

# Jakość biogazu rolniczego w Polsce na tle doniesień literaturowych

## The quality of agricultural biogas in Poland against the background of literature reports

Jadwiga Holewa-Rataj, Ewa Kukulska-Zajęc

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule przedstawiono wyniki badań jakości biogazu rolniczego produkowanego w Polsce. Uzyskane wyniki odniesiono do dostępnych danych publikowanych w tym zakresie w literaturze, zarówno krajowej, jak i światowej. Próbki oczyszczonego biogazu rolniczego pobrano do odpowiednich pojemników w 11 wybranych do badań biogazowniach, zachowując ich reprezentatywność w stosunku do wszystkich biogazowni rolniczych w Polsce. Wytypowane do badań biogazownie rolnicze stanowiły obiekty o zróżnicowanej wielkości, charakterystyce stosowanych substratów oraz różnym zakresie parametrów podlegających uzdatnieniu. W biogazowniach tych prowadzono głównie procesy osuszania i odsiarczania produkowanego biogazu rolniczego, a w przypadku jednej z biogazowni usuwane były również siloksany. Oznaczenie zawartości tlenu węgla(II), amoniaku oraz parametrów związanych z wilgotnością biogazu przeprowadzono na miejscu ze względu na możliwe zmiany składu gazu, wynikające z jego transportu. Pozostałe parametry jakościowe biogazu wyznaczono w laboratorium. W badanych próbkach biogazu rolniczego oznaczono zawartość takich substancji jak: wodór, azot, tlen, tlenek węgla(IV), metan, węglowodory C2–C5, siarkowodór, tiole (merkaptany), siloksany, alkohole (takie jak metanol, etanol oraz i-propanol), wybrane węglowodory jedno- oraz wielopierścieniowe, a także organiczne i nieorganiczne chlorki i fluorki. Badania zostały przeprowadzone głównie z wykorzystaniem metody chromatografii gazowej. Jedynie w przypadku oznaczania zawartości organicznych i nieorganicznych chlorków i fluorków wykorzystano metodę chromatografii jonowej, a w przypadku oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zastosowano metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Uzyskane wyniki badań wykazały, że zmienność składu biogazu rolniczego produkowanego w Polsce jest znacznie mniejsza niż opisywana w literaturze (zarówno krajowej, jak i światowej), co przyczynia się do stabilności jego parametrów energetycznych. Należy dodać, że oznaczona podczas badań zawartość zanieczyszczeń mogących występować w biogazach rolniczych była również znacznie niższa, niż podaje literatura.

**Słowa kluczowe:** biogaz, jakość biogazu rolniczego.

**ABSTRACT:** The article presents the results of research on the quality of agricultural biogas produced in Poland. The obtained results were compared to the available data published in this field in both domestic and world literature. Samples of purified agricultural biogas were collected in appropriate containers in 11 biogas plants selected for the research, maintaining their representativeness in relation to all agricultural biogas plants in Poland. The agricultural biogas plants selected for the research were objects of various sizes, characteristics of the substrates used and range of parameters to be treated. In these biogas plants, mainly the processes of drying and desulphurizing of the produced agricultural biogas were carried out, in the case of one of the biogas plants, siloxanes were also removed. The determination of the content of carbon monoxide(II), ammonia and the parameters related to biogas humidity was carried out on site due to possible changes in the gas composition resulting from its transport. The remaining quality parameters of biogas were determined in the laboratory. The contents of such substances as: hydrogen, nitrogen, oxygen, carbon monoxide(IV), methane, C2-C5 hydrocarbons, hydrogen sulfide, thiols (mercaptans), siloxanes, alcohols (such as methanol, ethanol and i-propanol), selected monocyclic and polycyclic hydrocarbons were determined in the tested samples of agricultural biogas, as well as organic and inorganic chlorides and fluorides. The research was mainly carried out using the gas chromatography method. Only in the case of determining the content of organic and inorganic chlorides and fluorides the ion chromatography method was used, and in the case of determination of polycyclic aromatic hydrocarbons the method of high-performance liquid chromatography was used. The obtained research results showed that the variability of the composition of agricultural biogas produced in Poland is much lower than that described in the literature (both domestic and global), which contributes to the stability of its energy parameters. It should be added that the content of pollutants that may be present in agricultural biogas determined during the research was also much lower than that provided in the literature data published in this field.

**Key words:** biogas, quality of agricultural biogas.

---

Autor do korespondencji: J. Holewa-Rataj, e-mail: [jadwiga.holewa@inig.pl](mailto:jadwiga.holewa@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 10.11.2022 r. Zatwierdzono do druku: 25.11.2022 r.

## Wstęp

Wbrew powszechnemu przekonaniu biogaz jest gazem o złożonej matrycy i może w swoim składzie zawierać nawet ponad 400 różnych związków organicznych i nieorganicznych – od prostych w budowie węglowodorów po skomplikowane pochodne terpenów (Piechota, 2017). Niemniej jednak przyjmuje się, że podstawowymi składnikami biogazu są metan i tlenek węgla(IV) (Habagil et al., 2020), co znalazło swoje odzwierciedlenie w definicji biogazu zawartej w normie PN-EN 16723-1:2016-12, w której biogaz definiowany jest jako gaz zawierający głównie metan i tlenek węgla(IV), otrzymany z beztlenowej fermentacji biomasy. Autorzy publikacji dotyczących biogazu rolniczego zwracają dużą uwagę na fakt, że skład biogazu zależy w głównej mierze od rodzaju substratu poddawanego fermentacji, a także od warunków prowadzenia tego procesu, w tym wilgotności i pH fermentowanej biomasy oraz temperatury prowadzenia procesu (Rutkowski, 2011; Dębowski et al., 2018; Załuska et al., 2018). Należy jednak zaznaczyć, że konkretne możliwości wykorzystania biogazu rolniczego zależą w dużej mierze od jego składu, w tym zarówno od zawartości zanieczyszczeń śladowych, jak i od wartości parametrów fizykochemicznych charakteryzujących to paliwo.

## Obiekty do badań i metodyka badawcza

W roku 2021 w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym zrealizowano pracę, której celem było określenie charakterystyki jakościowej biogazu rolniczego produkowanego w Polsce. Przeprowadzone badania pozwoliły na aktualizację i poszerzenie dotychczasowych doświadczeń INiG – PIB w zakresie możliwości zwiększenia wykorzystania potencjału biogazu w Polsce (Szłek i Król, 2013; Holewa et al., 2014). Na podstawie informacji zebranych z 45 biogazowni rolniczych, co stanowiło wówczas 39,8% biogazowni rolniczych zarejestrowanych w Polsce, do przeprowadzenia badań wytypowano 11 obiektów o różnicowanej wielkości, charakterystyce stosowanych substratów oraz różnym zakresie parametrów podlegających uzdatnieniu (tabela 1).

Badania przeprowadzono dla 11 próbek biogazu oczyszczonego pobranego w poszczególnych biogazowniach. W każdej z analizowanych próbek oznaczono zawartość następujących związków:

- wodoru, azotu, tlenu, dwutlenku węgla, metanu, węglowodorów C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> z podziałem na izomery – metodą chromatografii gazowej GC/TCD/TCD/FID;
- siarkowodoru, tioli: metylowego, etylowego, propylowego, butylowego, tlenosiarczku węgla, disiarczku węgla, siarczku dimetylu, disiarczku dimetylu, siarczku

metylowo-etylowego, siarczku dietylu, disiarczku dietylu i siarczku dipropylu – metodą chromatografii gazowej GC/PFPD;

- siloksanów (L2, L3, L4, D3, D4, D5) – metodą chromatografii gazowej GC/FID, z zatężaniem próbki z zastosowaniem sorbentu ciekłego;
- metanolu, etanolu, i-propanolu – metodą chromatografii gazowej GC/FID, z zatężaniem próbki z zastosowaniem sorbentu ciekłego;
- benzenu, toluenu, etylobenzenu, sumy ksylenów – metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas GC-MS, z zatężaniem próbki na węglu aktywnym;
- naftalenu, 1-metylnaftalenu, 2-metylnaftalenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, acenaftenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu – metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC-FLD, z zatężaniem próbki na żelu XAD;
- chlorków i fluorków nieorganicznych – metodą chromatografii jonowej IC, z zatężaniem próbki z zastosowaniem sorbentu ciekłego;
- chlorków i fluorków organicznych – metodą spaleniową z detekcją metodą chromatografii jonowej IC, z zatężaniem próbki z zastosowaniem sorbentu ciekłego.

Bezpośrednio w każdej z biogazowni dokonano także pomiarów:

- zawartości tlenu węgla i amoniaku – przenośnym analizatorem GA 5000;
- punktu rosy wody – metodą z czujnikiem pojemnościowym;
- temperatury i wilgotności względnej biogazu – termohigrometrem.

## Omówienie wyników badań

Głównymi składnikami biogazów, w tym biogazów rolniczych, są metan i tlenek węgla(IV). Z danych literaturowych wynika, że najniższa zawartość metanu w biogazie rolniczym wynosi 35% (Butlewski, 2016), najwyższa zaś 85% (Klemba, 2015; Janas i Zawadzka, 2018; Cebula i Janusz-Cygan, 2020). Natomiast podawany w literaturze przedział zawartości dwutlenku węgla w biogazie rolniczym wynosi od 14% do 60% (Klemba, 2015; Janas i Zawadzka, 2018; Pietrzyk i Klepacz-Smółka, 2018; Cebula i Janusz-Cygan, 2020). Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że biogaz rolniczy produkowany w Polsce charakteryzuje się znacznie mniejszą zmiennością, niż wskazują dane literaturowe, gdyż zawartość metanu w badanych próbkach mieściła się w przedziale od 52,0% do 68,1%, natomiast zawartość dwutlenku węgla w przedziale od 31,7% do 45,1%. Podobnie przedstawia

**Tabela 1.** Biogazownie rolnicze wybrane do testów

**Table 1.** Agricultural biogas plants selected for tests

Symbol	Roczna produkcja biogazu [mln m <sup>3</sup> ]	Stosowane substraty	Stosowane metody oczyszczania
BR01	3,500	kiszonka z kukurydzy, gnojowica, obornik, treści przewodu pokarmowego	osuszanie, odsiarczenie, odpylanie
BR03	6,881	odpady z produkcji owocowo-warzywnej	osuszanie, odsiarczenie, odpylanie
BR05	2,173	kiszonki, warzywa, obornik, wywary, serwatka itp.	osuszanie, odsiarczenie, odpylanie
BR12	2,000	osady, wywar, wylłoki	odsiarczenie
BR14	2,900	wywar gorzelniany	osuszanie, odsiarczenie
BR16	8,000	gnojowica, korzonki buraczane, kiszonka z kukurydzy	osuszanie, odsiarczenie
BR18	3,700	kiszonka z kukurydzy, wylłoki jabłkowe, obornik, odpady poubojowe	osuszanie, odsiarczenie, odpylanie
BR21	6,200	wywar gorzelniany, odpady, wysłodki, gnojowica	osuszanie, odsiarczenie, usuwanie siloksanów
BR22	9,354	wylłoki jabłkowe, kiszonka z kukurydzy, warzywa, wywar gorzelniany	osuszanie, odsiarczenie
BR27	9,200	gnojowica świńska, kiszonka z kukurydzy, słoma	osuszanie, odsiarczenie
BR45	4,380	gnojowica świńska, olej rzepakowy rafinowany, stały i płynny osad z zakładowych oczyszczalni ścieków, obornik kurzy, pulpa ziemniaczana, wysłodki buraczane, serwatka odpadowa	osuszanie, odsiarczenie

się sytuacja w przypadku zawartości tlenu i azotu, których podawana w literaturze zawartość zmienia się w zakresach odpowiednio od 1% do 2% dla tlenu i od 0% do 10% dla azotu (Gołaszewski, 2011; Gerlach et al., 2013; Kuziemska et al., 2014; Klemba, 2015). Przeprowadzone badania wykazały z kolei, że zawartość tlenu zmieniała się w zakresie od 0,02% do 1,5%, a zawartość azotu w zakresie od 0,2% do 6,7%. W badanych biogazach rolniczych wykryto jedynie śladowe ilości tlenku węgla (<5 ppm) oraz nie stwierdzono zawartości wodoru w ilości powyżej 50 ppm. Są to więc ilości znacznie mniejsze, niż podaje literatura, zgodnie z którą mogą one dochodzić do 5% w przypadku wodoru oraz 3% w przypadku tlenku węgla (Butlewski, 2016; Piwowar et al., 2016).

Wśród głównych zanieczyszczeń biogazu rolniczego, które mogą w znacznym stopniu utrudniać jego wykorzystanie, należy wymienić związki siarki, amoniak oraz wodę. Z danych literaturowych wynika, że wśród związków siarki występujących w biogazach rolniczych główne zanieczyszczenie stanowi siarkowodór, którego zawartość może dochodzić do 5,5% (około 83,5 g/m<sup>3</sup>) (Janas i Zawadzka, 2018). Jednak jak pokazały przeprowadzone analizy, stwierdzane w badanych biogazach zawartości siarkowodoru nie przekraczały 335 mg/m<sup>3</sup> (tabela 2).

Obok siarkowodoru w biogazie rolniczym mogą występować również inne związki siarki, jednak w znacznie mniejszych ilościach. W przypadku większości związków siarki

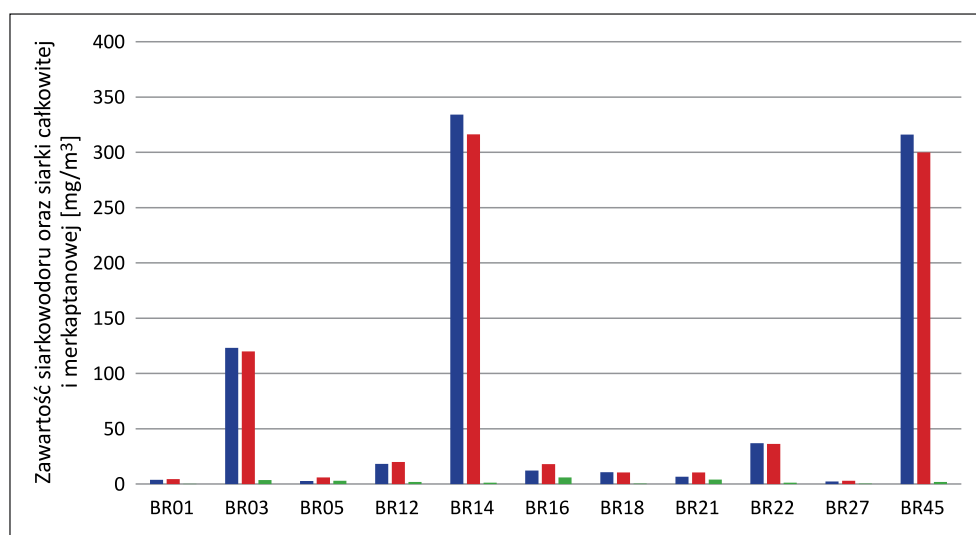
**Tabela 2.** Zawartość związków siarki w biogazie rolniczym

**Table 2.** The content of sulfur compounds in agricultural biogas

Składnik	Maksymalna zawartość wg danych literaturowych [mg/m <sup>3</sup> ]	Maksymalna zawartość na podstawie wyników badań [mg/m <sup>3</sup> ]
Siarkowodór	83 500,0 (Janas i Zawadzka, 2018)	334,20
Siarczek karbonylu	21,5 (Scholz i Ellner, 2011)	0,44
Disiarczek węgla	13,6 (Scholz i Ellner, 2011)	0,43
Merkaptan metylowy	39,0 (California Energy Commission, 2020)	2,13
Merkaptan etylowy	3,2 (Andersson et al., 2004)	0,38
Merkaptan propylowy	0,2 (Andersson et al., 2004)	7,94
Merkaptan butylowy	8,2 (California Energy Commission, 2020)	10,64
Siarczek dimetylu	30,4 (Scholz i Ellner, 2011)	1,43
Siarczek dietylu	2,3 (Andersson et al., 2004)	<0,30
Disiarczek dimetylu	4,3 (Andersson et al., 2004)	<0,30

dane literaturowe wskazują na możliwą kilkudziesięciokrotnie większą zawartość danego związku, niż to wynika z przeprowadzonych badań. Wyjątek stanowią merkaptan propylowy i butylowy, dla których podane wartości literaturowe są niższe – odpowiednio 40-krotnie dla merkaptanu propylowego oraz 1,3-krotnie dla merkaptanu butylowego. Zawartość siarkowodoru, a także siarki całkowitej i merkaptanowej w badanych biogazach była znacznie niższa, niż wskazują dane literaturowe, niemniej jednak zróżnicowanie zawartości tych składników w badanej populacji biogazów było duże. Wyraźnie widać, że 3 biogazownie oznaczone symbolami BR14, BR45 oraz BR03 charakteryzowały się zawartością siarkowodoru przekraczającą  $100 \text{ mg/m}^3$  (rysunek 1). Jednak biorąc pod uwagę duże zróżnicowanie surowców stosowanych do produkcji biogazu w tych 3 biogazowniach, trudno jest powiązać wysokie zawartości siarkowodoru z rodzajem stosowanych substratów.

to, że ponad połowa badanych biogazów nie zawierała amoniaku w ilości przekraczającej dolną granicę wykrywalności metody, tj.  $0,8 \text{ mg/m}^3$ . Świadczy to o tym, że amoniak jest usuwany z biogazu, np. podczas jego osuszania, i brak specjalnych instalacji usuwania amoniaku nie musi negatywnie wpływać na jakość biogazu. Ostatnim z podstawowych zanieczyszczeń biogazu jest woda. Wilgotność względna biogazu rolniczego mieści się w przedziale 90–100%, przy temperaturze gazu około  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  (Zamorska-Wojdyła et al., 2012; Rejman-Burzyńska et al., 2013; Sherman, 2016; Laizāns i Vardanjan, 2017; Maurer i Müller, 2019). Wysoka wilgotność względna biogazu rolniczego wynika z procesu technologicznego jego otrzymywania i przekłada się na wysoką zawartość wody w biogazie rolniczym, która według danych literaturowych może wynosić od  $40,2 \text{ g/m}^3$  do  $80,4 \text{ g/m}^3$  (Mezmur i Bogale, 2019). Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość pary wodnej



**Rysunek 1.** Zawartość siarkowodoru oraz siarki całkowitej i merkaptanowej w analizowanych biogazach (● – siarkowódor, ● – siarka całkowita, ● – siarka merkaptanowa)

**Figure 1.** The content of hydrogen sulfide, total and mercaptan sulfur in the analyzed biogas (● – hydrogen sulfide, ● – total sulfur, ● – mercaptan sulfur)

Istotnym zanieczyszczeniem występującym w biogazach rolniczych jest amoniak, którego obecność wpływa na uciążliwość zapachową biogazów. Ze względu na to, że amoniak stanowi inhibitor procesu fermentacji metanowej, jego zawartość w biogazie nie zmienia się w tak szerokich granicach jak zawartość siarkowodoru i nie przekracza 1% ( $7,5 \text{ g/m}^3$ ) (Butlewski, 2016; Janas i Zawadzka, 2018; Mwacharo et al., 2020), przy czym właściwy proces oczyszczania biogazu pozwala usunąć w całości zawarty w nim amoniak (Rejman-Burzyńska et al., 2013). Ze względu na fakt, że badania obejmowały oczyszczony biogaz rolniczy, uzyskane zawartości amoniaku były znacznie niższe i nie przekraczały  $68,4 \text{ mg/m}^3$ . Istotną informacją uzyskaną z badania zawartości amoniaku w biogazach rolniczych produkowanych w Polsce jest również

w badanych biogazach rolniczych mieściła się w zakresie od  $5,6 \text{ g/m}^3$  do  $14,2 \text{ g/m}^3$ , przy czym są to dane w większości dla osuszonych biogazów. Jedynie biogazownia oznaczona symbolem BR12 nie prowadzi procesu osuszania uzyskanego biogazu, niemniej jednak biogaz pochodzący z tej biogazowni charakteryzował się zawartością wody wynoszącą  $7,4 \text{ g/m}^3$ .

Typowym zanieczyszczeniem, jakie może występować w biogazach różnego pochodzenia, są także siloksany, czyli organiczne związki krzemu. Niereaktywne i niekorozyjne siloksany w wyniku spalania przekształcają się w krystaliczną krzemionkę i krzemiany, które mają właściwości ścierające i mogą dodatkowo tworzyć trudne do usunięcia depozyty na elementach układu spalającego biogaz zawierający siloksany (Stanuch i Biegańska, 2014; Shen et al., 2018; Foppiano et al.,



2020; Gaj, 2020; Konkol et al., 2020; Nyamukamba et al., 2020). Źródłem siloksanów w biogazie są składniki środków do pielęgnacji włosów, szampony, mydła oraz odpady medyczne (Gaj et al., 2014; Gaj, 2020; Nyamukamba et al., 2020). Z tego też względu siloksany nie powinny stanowić przeszkody w wykorzystaniu biogazu rolniczego (Kaufman et al., 2020). Szacuje się, że zawartość siloksanów w biogazie składowiskowym oraz biogazie pochodzącym z oczyszczalni ścieków może być 2- a nawet 3-krotnie większa niż w biogazie rolniczym (Gao et al., 2017).

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że w oczyszczonych biogazach rolniczych obecne są takie siloksany jak heksametylodisiloksan (L2), oktametylotrisiloksan (L3), dekametylotetrasiloksan (L4), heksametylocyklotrisiloksan (D3), oktametylocyklotetrasiloksan (D4) i dekametylocyklopentasiloksan (D5). Zawartości poszczególnych siloksanów w badanych biogazach były jednak znikome, co przekłada się na niewielką sumaryczną zawartość siloksanów oraz krzemu, które mieściły się odpowiednio w przedziale od 0,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  do 7,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  oraz od 0,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  do 2,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Można więc stwierdzić, że zawartość krzemu pochodzącego z siloksanów w badanych biogazach jest średnio 200-krotnie niższa niż zalecana dla biometanu zatłaczanego do sieci.

Kolejną grupą zanieczyszczeń, jakie mogą występować w biogazach różnego pochodzenia, są organiczne i nieorganiczne związki chloru i fluoru. Chlorowcopochodne węglowodory są szeroko stosowane jako rozpuszczalniki, środki chłodnicze i spieniające oraz propelenty, stąd też obecność związków chlorowcopochodnych węglowodorów stwierdzana jest głównie w gazie składowiskowym. Organiczne związki chloru i fluoru rzadko występują w biogazach powstających w oczyszczalniach ścieków lub biogazach rolniczych (Bashar, 2018). Przeprowadzone badania oczyszczonych biogazów rolniczych wykazały, że:

- w żadnym z badanych biogazów nie stwierdzono obecności fluoru nieorganicznego;
- tylko w jednym z badanych biogazów (biogaz oczyszczony BR45) stwierdzono obecność chloru nieorganicznego – w ilości 0,7  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;
- w dwóch biogazach występowały organiczne związki fluoru – w ilości 0,3  $\text{mg}/\text{m}^3$  oraz 14  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;
- najczęściej w biogazach rolniczych występowały organiczne związki chloru, które stwierdzono w 5 badanych biogazach, w ilości od 2  $\text{mg}/\text{m}^3$  do 6,3  $\text{mg}/\text{m}^3$ , przy czym najwyższa wartość dotyczyła biogazu surowego.

Przedstawione wyniki przekładały się na zawartość fluoru całkowitego w ilości nieprzekraczającej 14  $\text{mg}/\text{m}^3$ , przy zalecanej dla biometanu zawartości wynoszącej maksymalnie 10  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Natomiast zawartość chloru całkowitego w badanych biogazach nie przekraczała 14  $\text{mg}/\text{m}^3$ , przy zalecanej

dla biometanu zawartości wynoszącej maksymalnie 1  $\text{mg}/\text{m}^3$  (ST-IGG-3501:2019). Należy podkreślić, że przedstawione wymagania dotyczą biometanu, a nie biogazu.

Kolejną istotną grupą związków, jakie mogą występować w biogazach, są jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne (BTEX) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Obie te grupy zanieczyszczeń znajdują się głównie w biogazie składowiskowym. Pojedyncze doniesienia literaturowe wskazują na śladową obecność węglowodorów aromatycznych również w biogazie rolniczym, przy czym przedstawiane w tym zakresie dane są bardzo zróżnicowane. W publikacjach Yentekakisa i Gouli (2017) oraz Kwaśny et al. (2016) można znaleźć informacje o tym, że w biogazie rolniczym nie stwierdzono obecności węglowodorów aromatycznych. Podawana natomiast przez Hilaire et al. (2017) sumaryczna zawartość BTEX w biogazie rolniczym mieści się w przedziale 0–300  $\text{mg}/\text{m}^3$ . We wszystkich badanych oczyszczonych biogazach rolniczych występowały jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, wśród których dominował toluen, z zawartością mieszczącą się w zakresie od 0,147  $\text{mg}/\text{m}^3$  do 19,936  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Zawartości pozostałych węglowodorów aromatycznych z grupy BTEX były znacznie niższe:

- 0,008–2,924  $\text{mg}/\text{m}^3$  – sumaryczna zawartość ksylenów;
- 0,024–0,744  $\text{mg}/\text{m}^3$  – etylobenzen;
- 0,045–0,505  $\text{mg}/\text{m}^3$  – benzen.

Podczas oceny jakości oczyszczonego biogazu rolniczego w pobranych próbkach oznaczono również zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W żadnej z 11 badanych próbek nie stwierdzono obecności: fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)fluorantenu ani benzo(k)fluorantenu, acenaftenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(a)pirenu ani dibenzo(a,h)antracenu. W badanym biogazie rolniczym najbardziej rozpowszechnionymi węglowodorami należącymi do grupy WWA były naftalen i jego pochodne, których zawartości nie przekraczały:

- 0,733  $\text{mg}/\text{m}^3$  dla naftalenu;
- 0,462  $\text{mg}/\text{m}^3$  dla 1-metylnaftalenu;
- 0,809  $\text{mg}/\text{m}^3$  dla 2-metylnaftalenu.

Dane literaturowe wskazują również na występowanie w biogazach rolniczych alkoholi, głównie alkoholu etylowego na poziomie nieprzekraczającym 2 ppm (Paparello et al., 2016; Zhang et al., 2019). Badania przeprowadzone przez INiG – PIB w zakresie pomiarów zawartości alkoholi w oczyszczonych biogazach rolniczych potwierdziły, że etanol jest głównym zanieczyszczeniem należącym do tej grupy związków. Jego obecność stwierdzono we wszystkich badanych próbkach, a oznaczone stężenie mieściło się w przedziale od 0,66  $\text{mg}/\text{m}^3$  do 8,20  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Również metanol obecny był we wszystkich 11 analizowanych próbkach biogazów, jednak w znacznie mniejszej ilości, wynoszącej od 0,84  $\text{mg}/\text{m}^3$  do 2,79  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

W 9 z 11 badanych próbek stwierdzono również obecność i-propanolu – w ilości od 0,26 mg/m<sup>3</sup> do 4,77 mg/m<sup>3</sup>.

### Podsumowanie

Przeprowadzone w INiG – PIB badania próbek biogazów rolniczych pokazały, że gazy te charakteryzują się dużo mniejszym zróżnicowaniem składu, niż wynikałoby to z przeprowadzonego przeglądu literaturowego. Niewielka zmienność zawartości dwóch podstawowych składników biogazu, jakimi są metan oraz tlenek węgla(IV), przekłada się na dużą stabilność parametrów energetycznych tego paliwa. Względne odchylenie standardowe dla liczby Wobbego badanych gazów wynosi 10,1%, a dla ciepła spalania 8,0%. Oznaczona podczas badań zawartość zanieczyszczeń mogących występować w biogazach rolniczych była również znacznie niższa, niż podaje literatura. Taka sytuacja jest szczególnie widoczna w przypadku zawartości siarkowodoru oraz pary wodnej w biogazie rolniczym.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Charakterystyka jakościowa biogazu rolniczego wraz z określeniem jego wpływu na środowisko*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0038/GE/2021, nr archiwalny: DK-4100-0026/2021.

### Literatura

- Andersson F.A.T, Karlsson A., Svensson B.H., Ejlertsson J., 2004. Occurrence and Abatement of Volatile Sulfur Compounds during Biogas Production. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(7): 855–861. DOI: 10.1080/10473289.2004.10470953.
- Bashar M.A., 2018. Biogas Quality Improvement Using Water Wash and Phosphorus Recovery as Struvite in Jones Island WWTP. *Theses and Dissertations*, 1746. <<https://dc.uwm.edu/cgi/view-content.cgi?article=2751&context=etd>> (dostęp: 3.03.2021).
- Butlewski K., 2016. Metody uzdatniania biogazu z uwzględnieniem możliwości integracji termicznej z procesem fermentacji biomasy. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 24(2): 67–83.
- California Energy Commission, 2020. Evaluation and Identification of Constituents in Pipeline Natural Gas, Biogas, and Biomethane in California: Wastewater Treatment, Green Waste, and Landfills. <<https://ww2.energy.ca.gov/2020publications/CEC-500-2020-031/CEC-500-2020-031.pdf>> (dostęp: 8.03.2021).
- Cebula J., Janusz-Cygan A., 2020. Produkcja i uzdatnianie biogazu w Polsce to konieczność czy szansa? *Przegląd Techniczny: Gazeta Inżynierska*, 7–8: 27–31.
- Dębowski M., Zieliński M., Kisielewska M., Dudek M., Romanowska-Duda Z., 2018. Skuteczność wytwarzania biogazu w procesie współfermentacji metanowej biomasy mikroglonów i kiszonki kukurydzy. *Ochrona Środowiska*, 40(3): 15–20.
- Foppiano D., Tarik M., Schneebeli J., Calbry-Muzyka A., Biollaz S., Ludwig Ch., 2020. Siloxane compounds in biogas from manure and mixed organic waste: Method development and speciation analysis with GC-ICP-MS. *Talanta*, 208: 120398. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120398.
- Gaj K., 2020. Adsorptive Biogas Purification from Siloxanes – A Critical Review. *Energies*, 13(10): 2605. DOI: 10.3390/en13102605.
- Gaj K., Ciołek J., Pakuluk A., Steininger M., 2014. Siloksany w biogazie – geneza, zagrożenia, problemy analityczne. *Gaz, Woda; Technika Sanitarna*, 10: 394–397.
- Gao R., Cheng S.K., Li Z.F., 2017. Research progress of siloxane removal from biogas. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 10(1): 30–39. DOI: 10.3965/j.ijabe.20171001.3043.
- Gerlach F., Grieb B., Zerger U., 2013. Sustainable biogas production, a handbook for organic farmers. <[https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee/projects/files/projects/documents/sustaining\\_handbook\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee/projects/files/projects/documents/sustaining_handbook_en.pdf)> (dostęp: 5.02.2021).
- Golaszewski J., 2011. Wykorzystanie substratów pochodzenia rolniczego w biogazowniach w Polsce. *Postępy Nauk Rolniczych*, 2: 69–94. <<https://journals.pan.pl/Content/93030/mainfile.pdf?handler=pdf>> (dostęp: 05.02.2021).
- Habagil M., Keucken A., Sárvári Horváth I., 2020. Biogas Production from Food Residues – The Role of Trace Metals and Co-Digestion with Primary Sludge. *Environments*, 7(6): 42. DOI: 10.3390/environments7060042.
- Hilaire F., Basset E., Bayard R., Gallardo M., Thiebaut M., Vial J., 2017. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for biogas and biomethane analysis. *Journal of Chromatography A*, 1524: 222–232. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.09.071.
- Holewa J., Szłęk M., Król A., 2014. Oznaczanie halogenów w biogazie. *Przemysł Chemiczny*, 93(10): 1717–1719.
- Janas M., Zawadzka A., 2018. Assessment of environmental impact of agricultural biogas plants. *Acta Innovations*, 27: 24–30. DOI: 10.32933/ActaInnovations.27.3.
- Kaufman J., Roach A., Moreland J., Parcell J., 2020. Biogas Digestion: Economic and Asset Assessment for Missouri. Report to: Missouri Agricultural and Small Business Development Authority Missouri Value added Grant Program. <<https://extension.missouri.edu/media/wysiwyg/Extensiondata/Pro/AgBusinessPolicyExtension/Docs/MO-Biogas-Report.pdf>> (dostęp: 1.03.2021).
- Klemba K., 2015. Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi oraz działania prewencyjne. *Eliksir*, 2: 22–27.
- Konkol I., Cebula J., Bohdziewicz J., Piotrowski K., Sakiewicz P., Piechaczek-Wereszczyńska M., Cenian A., 2020. Mineral deposit formation in gas engines during combustion of biogas from landfills and municipal WWTP. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 27(3): 347–356. DOI: 10.2478/eces-2020-0022.
- Kuziemska B., Trębicka J., Wieremiej W., Klej P., Pieniak-Lendzion K., 2014. Korzyści i zagrożenia w procesie produkcji biogazu. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach, Seria: Administracja i Zarządzanie*. 103: 99–113.
- Kwaśny J., Balcerzak W., Rezka P., 2016. Biogaz i charakterystyka wybranych metod jego odsiarczania. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 63(2/I/16): 129–141. DOI: 10.7862/rb.2016.116.
- Laizāns A., Vardanjan R., 2017. Mathematical Modelling of Biogas Dehumidification by Using of Counter Flow Heat Exchanger. *Journal of Clean Energy Technologies*, 5(2). DOI: 10.18178/JOCET.2017.5.2.364.
- Maurer C., Müller J., 2019. Drying Characteristics of Biogas Digestate in a Hybrid Waste-Heat/Solar Dryer. *Energies*, 12(7): 1294. DOI: 10.3390/en12071294.
- Mezmur Y., Bogale W., 2019. Simulation and experimental analysis of biogas upgrading. *AIMS Energy*, 7. DOI: 10.3934/energy.2019.3.371.
- Mwacharo F., Bhandari S., Othman A., Rautio A.R., 2020. Biogas drying and purification methods. *Centria University of Applied Sciences*: 1–53. <<https://www.theseus.fi/bitstream/>

- handle/10024/356234/978-952-7173-55\_8.pdf?sequence=2&isAllowed=y> (dostęp: 24.02.2021).
- Nyamukamba P., Mukumba P., Chikukwa E.S., Makaka G., 2020. Biogas Upgrading Approaches with Special Focus on Siloxane Removal – A Review. *Energies*, 13(22): 6088. DOI: 10.3390/en13226088.
- Papurello D., Tomasi L., Silvestri S., Belcari I., Santarelli M., Smeacetto F., Biasioli F., 2016. Biogas trace compound removal with ashes using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry as innovative detection tool. *Fuel Processing Technology*, 145: 62–75. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.01.028.
- Piechota G., 2017. Jakość biogazu a wymogi kogeneracji w instalacji CHP: świadomość surowca, analiza krzemo-organicznych zanieczyszczeń oraz sposoby ich usuwania. *Forum Eksploatatora*, 90(3): 56–59. <[http://gpchem.pl/wp-content/uploads/2017/05/FE-2017-3\\_o\\_GPChem.pdf](http://gpchem.pl/wp-content/uploads/2017/05/FE-2017-3_o_GPChem.pdf)> (dostęp: 24.02.2021).
- Pietrzyk D., Klepacz-Smółka A., 2018. The use of out-of-date frozen food as a substrate for biogas in anaerobic methane fermentation. *Acta Innovations*, 29: 67–75. DOI: 10.32933/ActaInnovations.29.7.
- Piwoń A., Dzikuć M., Adamczyk J., 2016. Agricultural biogas plants in Poland – selected technological, market and environmental aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58: 69–74. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.153.
- Rejman-Burzyńska A., Jędrzyk E., Gądek M., 2013. Concept of the plant for upgrading biogas to biomethane. *Przemysł Chemiczny*, 92(1): 68–72.
- Rutkowski K., 2011. Analiza wydajności oraz składu biogazu w biogazowni o mocy 1 MW. *Inżynieria Rolnicza*, 6: 173–178.
- Scholz V., Ellner J., 2011. Use of Biogas in Fuel Cells – Current R&D. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, Special Issue: 11–15. <[http://jsejournal.com/media/194/attachment/Use%20of%20biogas\\_Scholz\\_p.%2011-15.pdf](http://jsejournal.com/media/194/attachment/Use%20of%20biogas_Scholz_p.%2011-15.pdf)> (dostęp: 01.03.2021).
- Shen M., Zhang Y., Hu D., Fan J., Zeng G., 2018. A review on removal of siloxanes from biogas: with a special focus on volatile methylsiloxanes. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 30847–30862. DOI: 10.1007/s11356-018-3000-4.
- Sherman E., 2016. Quantitative Characterization of Biogas Quality – a Study of Biogas Quality at Stormossen Oy. *Degree Programme in Energy and Environmental Engineering*. <[https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/107935/Quantitative\\_Characterization\\_of\\_Biogas\\_Quality.pdf?isAllowed=y&sequence=1](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/107935/Quantitative_Characterization_of_Biogas_Quality.pdf?isAllowed=y&sequence=1)> (dostęp: 24.02.2021).
- Stanuch I., Biegańska J., 2014. Siloxane in the biogas. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 16(2): 1–8.
- Szłek M., Król A., 2013. Opracowanie metody analitycznej oznaczania siloksanów w biogazie. *Nafta-Gaz*, 11: 851–857.
- Yentekakis I.V., Goula G., 2017. Biogas Management: Advanced Utilization for Production of Renewable Energy and Added-value Chemicals. *Front. Environ. Sci.*, DOI: 10.3389/fenvs.2017.00007.
- Zaluska M., Piekutin J., Magrel L., 2018. Efektywność ekonomiczna i energetyczna funkcjonowania biogazowni w zależności od zastosowanego substratu. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 9(1): 51–56.
- Zamorska-Wojdyła D., Gaj K., Hołtra A., Sitarska M., 2012. Quality evaluation of biogas and selected methods of its analysis. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 19(1): 77–87. DOI: 10.2478/v10216-011-0008-9.
- Zhang Y., Zhu Z., Zheng Y., Chen Y., Yin F., Zhang W., Dong H., Xin H., 2019. Characterization of Volatile Organic Compound (VOC) Emissions from Swine Manure Biogas Digestate Storage. *Atmosphere*, 10(7): 411. DOI: 10.3390/atmos10070411.

### Akty prawne i normatywne

- PN-EN 16723-1:2016-12 Gaz ziemny i biometan używany w transporcie oraz biometan zatłaczany do sieci gazu ziemnego – Część 1: Wymagania dotyczące biometanu zatłaczanego do sieci gazu ziemnego.
- ST-IGG-3501:2019 Wymagania jakościowe i techniczne dla biometanu wprowadzanego do sieci dystrybucyjnej. Część 1. Wymagania jakościowe.



Mgr Jadwiga HOLEWA-RATAJ  
Starszy specjalista badawczo-techniczny;  
kierownik Zakładu Ochrony Środowiska  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [jadwiga.holewa-rataj@inig.pl](mailto:jadwiga.holewa-rataj@inig.pl)



Dr Ewa KUKULSKA-ZAJĄC  
Zastępca Dyrektora ds. Gazownictwa  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [ewa.kukulska-zajac@inig.pl](mailto:ewa.kukulska-zajac@inig.pl)