

# Porównanie wpływu dawkowania koagulantów żelazowych do osadu poddawanego fermentacji, na zmniejszenie zawartości siarkowodoru w produkowanym biogazie

## Comparison of the effect of dosing iron coagulants to the sludge before fermentation process on reducing hydrogen sulphide content in biogas

Dariusz Kozłowski, Katarzyna Ignatowicz\*

**Słowa kluczowe:** koagulanty żelazowe, odsiarczanie, pix, uzdatnianie biogazu, siarkowodor

### Streszczenie

Siarkowodor w biogazie zasilającym jednostki CHP (*Combined Heat and Power*), w pewnych stężeniach powoduje korozję komór spalania, zanieczyszcza i zakwasza olej silnikowy, wpływa destrukcyjnie na elementy silnika takie jak uszczelnienia, gniazda zaworowe, rozrząd. Paliwo w postaci gazu pofermentacyjnego, zanim zasili jednostki kogeneracyjne, musi spełnić normy stawiane przez producenta danej jednostki. Czy uda się osiągnąć takie wartości, zależy przede wszystkim od tego, jakie jest stężenie siarkowodoru w biogazie oraz jaką metodę odsiarczania zastosujemy. Celem przeprowadzonych badań było porównanie efektywności wiązania siarki w osadzie poprzez dawkowanie koagulantów żelazowych bezpośrednio do wsadu, przed wpompowaniem do komory fermentacyjnej. Otrzymane wyniki wskazują skuteczność obu badanych środków, jednakże zastosowanie PIX 211 dało możliwość utrzymania siarkowodoru w biogazie na poziomie 300ppm ( $\pm 10\%$ ) przy zastosowaniu dwukrotnie mniejszej dawki niżeli w przypadku PIX 113. Pozytywne aspekty suplementacji osadu użytymi środkami, to między innymi obniżenie stężenia H<sub>2</sub>S w biogazie, wzrost jego produkcji, poprawa parametrów jakościowych biogazu takich jak procentowy udział metanu.

**Keywords:** Iron coagulants, desulfurization, pix, biogas treatment, hydrogen sulfide

### Abstract

Hydrogen sulphide in biogas supplying Combined Heat and Power units (CHP), in some concentrations contribute to corrosion of combustion chambers, contaminates and acidifies engine oil, has a destructive effect on engine components such as seals, valve seats, and timing. Produced biogas must meet the standards set by the manufacturer before powering cogeneration units. Whether such values can be achieved depends primarily on the hydrogen sulphide concentration in biogas and the desulfurization method used. The aim of the research was to compare the effectiveness of sulfur fixation in the sludge by dosing iron coagulants directly into the raw sludge before pumping into the fermentation chamber. The obtained results confirmed the effectiveness of both tested agents, however, the use of PIX 211 made it possible to maintain hydrogen sulphide in biogas at the level of 300 ppm ( $\pm 10\%$ ) using almost half the dose of PIX 113. Positive aspects of sludge supplementation with the tested agents are increase of biogas production and decrease of H<sub>2</sub>S content, improving the quality parameters of biogas such as the methane participation.

## 1. WSTĘP

Biogaz powstały w wyniku procesu fermentacji (osadów w oczyszczalniach ścieków, czy substratów w biogazowniach), zanim zasili jednostki kogeneracyjne, musi spełnić warunki jakościowe stawiane dla paliwa, przez producenta danej jednostki. W biogazie oprócz jego głównych składników, czyli metanu i dwutlenku węgla, znajduje się również siarkowodor powstały na etapie fazy kwaśnej procesu fermentacji, amoniak, azot, tlen, lotne związki organiczne, halogeny czy lotne związki krzemu zwane zwyczajowo siloksanami (Ge i in. 2012; Kwaśny, Balcerzak, i Rezka 2016; Piechota i Chmielewski 2017). Trudne do usunięcia z biogazu siloksany, jak również siarkowodor, zmniejszają efektywność pracy agregatu, skracają interwał pomiędzy okresowymi przeglądami i wymianami, co w efekcie podnosi koszty

związane z eksploatacją jednostki i zmniejsza czas jej dyspozycyjności w skali roku (Kozłowski i Ignatowicz 2022; Żarczyński i in. 2015).

Siarkowodor powstaje na etapie fazy kwaśnej procesu fermentacji, w wyniku biologicznego rozkładu związków, które zawierają w swojej strukturze siarkę. Znaczne ilości siarki zawierają odpady, w których obecne są białka, zwłaszcza te bogate w metioninę, cysteinę, cystynę. Siarkowodor może również powstawać w wyniku przemian sulfotlenków, kwasów sulfonowych oraz w procesie biologicznej redukcji siarczanów obecnych we wsadzie (Konieczny 2004; Olesienkiewicz 2013). Wydzielany z osadów w zamkniętej przestrzeni siarkowodor ulega przemianie do:

- kwasu siarkowego (IV) – w nasyconej parą wodną przestrzeni nad powierzchnią ścieku/osadu siarkowodor reaguje z wodą tworząc słaby kwas H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

\* Dariusz Kozłowski, Wodociągi Białostockie sp. z o.o., ul. Młynowa 52/1, 15-404 Białystok, Polska, dkozlowski@wobi.pl  
Katarzyna Ignatowicz, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, Polska

- kwasu siarkowego (VI) – wilgotne powierzchnie stalowe i betonowe w obecności  $H_2S$ ,  $CO_2$ , pochodzącym z procesów anaerobowych w ściekach są siedliskiem bakterii Thiobacillus, które utleniają siarczki. Efektem tego procesu jest możliwe uzyskanie korodującego kondensatu  $H_2SO_4$  o stężeniu ok. 7% i odczynie pH ~ 0,2, który w kontakcie z betonem konstrukcji kanalizacji powoduje wżery o głębokości 0,5 – 10 mm/rok (Konieczny 2004).

Doświadczenia w skali laboratoryjnej przeprowadzone przez zespoły badawcze z Grecji (Aslanidou i in. 2008) oraz Chin (Lar i Li 2009) z wykorzystaniem koagulantu  $FeCl_3$ , wykazały wysoką skuteczność w zakresie usuwania siarkowodoru z biogazu. Badania przeprowadzone w pełnej skali w miejskiej oczyszczalni ścieków w Konya (Turcja) potwierdzają, że wspomniany koagulant daje duże możliwości jeżeli chodzi o zwalczanie siarkowodoru, poprzez dozowanie bezpośrednio do komór fermentacyjnych (Erdirencelebi i Kucukhemek 2018). Mimo, iż użyte dawki środka w przytoczonych przypadkach są różne ze względu na różne punkty odniesienia:  $gFeCl_3/kgVS$ ,  $gFeCl_3/dm^3$ ,  $gFeCl_3/gS$ , to potwierdzają zasadność prowadzenia dalszych badań, również z wykorzystaniem pokrewnych środków bazujących na związkach żelaza.

## WPROWADZENIE

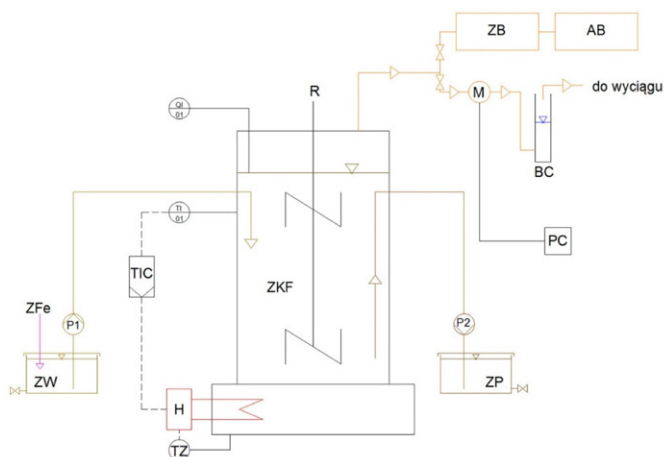
Większość producentów jednostek CHP zaleca, aby zawartość siarkowodoru w zasilającym agregaty paliwie gazowym wynosiła 200-300 ppm (Piechota 2016; Simson i Kozłowski 2021; Żarczyński i in. 2015). Doświadczenie z punktu widzenia eksploatatora pokazuje, że w przypadku oczyszczalni ścieków, gdzie produkcja biogazu jest „korzystnym produktem ubocznym” jednego z wielu procesów jednostkowych przeróbki osadów, a nie filarem funkcjonowania obiektu, stężenie siarkowodoru w biogazie silnie powiązane jest z ilością, jakością i częstotliwością przyjmowanego kofermentu (Simson i Kozłowski 2021). W przypadku, gdy normy siarkowodoru w paliwie gazowym przekraczane są okresowo, a brak jest instalacji do odsiarczania, prostym i skutecznym rozwiązaniem wydaje się być suplementacja wsadu związkami żelaza, które pozwolą na zatrzymanie siarki w osadzie w postaci nierozpuszczalnego siarczku żelaza (II). Powstały związek nie stwarza problemów eksploatacyjnych w kolejnych procesach (Czuba i Kmiecik 2011; Konieczny 2004; Piechota i Chmielewski 2017).

Celem przeprowadzonych badań było porównanie efektywności chemicznego wiązania siarki poprzez dawkowanie koagulantów PIX 113-siarczan żelaza(III) i PIX 211-chlorek żelaza(II), bezpośrednio do wsadu przed jego wpompowaniem do komory. Dawka koagulantu miała zapewnić utrzymanie stabilnej zawartości  $H_2S$  w biogazie na poziomie 300ppm ( $\pm 10\%$ ), przy zastosowaniu tej samej partii wsadu. Ostateczne dawki środków przeliczono na jednostkę siarki w osadzie pompowanym do komory [ $g/gS$ ], w celu obiektywnego porównania skuteczności obu preparatów.

## METODY BADAŃ

Doświadczenie prowadzono w komorze fermentacyjnej zaadaptowanej z modelu GUNT CE 702 do beztlenowego oczyszczania ścieków. Na rys. 1. przedstawiono schemat blokowy komory fermentacyjnej wykorzystanej do badań.

Osad w komorze oraz wsad, którym zasilano model podczas doświadczenia, pochodził z Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku. Warunki pracy komory w skali technicznej starano się w jak najwyższym stopniu odwzorować w skali modelowej. Powyższe dotyczy również zachowania proporcji między objętością czynną komory a jej obciążeniem, a tym samym zachowaniem identycznego czasu zatrzymania osadu w komorze. Proces fermentacji prowadzono w temperaturze  $38,3^{\circ}C (\pm 0,3^{\circ}C)$ . Wsad dawkowano codziennie, poprzez jednorazowe wpompowanie  $0,7 dm^3$  osadu surowego i jednoczesne odprowadzenie takiej samej ilości osadu przefermentowanego przy użyciu pomp perystaltycznych tak, aby w znaczący sposób nie wpłynęła na zmianę ciśnienia w komorze. Dawkę środka podawanego do wsadu przed jego wpompowaniem ustalano



Rys. 1. Schemat modelu komory fermentacyjnej: (ZKF – komora fermentacyjna, ZW – zbiornik wsadu, ZP – zbiornik osadu przefermentowanego, ZB – zbiornik biogazu, ZFe – środek na bazie Fe, P1, P2 – pompy, BC – bezpiecznik cieczowy, AB – analizator biogazu, R – mieszadło z regulacją obr., TIC – regulator temperatury, H – grzałka, M – przepływomierz biogazu, PC – komputer, TZ – zabezpieczenie termiczne, T1 – pomiar temperatury, Q1 – pomiar pH)

Fig.1. Diagram of the digester model. (ZKF – fermentation chamber, ZW – feed tank, ZP – digested sludge tank, ZB – biogas tank, ZFe – Fe-based agent, P1, P2 – pumps, BC – liquid fuse, AB – biogas analyzer, R – mixer with speed control, TIC – temperature controller, H – heater, M – biogas flow meter, PC – computer, TZ – thermal protection, T1 – temperature measurement, Q1 – pH measurement)

i korygowano podczas eksperymentu tak, aby finalnie uzyskać stężenie siarkowodoru w biogazie na poziomie 300 ppm ( $\pm 10\%$ ). W osadzie surowym i przefermentowanym określano zawartość form azotu, fosforu, siarki, straty przy prażeniu, suchą pozostałość, substancje ekstrahujące się eterem naftowym, natomiast w biogazie zawartość siarkowodoru, metanu, dwutlenku węgla i tlenu. Badanie biogazu przeprowadzono każdorazowo po wpompowaniu wsadu i odprowadzeniu osadu przefermentowanego, w jednakowym odstępie czasowym. Zastosowaną metodykę analityczną przedstawiono w Tabeli 1. Po zakończeniu badań z wykorzystaniem PIX 113, komorę zasilano przez okres dwóch tygodni osadem bez żadnego koagulantu. Po tym okresie i ponownym wzroście stężenia siarkowodoru do wartości wyższych niżeli przewidziane w założeniach, rozpoczęto badania z wykorzystaniem drugiego koagulantu.

Tabela 1. Zastosowane metody analityczne

Table 1. Analytical methods used

Badane medium	Parametr	Norma/Metoda
Osad surowy	Azot Kjeldahla	PN-EN 13342:2002
	Azot amonowy	PN-ISO 5664:2002
	Azot organiczny	Z obliczeń
	Fosfor ogólny	PN-EN ISO 6878:2006 + Ap1:2010 + Ap2:2010
	Sucha masa	PN-EN 15934:2013-02
	Sucha masa organiczna	PN-EN 15935:2013-02 (metoda referencyjna)
Substancje ekstrahujące się eterem naftowym		PB-26 wyd. 2 z 01.09.2011r
	Siarka	PN-EN 16170:2017-02
	Osad przefermentowany	
Sucha masa		PN-EN 15934:2013-02
	Sucha masa organiczna	PN-EN 15935:2013-02 (metoda referencyjna)
Siarka		PN-EN 16170:2017-02
Biogaz	Siarkowódór	Metoda elektrochemiczna
	Metan	Metoda z wykorzystaniem promieniowania podczerwonego
	Dwutlenek węgla	Metoda z wykorzystaniem promieniowania podczerwonego
	Tlen	Metoda elektrochemiczna

## WYNIKI

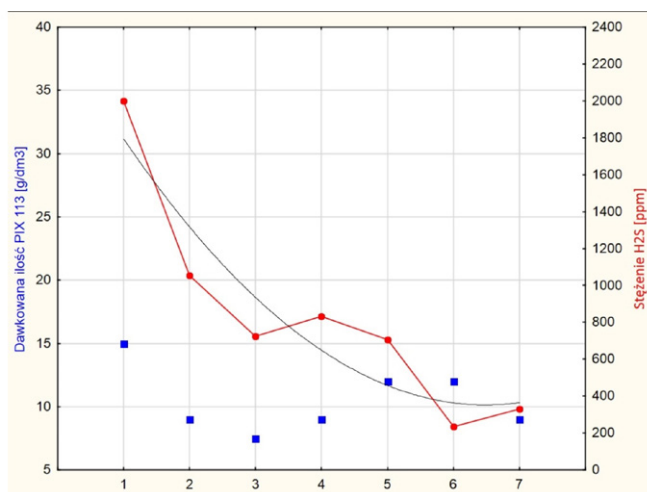
Dane prezentowane w tab. 2 wskazują, że ze względu na wysokie stężenie siarkowodoru w biogazie wygenerowane w fazie rozruchu komory (powyżej 2000ppm), na początku eksperymentu zastosowano dawkę uderzeniową preparatu w ilości 15 g/dm<sup>3</sup>. Dało to jednocześnie pogląd na możliwości w zakresie okresowego zwiększania dawki środka i sprawdzenie spektrum działania. Dalsza suplementacja dawką około 40% niższą (tj. 9 g/dm<sup>3</sup>) niżeli wyjściowe 15 g/dm<sup>3</sup>, pozwoliła uzyskać wyniki zawartości H<sub>2</sub>S na poziomie 700-800 ppm. Zwiększenie dawki do 12 g/dm<sup>3</sup> spowodowało kolejny spadek stężenia siarkowodoru w biogazie, aby finalnie dawka 9 g/dm<sup>3</sup> ustabilizowała go na zakładanym poziomie 300 ppm (±10%), a dokładnie 329ppm. Spadek stężenia siarkowodoru w kolejnych dniach badań potwierdza również ilość siarki zawartej w osadzie prefermentowanym usuwanym z komory, gdzie ładunek siarki systematycznie wzrasta, aby w ostatnim dniu zbliżyć się do wyniku 91,82% (w odniesieniu do ładunku siarki w osadzie surowym). Powyższe wskazuje na związanie niemal całego dobowego ładunku siarki trafiającego do komory, a tym samym uniemożliwienie jej przejścia jako siarkowódór do paliwa gazowego. Stabilizację pracy komory widać również porównując redukcję suchej masy organicznej (s.m.o) i produkcję biogazu. Przy zbliżonej redukcji suchej masy organicznej, podczas całego okresu badań, produkcja biogazu systematycznie wzrastała i finalnie wynosiła 20,1 dm<sup>3</sup>/dobę, przy jednoczesnym wzroście udziału metanu w składzie produkowanego biogazu – wzrost z 54% do 61%.

Wyniki badań z wykorzystaniem drugiego koagulantu (PIX 211), zestawiono w tab. 3. Rozpoczęcie badań w fazie, kiedy zasiarzenie biogazu nie było aż tak wysokie, jak w przypadku badań z wykorzystaniem PIX 113, dało efekt w postaci stabilnej produkcji (około 12 dm<sup>3</sup>/dobę) i jakości biogazu (CH<sub>4</sub> między 60 a 62%) podczas trwania serii badań, braku konieczności stosowania dawki uderzeniowej i rozpoczęcia dawkowania od niższych wartości – 3 g/dm<sup>3</sup>. Zmiany ilości dozowanego środka wykonywano w dużo mniejszym zakresie, niżeli w przypadku pierwszej serii badań – od 3 do 4,2 g/dm<sup>3</sup>. Ostateczna dawka 3,6 g/dm<sup>3</sup> zapewniła stabilną zawartość siarkowodoru w zało-

zonych ramach i w ostatnim dniu badań umożliwiła uzyskanie wyniku na poziomie 285ppm. Spadek stężenia siarkowodoru w kolejnych dniach badań potwierdza ilość siarki w osadzie prefermentowanym usuwanym z komory – po trzech dniach dawkowania ilość siarki w osadzie prefermentowanym stanowi 105% dobowego ładunku siarki we wsadzie, natomiast w ostatnim dniu badań wartość ta wynosi już ponad 113%.

Zastosowana dawka PIX 113 w odniesieniu do ładunku siarki trafiającego do komory równego 1 gS/dobę wynosiłaby 17,36 g/dobę, natomiast dawka PIX 211 dla takiego samego ładunku siarki we wsadzie wynosiłaby już tylko 8,64 g/dobę.

Wpływ dawek koagulantów aplikowanych do wsadu na stężenie H<sub>2</sub>S w produkowanym biogazie zobrazowano na rys.2 i rys.3. W związku z tym, że mamy do czynienia z chemicznym procesem



Rys. 2. Zależność stężenia H<sub>2</sub>S w biogazie od dawki PIX 113 podanej do wsadu  
Fig.2. Dependence of the H<sub>2</sub>S concentration in biogas on the PIX 113 dose administered to the input

Tabela 2. Wyniki badań przy zastosowaniu środka o nazwie handlowej PIX 113

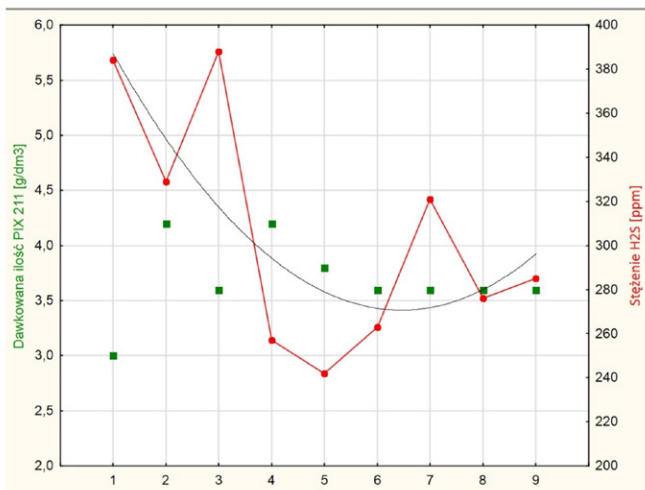
Table 2. Test results using a product with a trade name PIX 113

Dzień	Dawka [g/dm <sup>3</sup> ]	Wsad [dm <sup>3</sup> /d.]	pH w komorze [-]	Wsad			Osad prefermentowany			Ilość siarki związana w osadzie [%]	Redukcja s.m.o. [%]	Biogaz				
				ładunek s.m. [g s.m./d.]	ładunek s.m.o. [g s.m.o./d.]	ładunek siarki [g/d.]	ładunek s.m. [g s.m./d.]	ładunek s.m.o. [g s.m.o./d.]	ładunek siarki [g/d.]			ilość [dm <sup>3</sup> /d.]	CH <sub>4</sub> [%]	H <sub>2</sub> S [ppm]	O <sub>2</sub> [%]	CO <sub>2</sub> [%]
1	15	0,5	6,9	26,0	20,9	0,37	13,5	8,1	-	-	61,40	7,33	54	>2000	0,1	40
2	9	0,7	6,9	36,4	29,2	0,52	-	-	0,29	56,34	-	5,18	55	1055	0,5	38
3	7,5	0,7	6,8	36,4	29,2	0,52	18,2	11,3	-	-	61,27	11,41	54	723	1,0	36
4	9	0,7	6,8	36,4	29,2	0,52	-	-	0,40	78,05	-	17,15	58	833	0,8	33
5	12	0,7	6,8	36,4	29,2	0,52	-	-	-	-	-	17,78	60	706	1,2	35
6	12	0,7	6,8	36,4	29,2	0,52	18,2	11,6	-	-	60,46	19,14	60	235	0,8	34
7	9	0,7	6,8	36,4	29,2	0,52	-	-	0,48	91,82	-	20,1	61	329	1,3	32

Tabela 3. Wyniki badań przy zastosowaniu środka o nazwie handlowej PIX 211

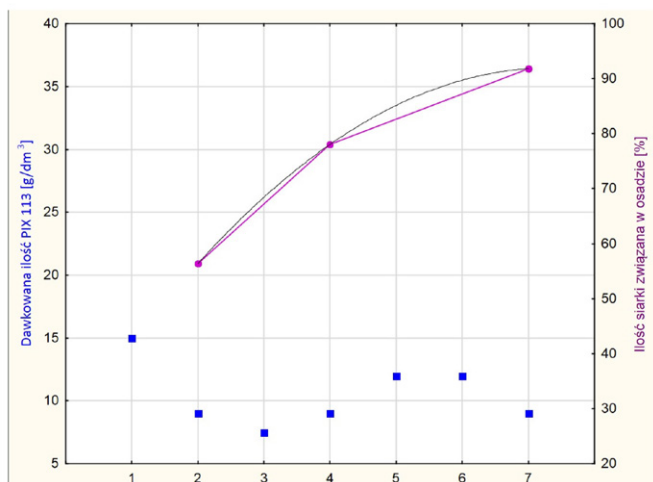
Table 3. Test results using a product with a trade name PIX 211

Dzień	Dawka [g/dm <sup>3</sup> ]	Wsad [dm <sup>3</sup> /d.]	pH w komorze [-]	Wsad			Osad prefermentowany			Ilość siarki związana w osadzie [%]	Redukcja s.m.o. [%]	Biogaz				
				ładunek s.m. [g s.m./d.]	ładunek s.m.o. [g s.m.o./d.]	ładunek siarki [g/d.]	ładunek s.m. [g s.m./d.]	ładunek s.m.o. [g s.m.o./d.]	ładunek siarki [g/d.]			ilość [dm <sup>3</sup> /d.]	CH <sub>4</sub> [%]	H <sub>2</sub> S [ppm]	O <sub>2</sub> [%]	CO <sub>2</sub> [%]
1	3	0,7	6,8	38,5	29,49	0,42	-	-	-	-	-	11,58	60	384	1,2	38
2	4,2	0,7	6,7	38,5	29,49	0,42	19,6	12,1	-	-	58,93	12,29	61	329	0,9	36
3	3,6	0,7	6,7	38,5	29,49	0,42	-	-	0,44	105,00	-	12,4	61	388	0,8	37
4	4,2	0,7	6,7	38,5	29,49	0,42	20,3	12,3	-	-	58,15	12,65	60	257	0,7	36
5	3,84	0,7	6,7	38,5	29,49	0,42	-	-	0,46	110,31	-	12,36	60	242	1,7	35
6	3,6	0,7	6,7	38,5	29,49	0,42	19,6	12,0	-	-	59,19	12,28	60	263	1,2	37
7	3,6	0,7	6,7	38,5	29,49	0,42	-	-	-	-	-	12,51	60	321	0,7	37
8	3,6	0,7	6,7	38,5	29,49	0,42	-	-	-	-	-	12,16	62	276	0,8	36
9	3,6	0,7	6,8	38,5	29,49	0,42	20,3	12,6	0,47	113,18	57,39	11,91	62	285	0,6	36

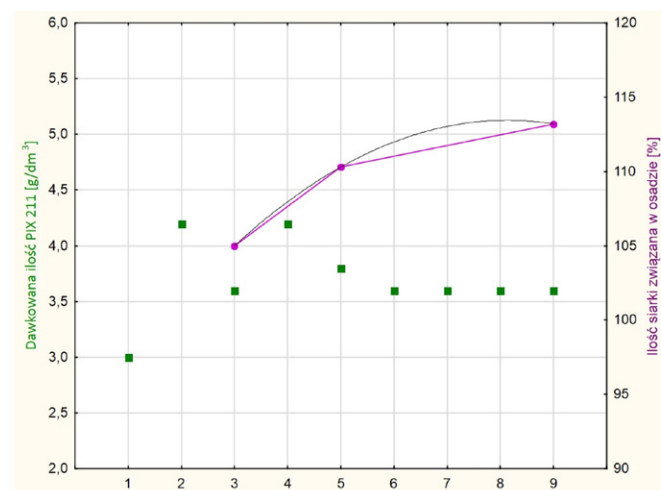


Rys. 3. Zależność stężenia H<sub>2</sub>S w biogazie od dawki PIX 211 podanej do wsadu  
Fig.3. Dependence of the H<sub>2</sub>S concentration in biogas on the PIX 211 dose added to the input

wiązania siarki, rezultat podania środków w obu przypadkach widoczny jest niemalże natychmiast. Wzrost ilości siarki zatrzymywanej w osadzie przefermentowanym, a co za tym idzie skuteczność dawkowanego środka, ilustruje rys.4 i rys.5.



Rys. 4. Wzrost zawartości siarki w osadzie przefermentowanym w zależności od dawki PIX 113 podanej do wsadu  
Fig.4. Increase in sulfur content in digested sludge depending on the dose of PIX 113 added to the batch



Rys. 5. Wzrost zawartości siarki w osadzie przefermentowanym w zależności od dawki PIX 211 podanej do wsadu  
Fig.5. Increase in sulfur content in digested sludge depending on the dose of PIX 211 added to the batch

## PODSUMOWANIE

Model na którym prowadzono badania odzwierciedla (w skali 1:240 000) pracę jednej z czterech komór fermentacyjnych zlokalizowanych na terenie Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku. Uzyskana w drugiej serii badań stabilna produkcja biogazu między 11 a 13 dm<sup>3</sup>/dobę jest proporcjonalna do efektywności komory w warunkach rzeczywistych, gdzie produkcja biogazu w czasie prowadzenia badań wynosiła około 3000 m<sup>3</sup>/dobę.

Wyższa produkcja biogazu obserwowana w pierwszej serii badań mogła być efektem wpływu kofermentu okresowo dowożonego do oczyszczalni, z której pochodził osad stanowiący wsad. Przy zachowanym obciążeniu hydraulicznym modelu, obciążenie ładunkiem mogło być wyższe, co dało efekt w postaci wyższej produkcji biogazu niżeli spodziewana.

Przeprowadzone badania z wykorzystaniem koagulantów o nazwach handlowych PIX 113 i PIX 211 stanowią dwie z kilku serii badań środków na bazie żelaza, zdolnych do wiązania siarki w osadzie, a jednocześnie nie naruszających procesu fermentacji na załamanie. Suplementacja wsadu siarczanem żelaza(III) i chlorkiem żelaza(II) skutecznie zmniejsza stężenie H<sub>2</sub>S w produkowanym biogazie, wpływa pozytywnie na parametry jakościowe biogazu takie jak zawartość metanu i sprzyja dalszym procesom przeróbki osadów – poprawia podatność osadu na odwadnianie (mniejsza dawka polimeru, wyższa sucha masa). Niskie koszty inwestycyjne oraz stosunkowo łatwa kontrola procesu sprawia, że może być to zarówno doraźna metoda na utrzymanie wymaganych stężeń siarkowodoru w biogazie zasilającym jednostki kogeneracyjne, jak i sposób na skuteczne wspomaganie istniejącej instalacji odsiarczania np. przy dużych wahaniami składu biogazu trafiającego do instalacji mającej na celu jego uzdatnienie. Utrzymywanie parametrów biogazu na stabilnym poziomie, spełniającym wymogi stawiane przez producenta konkretnej jednostki CHP, pozwala znacząco ograniczyć ponoszone koszty związane z przyspieszonym zużyciem części eksploatacyjnych i podzespołów silnika. ■

Badania sfinansowano ze środków Ministra Edukacji i Nauki z programu doktorat wdrożeniowy nr. umowy DWD/4/9/2020 oraz pracy WZ/WB-IIS/2/2021

## LITERATURA

- [1] Aslanidou, S, Nikos Lydakis Simantiris, C Kotsifaki, Despina Pentari, i E Katsivela. 2008. „Ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>) as regulatory agent for the reduction of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) in municipal wastewater”
- [2] Czuba, Jerzy, i Wioletta Kmiecik. 2011. „Zastosowanie soli żelaza w praktyce eksploatacyjnej Spółki Wodno-Ściekowej Proсна w Kaliszu. Wpływ jonów żelaza na eliminację siarkowodoru w biogazie zasilającym jednostkę kogeneracyjną na GOŚ w Kucharach”. W , 213–28. Szczecin – Police – Malmö – Kopenhaga: Wydawnictwo Hogben.
- [3] Erdirencelebi, D, i M Kucukhemek. 2018. „Control of Hydrogen Sulphide in Full-Scale Anaerobic Digesters Using Iron (III) Chloride: Performance, Origin and Effects”. *Water SA* 44 (2 April). <https://doi.org/10.4314/wsa.v44i2.04>.
- [4] Ge, Huoqing, Lishan Zhang, Damien Batstone, Jurg Keller, i Zhiguo Yuan. 2012. „Impact of Iron Salt Dosage to Sewers on Downstream Anaerobic Sludge Digesters: Sulfide Control and Methane Production”. *Journal of Environmental Engineering* 139 (styczeń): 594–601. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000650](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000650).
- [5] Konieczny, Paweł. 2004. „Ferrox-Metody likwidacji odorów i innych zagrożeń powodowanych przez siarkowodor”. W , 49–57. Dzwirzyno.
- [6] Kozłowski, Dariusz, i Katarzyna Ignatowicz. 2022. „Effect of Dosing PIX 113 Coagulant to the Batch on Mesophilic Fermentation Process and Reducing Hydrogen Sulfide Content in Biogas”. *Journal of Ecological Engineering* 23 (11): 286–93. <https://doi.org/10.12911/22998993/154771>.
- [7] Kwaśny, Justyna, Wojciech Balcerzak, i Piotr Rezka. 2016. „Biogaz i charakterystyka metod jego odsiarczania”. *Czasopismo Inżynierii Łądowej, Środowidka i Architektury Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture* 63 (październik): 129–41. <https://doi.org/10.7862/rb.2016.116>.
- [8] Lar, Jam Saifullah, i Xiujin Li. 2009. „Removal of H<sub>2</sub>S during Anaerobic Bioconversion of Dairy Manure”. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17 (2): 273–77. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60205-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60205-0).
- [9] Olesienkiewicz, Artur. 2013. „Siarkowodor w biogazie – jako konsekwencja stosowania odpadów do zasilania fermentatorów”. W , 121–30. Kudowa Zdrój: Wydawnictwo Hogben.
- [10] Piechota, Grzegorz. 2016. „Serwis biogazowni – lepiej zapobiegać niż leczyć cz.2”. *Magazyn Biomasa* (blog). 17 sierpień 2016. <https://magazynbiomasa.pl/serwis-biogazowni-lepiej-zapobiegac-niz-leczyc-cz-2/>.
- [11] Piechota, Grzegorz, i Krzysztof Chmielewski. 2017. „Siarkowodor w biogazie – korzyści ekonomiczne oraz aspekty techniczno-technologiczne procesu suplementacji masy fermentacyjnej pod kątem usuwania siarkowodoru z biogazu”. W , 45–51. Opalenica-Poznań: Wydawnictwo Hogben.
- [12] Simson, Grzegorz, i Dariusz Kozłowski. 2021. „Zastosowanie PIX-113 do utrzymywania poziomu H<sub>2</sub>S w biogazie na poziomie optymalnym, jako alternatywa/uzupełnienie stacji odsiarczania – doświadczenia eksploatacyjne”. W , 111–17. Ryn: Wydawnictwo Hogben.
- [13] Zarczyński, Andrzej, Karolina Rosiak, Piotr Anielak, Krzysztof Ziemiński, i Wojciech Wolf. 2015. „Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. II. Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych”. *Acta Innovations*, nr 15: 57–71.