

Magdalena Szłęk
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Światowe trendy analityczne w oznaczaniu składników śladowych zawartych w biogazie

Wstęp

Konieczność ograniczenia zużycia paliw konwencjonalnych powoduje, że bardzo popularne staje się wykorzystywanie energii biopaliw oraz paliw będących produktami ubocznymi procesów technologicznych. Coraz częściej gaz ziemny jest zastępowany przez biogaz i gazy sztuczne. Powstający z materii organicznej biogaz, będący produktem ubocznym beztlenowej fermentacji substancji organicznych, jest świetnym nośnikiem energii, gdyż przy prawidłowo przeprowadzonym procesie rozkładu materii jest mieszaniną gazową składającą się w głównej mierze z metanu. W przypadku niewykorzystania go, energia w nim zawarta jest bezpowrotnie tracona.

Biogaz może zawierać liczne zanieczyszczenia, których obecności nie stwierdza się w gazie ziemnym. Ich rodzaj i stężenie jest uzależnione od źródła pochodzenia biogazu (oczyszczalnie ścieków, biogazownie rolnicze, składowiska odpadów) i materii, z której został wytworzony. Mogą to być zanieczyszczenia: chemiczne (np. amoniak, związki chloru i fluoru), mechaniczne (np. krzem, pyły) oraz biologiczne (np. bakterie i grzyby). Ze względu na możliwość występowania w biogazie zanieczyszczeń, należy rozważyć, czy stosowanie tego typu paliwa gazowego nie wpłynie negatywnie na urządzenie wykorzystujące zawartą w nim energię. Oprócz oznaczenia parametrów energetycznych, niezbędne jest określenie zawartości związków śladowych, takich jak np. związki chloru i krzemu. Badania tego typu wymagane są między innymi przez producentów turbin i silników gazowych, gdyż związki śladowe występujące w biogazie mogą negatywnie wpływać na elementy mechaniczne tych urządzeń.

Oznaczanie związków śladowych mogących występować w biogazie jest dość problematyczne i mało znane. Problemy analityczne polegają głównie na odpowiednim poborze reprezentatywnej próbki, a także na doborze aparatury charakteryzującej się wysoką czułością. Jednakże, ze względu na brak odpowiednich znormalizowanych metodyk badawczych, niezbędne jest opracowanie i zwalidowanie własnych metod: zarówno poboru, jak i analizy biogazu, aby móc całościowo i kompleksowo określić, czy biogaz pochodzący z danego źródła może być bezpiecznie wykorzystywany w celach energetycznych.

W chwili obecnej Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych Zakładu Ochrony Środowiska INiG posiada szereg akredytowanych metod badawczych, za pomocą których można określić jakość biogazu. Oprócz wyznaczania parametrów energetycznych biogazu Laboratorium zajmuje się także oznaczaniem zawartości siarkowodoru oraz pozostałych związków siarki mogących występować w biogazie. Zakres akredytacji obejmuje również oznaczenie zawartości rtęci oraz węglowodorów aromatycznych – jednopierścieniowych (BTEX), jak i wielopierścieniowych (WWA). Do kompleksowej oceny jakości biogazu brakuje jedynie metod służących do oznaczania zawartości substancji śladowych, takich jak siloksany czy związki chloru, które występują w biogazie i mogą ograniczać jego energetyczną przydatność. Określenie zawartości tego typu związków w gazie jest bardzo trudne ze względu na niskie zakresy stężeń, w jakich one występują. Aby efektywnie, bezpiecznie i zgodnie z wytycznymi producentów wykorzystywać biogaz, należy określić jego jakość oraz wskazać zawarte w nim składniki, które należy usunąć.

Zawartość substancji śladowych w biogazie

Do grupy związków występujących w biogazie, które mogą stanowić zagrożenie podczas jego wykorzystywania, zalicza się zarówno substancje występujące w znacznych ilościach (np. siarkowodór), jak i substancje występujące w ilościach śladowych (np. związki chloru czy siloksany). Związki śladowe, z powodu swoich właściwości fizykochemicznych, stanowią szczególne zagrożenie, a ze względu na brak zwalidowanych i znormalizowanych metodyk oznaczania, ich zawartość w tym paliwie nie była dotychczas monitorowana. Istotnym elementem, mającym duży wpływ na wynik analizy, jest pobór próbki, gdyż do oznaczenia związku występującego w gazie na poziomie śladów po-

trzebne jest zateżnienie próbki. Pobór próbki gazowej przy ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego ogranicza możliwość pobrania jej do próbników ciśnieniowych i uniemożliwia przewiezienie odpowiedniej ilości próbki gazu do laboratorium. W związku z tym, ważne jest opracowanie odpowiedniej metodyki, której zastosowanie pozwoli na przeprowadzenie poboru reprezentatywnej próbki w terenie oraz dobór odpowiedniej metody analitycznej dostosowanej do zakresu stężeń, w jakim występują analyty. Analiza dostępnych danych literaturowych pozwoliła na wstępne określenie oczekiwanych zakresów stężeń odpowiednich związków, co przedstawiono w dalszej części artykułu.

Zawartość substancji śladowych w biogazie – siloksany

Szacuje się, że w 2001 roku siloksany były składnikiem blisko 14 tysięcy produktów, a ich zastosowanie w produktach codziennego użytku ciągle wzrasta, czego wynikiem jest ich obecność w odpadach przemysłowych oraz komunalnych. Związki te mogą wykazywać negatywny wpływ zarówno na środowisko naturalne, jak i zdrowie człowieka. W wyniku prowadzonych od lat badań stwierdzono, że wybrane związki krzemu mogą wykazywać potencjalne działanie kancerogenne (np. dodekametylopentasiloksan), drażniące oraz obniżające płodność (heksametylodisiloksan) [1, 8].

Siloksany o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej ulatniają się z odpadów, co skutkuje ich przedostawaniem się do gazu składowiskowego. Zawartość siloksanów w gazie składowiskowym jest zależna – przede wszystkim – od wieku składowiska. Wyższe zawartości tego typu związków w gazie składowiskowym obserwuje się na stosunkowo młodych składowiskach. Związane jest to z ich systematycznym ulatnianiem się z odpadów, dlatego wraz z wiekiem składowiska odnotowuje się spadek ich zawartości. Dodatkową przyczyną zwiększonych zawartości siloksanów w biogazie pochodzącym z nowych składowisk może być fakt coraz powszechniejszego ich wykorzystywania w przemyśle.

Siloksany występujące w wodzie oraz ściekach swoje źródło mają przede wszystkim w środkach higieny osobistej (kremy, szampony) oraz detergentach. W ściekach związki te mają tendencję do gromadzenia się w tzw. „kłaczkach” oraz osadach ściekowych. Wraz z osadem siloksany trafiają do komór fermentacyjnych, w których wytwarzany jest biogaz. Szacuje się,

że od 20 do 50% dekametylocyklopentasiloksanu występującego w ściekach przechodzi do biogazu.

Różnice w zawartości siloksanów w gazie składowiskowym i biogazie pochodzącym z fermentacji osadów ściekowych zależą przede wszystkim od ich rozpuszczalności. Związki krzemu dobrze rozpuszczalne w wodzie pozostają w ściekach i po etapie oczyszczania z powrotem kierowane są wraz z oczyszczoną wodą do wodociągu. Siloksany nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne adsorbują się w osadach ściekowych i w ten sposób dostają się wraz z osadem do komór fermentacyjnych, gdzie następuje produkcja biogazu [3, 7].

Zawartość siloksanów w biogazie pochodzącym z różnych źródeł może być bardzo zmienna. Ma na to wpływ nie tylko źródło pochodzenia (gaz składowiskowy, biogaz z fermentacji osadów ściekowych czy z biogazowi rolniczej), ale również rodzaj biomasy poddanej fermentacji oraz czas trwania procesu. Dlatego też bardzo trudno jest przewidzieć, jakich ilości związków krzemu można się spodziewać w gazie pochodzącym z danego źródła. W porównaniu do gazu

Tablica 1. Zawartość siloksanów w biogazie pochodzącym z różnych źródeł [1, 2]

Źródło pochodzenia	Lokalizacja	Zawartość siloksanów [mg/m ³]
Oczyszczalnia ścieków	Szwajcaria, Zurich	25,1
Oczyszczalnia ścieków	Niemcy, Neuburg	59,8
Składowisko odpadów	Austria, Wiedeń	9,3
Składowisko odpadów	Niemcy, Augsburg	4,8
Składowisko odpadów	Polska	5,5
Oczyszczalnia ścieków	Polska	8,5

składowiskowego, biogaz powstały w wyniku fermentacji osadów ściekowych zwykle charakteryzuje się wyższymi zawartościami siloksanów. Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, iż biogaz powstały w biogazowniach rolniczych zwykle w swym składzie nie zawiera siloksanów.

Zawartość substancji śladowych w biogazie – chlorowcopochodne węglowodorów

Drugą grupą związków, na którą należy zwrócić uwagę podczas oceny jakości biogazu, są organiczne i nieorganiczne związki chloru. Chlorowcopochodne węglowodorów charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną i często wykorzystywane są do otrzymywania innych substancji pochodnych, takich jak: alkohole, aminy czy tiole. Do grupy chlorowcopochodnych węglowodorów zalicza się również tzw. freony, które zostały uznane za szkodliwe dla środowiska, ze względu na zubażanie warstwy ozonowej w atmosferze ziemskiej. Jednak zanim udowodniono szkodliwe działanie freonów, były one powszechnie stosowane jako ciecze robocze w chłodziarkach czy jako gaz nośny w aerozolach.

Zawarte w biogazie freony występują w zbyt niskich stężeniach, by mogły w istotny sposób niszczyć warstwę ozonową. Problem natomiast stanowi fakt, że halogeny mają tendencję do zbierania się w silniku podczas spalania, a po spalaniu, w połączeniu z wodą, tworzą powodujące korozję silne kwasy: chlorowodorowy (HCl), bromowodorowy (HBr) i fluorowodorowy (HF). Dodatkowo, halogeny spalane w niskich temperaturach mogą przyczyniać się do powstawania bardzo szkodliwych dioksyn.

Najbardziej powszechnymi chlorowcopochodnymi są związki wykorzystywane w chłodziarkach oraz piankach izolacyjnych (CFC-12 – dichlorodifluorometan oraz CFC-11 – trichlorofluorometan). Dzięki podjętym działaniom mających na celu ograniczenie ich zawartości w środowisku, można zaobserwować spadek ich zawartości w biogazie na przestrzeni lat.

Związki chlorowcopochodne stanowią problem w biogazie pochodzącym z terenów przemysłowych, przede wszystkim takich, na których przeważa przemysł chemiczny. Badania biogazu przeprowadzone w Finlandii (zarówno tego pochodzącego ze składowisk, jak i z oczyszczalni ścieków) wskazują, iż zawartości związków chlorowcopochodnych są stosunkowo niskie i nie jest potrzebne jego dodatkowe oczyszczanie [8].

Warto zwrócić uwagę na zawartość chlorowcopochodnych w gazie składowiskowym występującym w Wielkiej Brytanii. Na co trzecim składowisku stężenia halogenów w gazie są tak wysokie, że niezbędne jest stosowanie

W tabelicy 1 zebrano dane dotyczące zawartości siloksanów w zależności od źródła pochodzenia biogazu.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury szacuje się, że zawartość siloksanów w biogazie mieści się w zakresie 3÷300 mg/m³.

w silnikach specjalnego oleju, gdyż zawartość chlorowcopochodnych (w przeważającej mierze jest to chloroetan) może występować nawet na poziomie kilkuset mg/m³ [4]. Warto również zapoznać się z wynikami badań przeprowadzonych w Korei oraz USA, gdzie na niektórych składowiskach odpadów stwierdzono tak wysokie zawartości chlorowcopochodnych, że niezbędne okazało się dodatkowe oczyszczanie biogazu przed wykorzystaniem go do produkcji energii elektrycznej. Jednakże nie zmienia to faktu iż związki halogenowe występują w biogazie zwykle w bardzo niskich zakresach stężeń [6]. Szacunkowe dane przedstawione w literaturze określają zawartości halogenów występujących w biogazie na poziomie < 10 mg/m³.

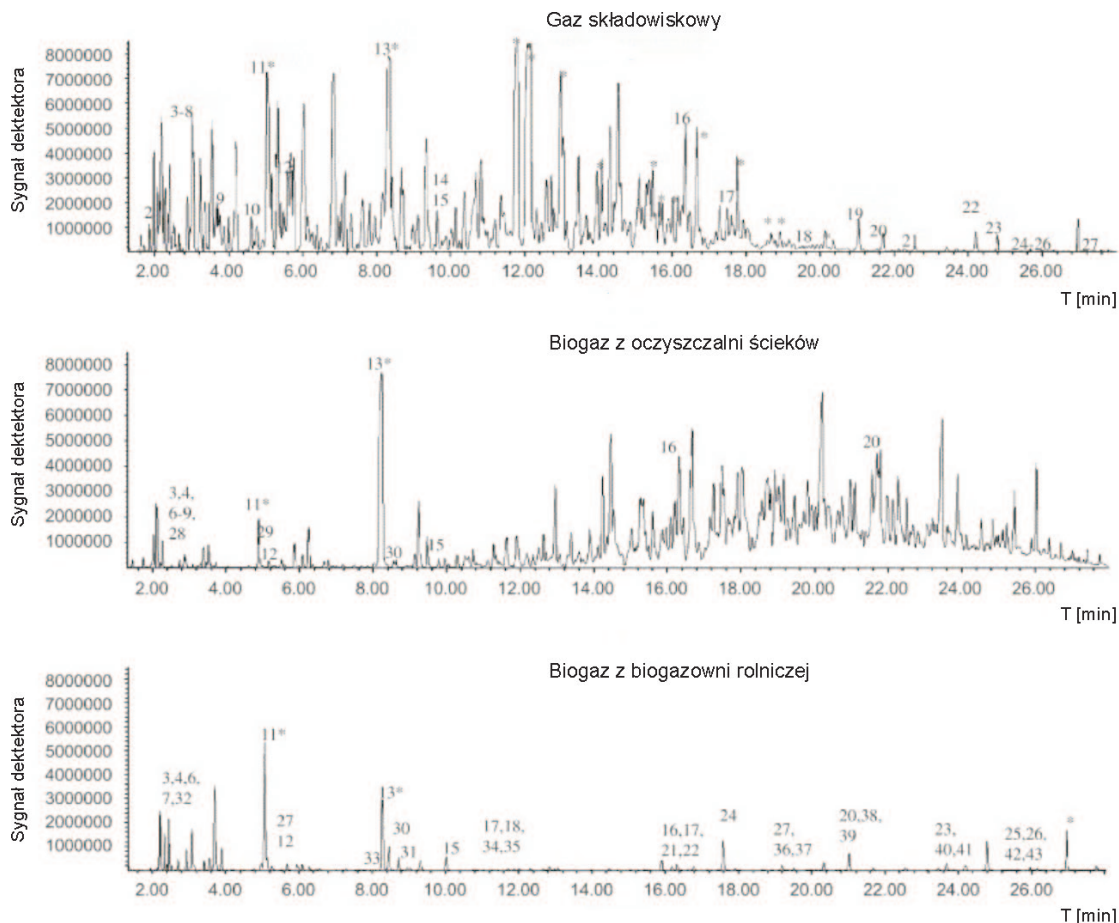
Ten krótki przegląd literatury pozwala stwierdzić, że związki śladowe występują w biogazie w bardzo szerokim zakresie stężeń. Gaz składowiskowy charakteryzuje się dość dużą zawartością związków o mniejszych masach molowych (przede wszystkich są to związki chlorowcopochodne), z kolei biogaz pochodzący z oczyszczalni ścieków charakteryzuje się dużą zawartością cięższych związków krzemu. W biogazie rolniczym stwierdza się bardzo niskie zawartości zarówno siloksanów, jak i chlorowcopochodnych.

Różna zawartość związków śladowych, w zależności od źródła pochodzenia biogazu, spowodowana jest różnorodnością materiału, jaki poddawany jest fermentacji. W biogazowniach rolniczych wsad jest zwykle jednorodny: są to przede wszystkim substancje organiczne niezawierające szkodliwych odpadów przemysłowych, które – pomimo segregacji – mogą znaleźć się na składowiskach. W oczyszczalniach ścieków poza ściekami komunalnymi oczyszczane są ścieki przemysłowe, które także mogą być źródłem zarówno związków chlorowcopochodnych, jak i siloksanów, następnie przedostających się do biogazu [5].

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie zawartości substancji śladowych w składzie biogazów, pochodzących z trzech głównych źródeł. Chromatogram 1 przedstawia biogaz pochodzący ze składowiska odpadu. Wyraźnie widać przewagę zawartości związków lżejszych, takich jak chlorowcopochodne węglowodorów (piki oznaczone numerami 2, 3, 9, 10, 14). W biogazie tym stwierdzono również wysoką

zawartość węglowodorów z grupy BTEX (piki 11 i 13). Chromatogram drugi przedstawia analizę biogazu pochodzącego z oczyszczalni ścieków. W jego składzie przeważają cięższe związki krzemu (15, 16, 20), widoczna jest także

duża zawartość toluenu (13), ale już mniejsza ilość benzenu (11). Ostatni chromatogram, przedstawiający analizę biogazu pochodzącego z biogazowni rolniczej, ewidentnie pokazuje, że gaz ten zawiera znikome ilości zanieczyszczeń.



Rys. 1. Porównanie zawartości związków śladowych w biogazie pochodzącym z różnych źródeł [5]

Przegląd metod poboru próbek oraz metodyk badawczych stosowanych w celu oznaczania zawartości substancji śladowych

Głównym problemem podczas oznaczania związków śladowych mogących występować w biogazie jest

odpowiedni pobór próbki. Ze względu na to, że biogaz zwykle transportowany jest z niewielkim nadciśnieniem,

Tablica 2. Porównanie metodyk poboru próbek oraz metod analitycznych oznaczania zawartości substancji śladowych w biogazie

Związek	Pobór próbki	Metody analityczne
Siloksany	<ul style="list-style-type: none"> Stalowe kanistry i worki tedlarowe Adsorpcja na stałym sorbencie (żel xad, węgiel aktywny, tenax) Absorpcja w ciekłym sorbencie (metanol, n-heksan) 	<ul style="list-style-type: none"> Atomowa spektrometria absorpcyjna (aas) Chromatografia gazowa z detekcją emisji atomowej (gc-aed) Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (gc-ms) Chromatografia gazowa z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (gc-fid) Chromatografia gazowa z detektorem fotojonizacyjnym (gc-pid)
Organiczne związki chloru	<ul style="list-style-type: none"> Absorpcja w ciekłym sorbencie palnym Adsorpcja na stałym sorbencie (węgiel aktywny) 	<ul style="list-style-type: none"> Metody spaleniowe Spektrofotometria (uv/vis) Chromatografia jonowa (ic) Chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów (gc-ecd)

nie można pobrać odpowiednio dużej ilości próbki do próbnika ciśnieniowego i przetransportować go do laboratorium, w którym wykonywane są analizy. Dlatego też w pierwszym etapie, przed przystąpieniem do opracowania metod analitycznych oznaczania zawartości związków śladowych, niezbędne jest opracowanie odpowiednich metod poboru próbek.

Pobór próbek i oznaczanie siloksanów

Istnieje kilka sposobów poboru próbki biogazu, która ma być analizowana pod kątem zawartości siloksanów – wśród nich można wyróżnić następujące: bezpośredni pobór prób do kanistrów lub worków tedlarowych oraz pobór pośredni na sorbenty stałe lub ciekłe.

W celu oznaczania zawartości siloksanów w biogazie często stosowanym rozwiązaniem jest wzbogacenie próbki poprzez przepuszczenie dużej objętości gazu przez płuczkę z odpowiednio dobranym ciekłym sorbentem (najczęściej jest to rozpuszczalnik organiczny). W takim przypadku niezbędna jest optymalizacja metody poboru próbki, uwzględniająca: objętość roztworu sorpcyjnego, przepływ gazu oraz czas poboru.

Przy doborze odpowiedniego przepływu gazu trzeba uwzględnić objętość biogazu, jaką należy przepuścić przez sorbent. Gaz nie powinien być przepuszczany zbyt szybko; istotne jest to, aby związki, które mają być w kolejnym etapie oznaczone, zostały zatrzymane w sorbencie. Prędkość przepuszczania nie może być również za mała, gdyż mogłoby to znacznie wydłużyć czas poboru. Dlatego należy dobrać najbardziej optymalną prędkość przepływu w taki sposób, aby oznaczane związki zostały zasorbowane, ale jednocześnie czas poboru próbki był wydajny.

Metoda polegająca na bezpośrednim poborze biogazu do stalowych kanistrów nie jest rekomendowana ze względu na to, że najcięższe związki siloksanów wykazują duże powinowactwo do powierzchni próbnika, przez co wynik

Należy liczyć się z faktem, że – ze względu na niskie ciśnienia, pod jakimi zwykle dostępny jest biogaz – pobór prób może okazać się bardzo czasochłonny. W tablicy 2 przedstawiono stosowane na świecie możliwe metody poboru próbek badanych pod kątem zawartości substancji śladowych oraz wykorzystywane w celu określenia ich stężeń metody analityczne.

analizy może być zaniżony. Do poboru siloksanów stosuje się również sorbenty stałe, takie jak: żel XAD, Tenax czy węgiel aktywny. Metody te, jak wszystkie oparte na sorpcji, są bardziej czasochłonne od metod bezpośrednich. Żel XAD, choć stosowany do zateżnienia siloksanów, wykazuje ograniczone powinowactwo do tego typu związków. W przypadku węgla aktywnego, który jest jednym z najczęściej stosowanych sorbentów, współczynnik odpowiedzi zależy od jakości stosowanego węgla.

Właściwy pobór próbki – to pierwszy ważny etap oznaczania siloksanów w biogazie. Kolejnym jest wykonanie w laboratorium analizy pobranej próbki. W tym etapie laboratorium ma do dyspozycji wiele technik instrumentalnych, które mogą służyć temu celowi. Sumaryczna zawartość siloksanów zasorbowanych w organicznym sorbencie może być oznaczana metodą AAS. Inną techniką stosowaną do oznaczania siloksanów, która dodatkowo pozwala na identyfikację poszczególnych związków, jest chromatografia gazowa z różnego typu detekcją, np.: AED (detektor emisji atomowej), MS (spektrometrią mas) lub FID (płomieniowo-jonizacyjną) oraz PID (fotojonizacyjną). W przypadku wykorzystania detektora FID istnieje możliwość oznaczania siloksanów po zateżeniu (ze względu na czułość detektora), najlepiej na jednoskładnikowym sorbencie ciekłym – takim, aby łatwo można było zidentyfikować i rozdzielić pik rozpuszczalnika od analitu.

Pobór próbek i oznaczanie związków chloru

Tak jak w przypadku siloksanów, pobór próbek biogazu w celu oznaczenia zawartości chloru może odbyć się zarówno na drodze bezpośredniej, jak i pośredniej. W celu bezpośredniego pobrania próbki biogazu niezbędne jest jego wcześniejsze sprężenie, natomiast stosując pośrednią metodę poboru próbki należy zasorbować związki chloru w odpowiednim palnym rozpuszczalniku, a następnie – poddać roztwór analizie odpowiednią metodą analityczną.

W celu oznaczenia zawartości występujących w biogazie związków chloru rozsądnym wydaje się być wykorzystanie dostępnych metod spaleniowych, których zasada opiera się na utlenieniu związków chloru do chlorowodoru, absorpcji powstałego HCl i oznaczeniu jego stężenia odpowiednio dobraną metodą analityczną.

W celu spalania próbki biogazu można wykorzystać piec do bezpłomieniowego spalania, który wyposażony jest w rurę kwarcową. Po utlenieniu występujących

w gazie związków chloru, powstały HCl sorbowany jest w wodzie dejonizowanej i może zostać poddany analizie spektrofotometrycznej lub analizie z wykorzystaniem chromatografu jonowego.

Innym sposobem oznaczania związków chloru może być spalanie z wykorzystaniem aparatu Wickbolda. Metoda ta polega na spalaniu próbki w płomieniu wodorowo-tlenowym i zasorbowaniu powstającego podczas spalania chlorowodoru w wodzie redestylowanej. Roztwór ten następnie może być poddawany, tak jak w przypadku spalania bezpłomieniowego, analizie chromatograficznej.

Dodatkowo, oprócz chloru ogólnego, można określić zawartości poszczególnych związków zawierających w swej cząsteczce atomy chloru. W tym celu niezbędna jest analiza chromatograficzna z wykorzystaniem aparatu wyposażonego w detektor ECD. W takim przypadku pobór próbki polega na przepuszczeniu badanego biogazu przez sorbent stały (rurka wypełniona węglem aktywnym), a zatrzymane związki są ekstrahowane

rozpuszczalnikiem organicznym i poddawane analizie chromatograficznej.

Należy zaznaczyć, że producenci silników nie wymieniają w specyfikacjach zawartości granicznych poszczególnych związków chlorowcopochodnych, tylko ogólną zawartość chloru i fluoru, dlatego identyfikacja poszczególnych związków nie jest konieczna. Jednakże, ze względu na właściwości toksyczne niektórych związków chlorowcopochodnych oraz zagrożenie, jakie mogą one stanowić dla środowiska naturalnego, istotne jest sprawdzenie, na jakim poziomie stężeń występują najbardziej powszechne z nich. W przypadku, gdy laboratorium posiadać będzie metody pozwalające na oznaczenie zarówno chloru całkowitego, jak i identyfikację poszczególnych związków chloru, metody te mogłyby być weryfikowane w procesie walidacji. Ułatwiłoby to przeprowadzenie procesu akredytacji, szczególnie w przypadku, gdy brak jest laboratoriów akredytowanych w tym zakresie, z którymi Zakład Ochrony Środowiska INiG mógłby się porównać.

Podsumowanie

Ocena jakości biogazu nie może być ograniczona tylko i wyłącznie do określenia jego składu podstawowego oraz parametrów energetycznych. Poza składnikami mogącymi przeszkadzać podczas jego spalania (siarkowódór, woda) niezbędne jest oznaczenie substancji śladowych, mogących niekorzystnie wpływać na bezpieczne wykorzystanie biogazu. W tym celu niezbędne jest opracowanie kompleksowej metodyki badań, uwzględniającej także substancje występujące w niskich zakresach stężeń, ale mogące niszczyć urządzenia podczas spalania i wykorzystywania biogazu. W chwili obecnej Zakład Ochrony Środowiska INiG posiada akredytowane metody oznaczania głównych składników biogazu, obliczania parametrów energetycznych oraz ozna-

czania takich jego składników jak: rtęć, węglowodory BTEX czy WWA. Jednak ze względu na to, że biogaz zawiera również siloksany i związki chloru, które mogą ograniczać jego wykorzystanie, niezbędne jest określenie poziomu ich stężeń, w celu podjęcia działań mających na celu oczyszczenie biogazu. W Zakładzie Ochrony Środowiska INiG trwa proces opracowywania metodyki zarówno poboru, jak i metod analitycznych oznaczania wymienionych grup związków. Celem opracowywania i udoskonalania nowych metod jest umożliwienie przeprowadzania kompleksowych badań składu biogazu, będących fundamentem w ocenie jakości i przydatności biogazu pochodzącego z różnych źródeł oraz bezpieczeństwa jego wykorzystania.

Literatura

- [1] Arnold M.: *Reduction and monitoring of biogas trace compounds*. VTT Research Notes, 2009.
- [2] Holewa J., Kukulska-Zajac E., Pegielska M.: *Zatłaczanie biogazu do sieci przesyłowej – perspektywy i ograniczenia*. Materiały konferencyjne Gazterm, 2012.
- [3] Nordiska ministerradet: *Siloxanes In the Nornic Environment*, 2005.
- [4] Parker T i in.: *Quantification of trace components in landfill gas*. Environment Agency 2004.
- [5] Rasi S. i in.: *Trace compounds of biogas from different biogas production plants*. „Energy” 2007, vol. 32.
- [6] Shin H. i in.: *Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption*. Department of Chemical Engineering at Yonsei University. Seoul, South Korea 2002.
- [7] US EPA *Siloxane D5 in Dry-cleaning Applications*.
- [8] Wheless E., Pierce J.: *Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update*. Proceedings of the 27th SWANA Landfill Gas Symposium, San Antonio, TX, March 22–25; Solid Waste Association of North America: Silver Springs, 2004.



Mgr Magdalena SZLEK – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierunku: Ochrona Środowiska. Pracownik Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Bierze udział w pracach na rzecz oceny stanu środowiska oraz ograniczenia negatywnego wpływu działalności górnictwa naftowego i gazownictwa na środowisko naturalne.