowego do strącania fosforanów w procesie oczyszczania ścieków. Spalanie biogazu w 2019 r. pozwoliło na wytworzenie energii elektrycznej w jednostkowej ilości 2,43 kWh/m<sup>3</sup> spalonego biogazu, przy zapotrzebowaniu oczyszczalni na energię elektryczną na poziomie 71,7 MWh/d (0,42 kWh/m<sup>3</sup> oczyszczonych ścieków) [19].

Biogaz z czterech ZKF, każda o pojemności 10 000 m<sup>3</sup> osadu, zanim zostanie przesłany do instalacji odsiarczającej, przepływa przez łapacze piany i filtry żwirowe w celu wstępnego oczyszczenia. Za łapaczami zamontowano przepływomierze termiczne masowe w wykonaniu przeciwybuchowym do pomiarów natężenia przepływającego biogazu [4, 6, 7, 20, 21]. Otrzymywane paliwo do lipca 2015 r. odsiarczano w dwóch automatycznych stacjach oczyszczania, z których każda składała się z:

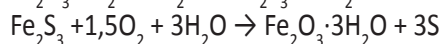
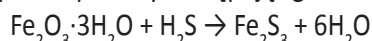
- żelbetowej podziemnej komory z filtrem żwirowym przed odsiarczalnikiem;
- reaktora, tj. kolumny odsiarczającej (odsiarczalnika);
- węzła operacyjnego, w formie kontenera sprężarki i systemu sterowania [25].

W 2016 r. jeden z odsiarczalników o numerze technicznym 13.A został początkowo dostosowany do technologii biologicznej biokonwersji siarkowodoru w obecności tlenowych form azotu, ale wobec niespełnienia oczekiwań zastosowano w nim metodę mokrą odsiarczania biogazu z udziałem związków sodu.

Drugi odsiarczalnik o numerze technicznym 13.B w postaci kolumny wykonanej ze stali kwasoodpornej (Fot. 1) składa się m. in. z części roboczej zawierającej masę odsiarczającą Sulphurex N, wlotu gazu surowego, wylotu

gazu odsiarczonego, śluzy zasypowej w części górnej i śluzy spustowej w części dolnej, drutu oporowego do ogrzewania dolnej części stożka, zbiornika masy odsiarczającej z zamknięciem obrotowym, żurawia obrotowego w wersji przeciwybuchowej, izolacji cieplnej i płyty fundamentowej [4, 20, 21].

Biogaz przepływa przez kolumnę w kierunku od dołu do góry, a znajdujący się w nim siarkowódz wiązany jest w masie wypełnienia kolumny. Równocześnie z biogazem za pomocą sprężarki do kolumny wprowadzane jest powietrze procesowe, dzięki któremu następuje regeneracja wypełnienia odsiarczającego. Stosowana modyfikowana masa odsiarczająca (Sulphurex N) o uziarnieniu 8-20 mm, jako składnik aktywny zawiera uwodniony tlenek żelaza(III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Fot. 2). Złoże posiada zdolność do niewielkiego swobodnego przemieszczania się w zbiorniku odsiarczalnika, a jego ruch odbywa się z góry do dołu, w przeciwnym kierunku do oczyszczanego biogazu. Siarkowódz zawarty w biogazie przechodząc przez złoże ulega reakcji, w wyniku której powstaje siarczek żelaza(III) oraz woda. Regeneracja masy zachodzi dzięki utlenianiu się siarczku do siarki elementarnej, co możliwe jest przy równoczesnym dodawaniu do surowego biogazu powietrza atmosferycznego [4, 20, 21]. Opisane procesy następują zgodnie z równaniami [4]:



Zarówno odsiarczanie jak i regeneracja są procesami egzotermicznymi, co powoduje wzrost temperatury w złożu, zwłaszcza latem. Zimą dla lepszego przebiegu reakcji dolna część odsiarczalnika jest podgrzewana przy użyciu systemu drutów grzewczych, a całość odsiarczalnika jest izolowana termicznie wełną mineralną (80 mm) z płaszczem aluminiowym (1 mm). Za zużytą uważa się masę Sulphurex N zawierającą około 40% wolnej siarki, która w przypadku GOŚ ŁAM jest odbierana odpłatnie przez firmę zewnętrzną w celu poddania jej utylizacji. Wyprodukowany biogaz wykorzystywany jest do produkcji energii cieplnej i elektrycznej w automatycznych agregatach energii skojarzonej oraz jako paliwo dodatkowe dla potrzeb Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów (ITPO) pracującej na terenie GOŚ ŁAM. Możliwe jest także awaryjne spalanie nadmiaru biogazu w pochodni [4, 20, 21].

**Celem niniejszej pracy** była analiza efektywności użytkowania masy odsiarczającej Sulphurex N w okresie od stycznia 2016 r. do końca października 2019 r., aktualnie stosowanej w odsiarczalniku 13.B do oczyszczania biogazu z siarkowodoru w łódzkiej GOŚ ŁAM, zarządzanej przez Grupę Oczyszczalnię Ścieków w Łodzi Sp. z o.o. [4, 20]. W poprzedniej pracy [4] rozpatrywano aspekty technologiczne



oczyszczania biogazu z okresu od maja 2014 do lutego 2016 r. Producentem masy Sulphurex N jest przedsiębiorstwo Additive GmbH (Werk Herten, Niemcy) [22].

Złoże w odsiarczalniku 13.B wymieniane jest stopniowo w sytuacji, gdy stężenie siarkowodoru w oczyszczonym biogazie przekraczało 50 ppm, poprzez regularne odsypywanie określonej masy sorbentu zużytego i dodawanie analogicznej masy sorbentu świeżego, najczęściej 200 kg na tydzień. Taka metoda użytkowania złoża została opracowana przez pierwsze lata jego stosowania jako pozwalająca na najefektywniejsze jego wykorzystanie [4, 21, 22].

### Wyniki pomiarów składu biogazu przed i po jego odsiarczeniu i ich dyskusja

Analizy składu biogazu w GOŚ ŁAM wykonywano z wykorzystaniem miernika Dräger X-am 7000 [4-6, 20]. Wybrane wyniki pomiarów składu biogazu surowego i oczyszczonego, a także temperatury złoża odsiarczającego przedstawiono w tabelach 1-4 [23]. Z kolei skuteczność odsiarczania  $S$  [%] biogazu przedstawiono w tabelach 1-5, uwzględniając w obliczeniach stężenia siarkowodoru przed  $C_o$  [ppm] i po

procesie jego usuwania  $C_k$  [ppm], korzystając z poniższego wzoru:

$$S = \frac{(C_o - C_k)}{C_o} \cdot 100\%$$

W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości głównych składników biogazu w marcu 2017 r. przed i po jego odsiarczeniu. Miesiąc ten wybrano do publikacji, gdyż w tym okresie wymieniono w odsiarczalniku całą użytą masę Sulphurex N na świeżą. Zawartość metanu w biogazie utrzymywała się w granicach 64-68%, natomiast zawartość siarkowodoru w biogazie surowym w całym okresie pomiarów mieściła się w przedziale 137-232 ppm, będąc relatywnie niską, co wynikało z dozowania koagulantu żelazowego do ścieków w procesie ich oczyszczania i jednocześnie prowadziło do wiązania znacznej części siarki. Mimo niskiego obciążenia złoża siarkowodorem skuteczność odsiarczania masy tylko nieco przekraczała 55 %. Dopiero wymiana masy odsiarczającej na świeżą zapewniła 100% skuteczność odsiarczania biogazu przez jeszcze wiele tygodni. Temperatura złoża sorbentu w odsiarczalniku nie spadała w tym czasie poniżej 21°C.

Tabela 1. Przykładowe, miesięczne wyniki analizy biogazu przed i po odsiarczeniu w odsiarczalniku 13.B – marzec 2017 r. [6, 23]

| Dzień   | Skład biogazu przed odsiarczalnikiem 13.B – gaz nieodsiarczony                              |  |                    | Skład biogazu za odsiarczalnikiem 13.B – gaz odsiarczony |  |                    | Skuteczność odsiarczania (S) [%] | T złoża [°C] |
|---------|---|--|--------------------|--|--|--------------------|----------------------------------|--------------|
|         | CH <sub>4</sub> [%]   | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>o</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] | CH <sub>4</sub> [%]                                      | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>s</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] |                                  |              |
| 2       | 66  | 208                                      | 0,5                | 66   | 80                                       | 0,6                | 61,5                             | 21,2         |
| 5       | 64  | 232                                      | 0,5                | 64   | 93                                       | 0,5                | 59,9                             | 23,4         |
| 7       | 66  | 182                                      | 0,5                | 66   | 66                                       | 0,7                | 63,7                             | 22,4         |
| 9       | 68  | 174                                      | 0,5                | 66   | 74                                       | 0,5                | 57,5                             | 20,7         |
| 12      | 68  | 137                                      | 0,7                | 68   | 50                                       | 0,8                | 63,5                             | 22,1         |
| 14      | 68  | 169                                      | 0,5                | 68   | 71                                       | 0,7                | 58,0                             | 28,9         |
| 16      | 67  | 162                                      | 0,5                | 67   | 76                                       | 0,6                | 58,6                             | 23,2         |
| 19      | 66  | 139                                      | 0,5                | 65   | 62                                       | 0,7                | 55,4                             | 24,1         |
| 21-25   | Przerwa w pracy odsiarczalnika 13B spowodowana wymianą zużytego złoża Sulphurex N na świeże |  |                    |  |  |                    |                                  |              |
| 26      | 64  | 145                                      | 0,4                | 66   | 0  | 1                  | 100                              | 24,8         |
| 28      | 61  | 138                                      | 0,4                | 66   | 0  | 0,5                | 100                              | 26,0         |
| 30      | 68  | 127                                      | 0,5                | 68   | 0  | 0,6                | 100                              | 25,9         |
| Średnia | 66  | 164,8                                    | 0,5                | 66,4   | 52,0                                     | 0,7                | 68,5                             | 23,9         |

Tabela 2. Przykładowe miesięczne wyniki analizy biogazu przed i po jego odsiarczaniu w odsiarczalniku 13.B – październik 2019 r.

| Dzień miesiąca | Skład biogazu przed odsiarczalnikiem 13.B – gaz nieodsiarczony |  |                    | Skład biogazu za odsiarczalnikiem 13.B – gaz odsiarczony |  |                    | S [%] | T złoza [°C] |
|----------------|--|--|--------------------|--|--|--------------------|-------|--------------|
|                | CH <sub>4</sub> [%]  | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>o</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] | CH <sub>4</sub> [%]                                      | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>s</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] |       |              |
| 3              | 59   | 607                                      | 0,2                | 59   | 23                                       | 0,3                | 96,2  | 28,3         |
| 6              | 59   | 673                                      | 0,3                | 59   | 34                                       | 0,4                | 94,9  | 28,1         |
| 10             | 59   | 686                                      | 0,1                | 59   | 53                                       | 0,3                | 92,7  | 27,9         |
| 13             | 59   | 727                                      | 0,1                | 59   | 67                                       | 0,2                | 90,8  | 31,9         |
| 17             | 60   | 534                                      | 0,2                | 59   | 74                                       | 0,4                | 86,1  | 31,1         |
| 20             | 60   | 647                                      | 0,2                | 60   | 90                                       | 0,3                | 86,1  | 32,4         |
| 24             | 61   | 769                                      | 0,1                | 60   | 128                                      | 0,2                | 83,4  | 31,4         |
| 27             | 55   | 861                                      | 0,1                | 55   | 160                                      | 0,2                | 81,4  | 31,5         |
| 30             | 54   | 895                                      | 0,2                | 54   | 119                                      | 0,4                | 86,7  | 25,9         |
| Średnio        | 58   | 711                                      | 1,5                | 58   | 83                                       | 0,3                | 88,7  | 28,3         |

Tabela 3. Przykładowe, średniomiesięczne wyniki analizy biogazu przed i po jego odsiarczaniu w odsiarczalniku 13.B w okresie 2018 r.

| Miesiąc     | Skład biogazu przed odsiarczalnikiem 13.B – gaz nieodsiarczony |  |                    | Skład biogazu za odsiarczalnikiem 13.B – gaz odsiarczony |  |                    | S [%]  | T złoza [°C] |
|-------------|--|--|--------------------|--|--|--------------------|--------|--------------|
|             | CH <sub>4</sub> [%]  | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>o</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] | CH <sub>4</sub> [%]                                      | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>s</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] |        |              |
| styczeń     | 64   | 348                                      | 0,3                | 64   | 4  | 0,3                | 98,85  | 24           |
| luty        | 64   | 334                                      | 0,2                | 64   | 5  | 0,3                | 98,50  | 24           |
| marzec      | 64   | 297                                      | 0,3                | 65   | 13                                       | 0,3                | 95,62  | 24           |
| kwiecień    | 64   | 207                                      | 0,2                | 63   | 10                                       | 0,2                | 95,17  | 29           |
| maj         | 64   | 414                                      | 0,1                | 63   | 19                                       | 0,2                | 95,41  | 32           |
| czerwiec    | 63   | 706                                      | 0,1                | 62   | 140                                      | 0,2                | 91,22  | 34           |
| lipiec      | 61   | 343                                      | 0,2                | 61   | 78                                       | 0,2                | 77,26  | 34           |
| sierpień    | 62   | 175                                      | 0,1                | 62   | 36                                       | 0,3                | 79,43  | 24           |
| wrzesień    | 63   | 438                                      | 0,2                | 63   | 115                                      | 0,3                | 73,74  | 31           |
| październik | 66   | 631                                      | 0,4                | 62   | 0  | 0,5                | 100,00 | 28           |
| listopad    | 62   | 1573                                     | 0,2                | 62   | 0  | 0,3                | 100,00 | 23           |
| grudzień    | 62   | 865                                      | 0,2                | 62   | 21                                       | 0,2                | 97,57  | 23           |



Tabela 4. Przykładowe, średniomiesięczne wyniki analizy biogazu przed i po jego odsiarczaniu w odsiarczalniku 13.B w okresie pierwszych dziesięciu miesięcy 2019 r.

| Miesiąc     | Skład biogazu przed odsiarczalnikiem 13.B – gaz nieodsiarczony |  |                    | Skład biogazu za odsiarczalnikiem 13.B – gaz odsiarczony |  |                    | S [%]  | T złoża [°C] |
|-------------|--|--|--------------------|--|--|--------------------|--------|--------------|
|             | CH <sub>4</sub> [%]  | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>o</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] | CH <sub>4</sub> [%]                                      | H <sub>2</sub> S [ppm] (C <sub>s</sub> ) | O <sub>2</sub> [%] |        |              |
| Styczeń     | 62   | 298                                      | 0,2                | 61   | 41                                       | 0,3                | 86,24  | 20           |
| Luty        | 62   | 382                                      | 0,1                | 62   | 121                                      | 0,3                | 68,32  | 21           |
| Marzec      | 63   | 516                                      | 0,1                | 62   | 160                                      | 0,3                | 68,99  | 25           |
| Kwiecień    | 63   | 308                                      | 0,2                | 62   | 0  | 0,3                | 100,00 | 26           |
| Maj         | 63   | 186                                      | 0,2                | 63   | 0  | 0,3                | 100,00 | 30           |
| Czerwiec    | 63   | 193                                      | 0,2                | 62   | 2  | 0,2                | 98,96  | 35           |
| Lipiec      | 63   | 260                                      | 0,1                | 62   | 0  | 0,3                | 100,00 | 33           |
| Sierpień    | 60   | 288                                      | 0,1                | 60   | 0  | 0,2                | 100,00 | 34           |
| Wrzesień    | 61   | 471                                      | 0,1                | 60   | 2  | 0,2                | 99,58  | 24           |
| Październik | 58   | 711                                      | 0,2                | 58   | 83                                       | 0,3                | 88,33  | 30           |

Tabela 5. Średnia skuteczność miesięczna odsiarczania biogazu w odsiarczalniku 13B w latach 2016-2019

| Miesiąc     | Skuteczność odsiarczania biogazu (S) [%] |        |       |        |
|-------------|--|--------|-------|--------|
|             | 2016                                     | 2017   | 2018  | 2019   |
| Styczeń     | 97,32                                    | 88,29  | 98,9  | 86,24  |
| Luty        | 78,95                                    | 66,94  | 98,5  | 68,32  |
| Marzec      | 76,54                                    | 68,48  | 95,6  | 68,99  |
| Kwiecień    | 82,17                                    | 99,24  | 95,2  | 100,00 |
| Maj         | 78,48                                    | 100,00 | 95,4  | 100,00 |
| Czerwiec    | 59,98                                    | 99,25  | 91,2  | 98,96  |
| Lipiec      | 99,25                                    | 98,49  | 77,3  | 100,00 |
| Sierpień    | 99,53                                    | 97,46  | 79,4  | 100,00 |
| Wrzesień    | 100,00                                   | 86,67  | 73,7  | 99,58  |
| Październik | 99,85                                    | 89,75  | 100,0 | 88,33  |
| Listopad    | 99,16                                    | 75,81  | 100,0 | –      |
| Grudzień    | 95,52                                    | 75,10  | 97,6  | –      |



W tabeli 2 zamieszczono wyniki odsiarczania biogazu w październiku 2019 r., tj. z okresu praktycznie nie stosowania koagulantu żelazowego w procesie oczyszczania ścieków, bowiem średnie stężenie miesięczne siarkowodoru wynosiło 711 ppm, natomiast po odsiarczaniu 83 ppm, z tendencją wzrostu w strumieniu odsiarczonym, co mogło być tylko efektem istotnego zużycia sorbentu. Proces odsiarczania biogazu wspomagano stosowaniem filtra węglowego, dedykowanego przede wszystkim do usuwania metylosiolkosanów, ale redukującego także stężenie siarkowodoru.

W tabeli 3 zamieszczono średniomiesięczne wyniki odsiarczania biogazu w odsiarczalniku 13.B w okresie całego 2018 r., natomiast w tabeli 4 od stycznia do października 2019 r. W okresie tych prawie dwóch lat wymiana masy odsiarczającej miała miejsce na przełomie września i października 2018 r. oraz marca i kwietnia 2019 r. Dzięki temu osiągnięto 100% lub bliską tej wartości skuteczność odsiarczania w miesiącach październik-grudzień 2018 r., kiedy to biogaz zawierał szczególnie duże stężenie  $H_2S$ , średnio najwięcej w listopadzie 1573 ppm, a także w okresie kwiecień-sierpień 2019 r. Z kolei w tabeli 5 zebrano wartości średnich skuteczności odsiarczania biogazu w okresie styczeń 2016-październik 2019, które przedstawiają efektywność analizowanego odsiarczalnika 13.B.

### Podsumowanie

Wytwarzanie biogazu w czterech Zamkniętych Komorach Fermentacyjnych pracujących w GOŚ ŁAM jest elementem gospodarki osadami, powstającymi w tym obiekcie w procesie oczyszczania ścieków i służy częściowemu zaspokajaniu zapotrzebowania obiektu na energię elektryczną. Grupowa Oczyszczalnia Ścieków w Łodzi monitoruje biogaz wytwarzany podczas procesów fermentacji osadów ściekowych w celu uniknięcia zagrożeń ze strony siarkowodoru i siloksanów. Zawartość siarkowodoru w biogazie jest zmienna, zależna od składu osadu poddawanego fermentacji i dość zmiennej intensywności stosowania koagulantu żelazowego w procesie usuwania fosforanów ze ścieków, opartego na solach żelaza(III), obniżającego także stężenie siarkowodoru w biogazie, tym samym ułatwiającego pracę odsiarczalników, stosujących masę odsiarczającą Sulphurex N. Masa ta zależnie od zawartości siarkowodoru w biogazie jest przez kilka miesięcy wysoce efektywna, ale stopniowo zmniejsza się jej skuteczność w usuwaniu siarkowodoru. Dla uzyskania korzystnego oczyszczenia biogazu Sulphurex N musiał być okresowo wymieniony na nowy. W toku eksploatacji instalacji odsiarczającej m.in. stwierdzono, że w celu utrzymania bezpiecznego dla urządzeń energetycznych stężenia siarkowodoru w oczyszczonym biogazie na poziomie 50 ppm,



Fot. 1. Kolumna odsiarczająca 13.B wypełniona masą Sulphurex N (fot. A. Żarczyński)



Fot. 2. Masa odsiarczająca Sulphurex N (fot. A. Żarczyński)



raz w tygodniu powinno być dosypywane do odsiarczalnika około 200 kg nowego sorbentu oraz usuwane tyle samo zużytego [4, 20, 21]. W ostatnich latach z biogazu są także usuwane lotne metylosiloksany, do czego niewystarczająco okazała się masa odsiarczająca Sulphurex N. Proces eliminacji metylosiloksanów realizowany jest z udziałem węgla aktywnego, który także obniża zawartość siarkowodoru w biogazie. Jednak sorbent ten z czasem traci właściwości sorpcyjne i wówczas musi być wymieniony na świeży.

### Literatura

[1] Mousa H., Al-Muhtaseb A., Abu Qdais H., Abd Alaa I.R., 2015, Experimental investigation of biogas production from wastewater sludge, *Austin Chemical Engineering*, 2(1), 1014-1019.

[2] Wilk J., 2011, Wykorzystanie osadów ściekowych do produkcji biogazu, *Aura*, 5, 18-20.

[3] Prusek A., Tytko R., 2018, Biogaz z oczyszczalni ścieków, *Aura*, 7, 16-17.

[4] Klemba K., Żarczyński A., Rajnert G., 2017, Analiza procesu odsiarczania biogazu w GOŚ ŁAM za pomocą masy Sulphurex N, *Aura*, nr 11, 3-6.

[5] Umiejewska K., Białach A., Rajnert G., 2015, Gospodarka Osadowa Grupowej Oczyszczalni Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej. Cz. I. Charakterystyka układu technologicznego oraz ilości powstających osadów, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 11, 411-416.

[6] Ciołkowska E., 2019, Analiza przyczyn i skali występowania siarkowodoru w oczyszczonym biogazie otrzymywanym w GOŚ ŁAM, praca inżynierska, IChOiE PŁ.

[7] Grad P., 2020, Analiza skuteczności odsiarczania biogazu w instalacji pracującej w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi, praca inżynierska, IChOiE PŁ.

[8]. Kociołek-Balawejder E., Wilk Ł., 2011, Przegląd metod usuwania siarkowodoru z biogazu, *Przemysł Chemiczny*, 90(3), 389-397.

[9] Klemba K., 2015, Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi oraz działania prewencyjne, *Eliksir*, 2, 22-27.

[10] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Wolf W., 2014, Practical methods of cleaning biogas from hydrogen sulphide. Part 1.

Application of solid sorbents, *Acta Innovations*, 12, 24-35, [http://www.proakademia.eu/gfx/baza\\_wiedzy/255/nr\\_12\\_24-34\\_2\\_2.pdf](http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/255/nr_12_24-34_2_2.pdf), 22.12.2020.

[11] Kwaśny J., Balcerzak W., 2016, Sorbents Used for Biogas Desulfurization in the Adsorption Process, *Polish of Journal Environmental Studies*, 25(1), 37-43.

[12] Aleszczyk Ł., 2015, Adsorpcyjne metody usuwania siarkowodoru z biogazu, *Przemysł Chemiczny* 12, 2199-2202.

[13] Okoro O.V., Sun Z., 2019, Desulphurisation of Biogas: A Systematic Qualitative and Economic-Based Quantitative Review of Alternative Strategies. *ChemEngineering*, 3(3), 1-29.

[14] Schweigkofler M., Niessner R., 2001, Removal of siloxanes in biogases, *Journal of Hazardous Materials*, 83(3), 183-196.

[15] Gaj K., Ciołek J., Pakuluk A., Steininger M., 2014, Siloksany w biogazie – geneza, zagrożenia, problemy analityczne, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 10, 394-397.

[16] Mrosso R., Machunda R., Pogrebnaya T., 2020, Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas Using a Red Rock, *Hindawi Journal of Energy*, Article ID 2309378, 1-10.

[17] Bobowiec A., Tabak M., 2018, The effect of waste sulfur obtained during biogas desulfurization on the availability of selected trace elements in soil, *Geology, Geophysics & Environment*, 44(4), 345-355.

[18] Szymczak M., Płacheta K., Żarczyński A., Zaborowski M., Sorbenty do odsiarczania biogazu na podstawie związków żelaza. Cz. 2. Granulaty i masy odsiarczające, *Aura*, 11, 14-17, 2019.

[19] Dane eksploatacyjno-technologiczne GOŚ ŁAM – rok 2019, [http://www.gos.lodz.pl/wp-content/uploads/2020/02/Dane\\_GOS\\_LAM\\_2019.pdf](http://www.gos.lodz.pl/wp-content/uploads/2020/02/Dane_GOS_LAM_2019.pdf), 30.12.2020.

[20] Rajnert G., 2013, Opis techniczno-technologiczny Grupowej Oczyszczalni Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej, Grupowa Oczyszczalnia Ścieków w Łodzi Sp. z o.o., Łódź.

[21] Piński J., Instrukcja obsługi i eksploatacji stacji odsiarczania biogazu, Grupowa Oczyszczalnia Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej, Łódź.

[22] Karta charakterystyki produktu Sulphurex N (tritenek diżelaza), nr CAS 1309-37-1, CS Additive GmbH, Werk Herten, Niemcy 2014.

[23] Dane eksploatacyjno-technologiczne GOŚ ŁAM za zgodą Zarządu GOŚ w Łodzi. ●

### Andrzej Żarczyński, Anita Radzikowska\*

e-mail: [andrzej.zarczynski@p.lodz.pl](mailto:andrzej.zarczynski@p.lodz.pl); [anita.radzikowska2@edu.uni.lodz.pl](mailto:anita.radzikowska2@edu.uni.lodz.pl)

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

\* *Instytut Ekologii i Ochrony Środowiska, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Łódzki*

## Wiosenne wypalanie traw – karalne, szkodliwe dla środowiska, ale wciąż powszechne

### Wprowadzenie

Gdy zima ustąpi przedwiośniu, stopnieją śniegi, a coraz cieplejsze promienie słońca i wiatr wysuszają powierzchnię

gleby pokrytą warstwą zeszłorocznych traw, liści i chwastów, można zobaczyć kłęby dymu unoszące się nad polami, pastwiskami, nieużytkami, rowami, wzdłuż linii kolejowych i dróg.