

METODY I PROBLEMY ANALITYCZNE OCENY JAKOŚCI BIOGAZU

Kazimierz GAJ, Franciszek KNOP, Hanna CYBULSKA-SZULC
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej
50-377 Wrocław, pl. Grunwaldzki 9
kazimierz.gaj@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Praca zawiera charakterystykę problemów techniczno-analitycznych związanych z poborem próbek i oznaczeniami składników biogazu, zalecenia metodyczne w tym zakresie oraz propozycję taniej i sprawdzonej w warunkach polowych metody oznaczania całkowitej zawartości związków siarki, chloru i fluoru w biogazie. Przedstawiono opis i schemat instalacji badawczej oraz wyniki wieloletnich, cyklicznych pomiarów przeprowadzonych na jednej z krajowych oczyszczalni ścieków miejskich.

1. Wstęp

Przewidywana w najbliższych latach koniunktura na biogazownie (do roku 2020 w każdej gminie planowana jest budowa średnio jednej biogazowni) [1] wymusza rozwój metod analitycznych oceny składu i parametrów biogazu. Podstawowy sposób jego utylizacji, jakim jest i będzie energetyczne spalanie, wymaga uzdatnienia biogazu do poziomu nie zagrażającego aparaturze i środowisku. Oznacza to, że oprócz oceny podstawowych parametrów użytkowych, takich jak: skład podstawowy (tj. zawartość CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 , H_2O), wartość opałowa, ciepło spalania, liczba Wobbego, których oznaczanie można przeprowadzać z wystarczającą dokładnością na podstawie standardowych norm opracowanych dla gazu ziemnego, konieczne jest zastosowanie specyficznych metodyk dla licznych związków siarki, chloru i fluoru obecnych w biogazie. Takich metodyk, jak dotąd dla biogazu nie opracowano. Znane metody oznaczania związków siarki oparte na spalaniu, Wickbolda [2] i Lingenera [3], które można by próbować adaptować do tego celu, posiadają liczne niedogodności. W metodzie Wickbolda, spalanie próbki odbywa się w płomieniu wodorowo-tlenowym z czym wiąże się ryzyko wybuchu (głównie w momencie inicjacji procesu) i wysokie koszty ww. gazów. Nie przewidziano możliwości kontroli, regulacji i sterowania temperaturą w strefie spalania, co skutkować może niecałkowitym spalaniem. Zmienność składu biogazu i związana z nią zmienność wartości opałowej stwarzają dodatkowe utrudnienia w utrzymaniu prawidłowych proporcji wodór-tlen-gaz oraz stabilności procesu spalania. W metodzie Lingenera spalanie odbywa w obecności powietrza, bez udziału dodatkowego paliwa. Również i w tym przypadku brak jest kontroli i regulacji temperatury spalania. Analizując biogaz wg tej normy należy liczyć się z niższymi temperaturami spalania niż dla gazu ziemnego, co prowadzić może do niecałkowitego utleniania siarki. W obu ww. metodach zainicjowanie spalania odbywa się przed zamontowaniem palnika, co nie jest bez wpływu na końcowy wynik oznaczenia.

Mając to na uwadze, w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej narodziła się idea opracowania metody pozbawionej powyższych wad oraz pozwalającej na równoczesny pomiar całkowitych zawartości siarki, chloru i fluoru w biogazie. Zaproponowano metodykę opartą na bezpłomieniowym spalaniu biogazu w powietrzu a następnie analizie spektrofotometrycznej i/lub chromatograficznej produktów spalania. W tym celu skonstruowano instalację badawczą będącą przedmiotem niniejszej

pracy oraz opracowano eksperymentalnie parametry procesów spalania i oznaczania ww. związków. Instalację tą wykorzystano następnie w latach 2004-2010 do cokwartalnych pomiarów składu biogazu pobieranego na oczyszczalni ścieków miejskich o wydajności około 80000 tys. m³/d [4].

2. Skład biogazu i związane z nim zagrożenia

Typowy skład suchego biogazu, powstającego z fermentacji osadów ściekowych, przedstawia się następująco: CH₄ (około 65%), CO₂ (około 34%), reszta (około 1%), w tym: N₂, O₂, H₂, H₂S, NH₃, węglowodory (C₂–C₇) oraz substancje śladowe, w tym związki siarki, chloru i fluoru. Siarka w biogazie może występować zarówno w postaci związków nieorganicznych (głównie siarkowodoru) jak i organicznych (merkaptanów, tioeterów, tiofenu i pochodnych, tlenosiarczku węgla, disiarczku węgla, siarczku dimetylu i in.). Podstawowym źródłem H₂S jest biochemiczny, beztlenowy rozkład związków siarkowych wchodzących w skład organizmów zwierzęcych, głównie białek, natomiast organiczne związki siarki są pochodzenia głównie roślinnego. Związki halogenowe pochodzą zasadniczo z zanieczyszczeń zawartych w ściekach. Źródłem związków chloru mogą być też środki chemiczne stosowane do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Przykładowe związki chloru i fluoru wykrywane w biogazie to m.in.: chloroetan, dichlorofluorometan, trichlorofluorometan, chlorotrifluorometan, trichlorometan, tetrachloroetan, trichloroetan, dichlorometan, dichloroetan, dichloroeten, dichloropropan, tetrachlorek węgla, chlorobenzen, dichlorobenzen, chloroform, tetrachloroetylen, trichlorometan, chlorek winylu i in. [5].

Związki S, Cl, F należą do najbardziej uciążliwych technologicznie i środowiskowo substancji zawartych w biogazie. Produkty ich spalania (takie jak SO₂, HCl, HF) oddziałują agresywnie na aparaturę i środowisko. Działanie korozyjne przejawia też H₂S. Może on również, w wyniku reakcji z żelazem prowadzącej do powstania samozapalnego siarczku żelaza, zwiększać zagrożenie pożarem i wybuchem. Spalanie biogazu zawierającego związki siarki i chlorowców w silnikach gazowych skraca żywotność olejów silnikowych oraz powoduje obniżenie aktywności katalizatorów.

Zarówno składniki ulatniającego się biogazu, jak i produkty jego spalania dostają się do atmosfery oddziałując toksycznie i odoroczynnie na otoczenie. Wiele z nich, zwłaszcza węglowodory chlorowane, wykazuje działanie kancerogenne. Obecność chloru w biogazie, przy niekorzystnych warunkach jego spalania, może powodować emisję dioksyn i furanów [11]. Z ww. powodów niezwykle ważna jest kontrola zarówno pojedynczych wybranych związków S, Cl, F, jak i ich sumarycznych zawartości.

Przeгляд granicznych stężeń związków S, Cl i F w biogazie zestawiono w tabeli 1.

3. Pobór i obróbka wstępna reprezentatywnej próbki biogazu

Biogaz, ze względu na swój skład i właściwości, jest trudnym medium do analizy. Wymaga wiedzy i doświadczenia analitycznego, zwłaszcza w zakresie poboru próbek. O reprezentatywności próbki decyduje zarówno właściwy wybór punktu poboru, jak i sposób jego przeprowadzenia. Istotne jest unikanie „martwych” przestrzeni, miejsc gromadzenia się kondensatu oraz miejsc narażonych na wahania temperatury i zakłócenia przepływu. Dla pełnego wymieszania i wyrównania przepływu, punkt poboru powinien być usytuowany w odległości równej co najmniej 10 średnicom przewodu od punktu zakłócenia. Ze względu na znane z mechaniki płynów efekty przyścienne, korzystniejsze jest pobieranie próbek sondą z wnętrza rurociągu, niż za pomocą typowego króćca probierczego z zaworem. Dotyczy to zwłaszcza średnic powyżej 200-300 mm oraz prędkości biogazu poniżej 2-3 m/s.

Tabela 1. Stężenia graniczne związków siarki, chloru i fluoru w biogazie

Substancja	Wartość graniczna	Źródło lit.
Siarkowodór	5 mg/m ³ (15°C)	[6]
	200 ^b mg/m ³	[9]
	0,15 % obj.	[10]
	5 mg/m ³ (wymogi niemieckie) 20 mg/m ³ (wymogi węgierskie) 20 mg/m ³ (wymogi polskie)	[7]
	6 mg S/m ³ (wymogi duńskie i szwedzkie)	[8]
Siarka ogółem	50 mg/m ³ (15°C)	[6]
	2000 (1150 ^a) mg H ₂ S/10 kWh	[9]
	2200 mg/m ³ CH ₄	[10]
	120 mg/m ³ (wymogi niemieckie) 100 mg/m ³ (wymogi węgierskie) 40 mg/m ³ (wymogi polskie)	[7]
	120 mg/m ³ (wymogi duńskie i szwedzkie)	[8]
Halogenki ogółem	5 mg/m ³ (15°C)	[6]
Suma Cl+2x suma F	100 (0 ^a) mg/10kWh 100 ^b mg/m ³	[9]
Cl	100 mg/m ³ CH ₄	[10]
F	50 mg/m ³ CH ₄	
Cl + F	100 mg/m ³ CH ₄	

– w przypadku instalacji z katalizatorem, b – wartość graniczna przed adsorberem

a

Aby zmniejszyć ryzyko zassania kondensatu i blokowania króćców przez osady, należy pobierać próbki na rurociągach pionowych. Sposób poboru nie może spowodować zmiany właściwości, czy też składu próbki (np. w wyniku kondensacji składników biogazu wewnątrz instalacji służącej do poboru, czy też rozcieńczenia wskutek obecności powietrza w układzie). Wskazane jest wstępne „przedmuchiwanie” instalacji badanym gazem, może zachodzić też potrzeba jej zaizolowania termicznego, z ewentualnym ogrzaniem przed i w trakcie poboru. Kolejnym utrudnieniem przy poborze próbek biogazu są dość częste pulsacje ciśnienia w rurociągach i wahania natężenia przepływu, powodowane blokowaniem przewodów kondensatem (wilgotność względna biogazu surowego jest bliska 100%). W takiej sytuacji najczęściej stosuje się „bufory” – naczynia stabilizujące o dużej pojemności, zainstalowane przed aparaturą pomiarową. Zestaw podłączanej aparatury wymagać może również zabezpieczenia przed nadmiernym ciśnieniem. W tym celu nie łączy się bezpośrednio aparatury z przewodem, ale stosuje się rozdzielacz a nadmiar gazu odprowadza upustem, zakończonym regulowanym zaciskaczem na wężu elastycznym i/lub zanurzeniem końcówki upustu w wodzie o wysokości słupa odpowiednim do ciśnienia, jakie ma nie być przekroczone. Należy mieć ponadto na uwadze, że gwałtowne dławienie gazu może spowodować obniżenie temperatury i wykroplenie – jeśli nie wody, to wyższych węglowodorów zawartych w biogazie.

Niektóre składniki biogazu, takie jak H₂S, NH₃, ze względu na możliwość wchodzenia ich we wzajemne reakcje i reakcje z innymi składnikami biogazu oraz rozpuszczenia

w kondensacie, wymagają natychmiastowej analizy. Również wilgotność biogazu powinna być określana *in situ*.

4. Analiza składu biogazu

W pracy skupiono się na problematyce analizy sumarycznych zawartości siarki, chloru i fluoru, wychodząc z założenia, że metody identyfikacji poszczególnych składników biogazu są wystarczająco znane i unormowane. Ze względu na ilość i różnorodność tych związków, nie jest praktycznie możliwe określenie ich sumy na podstawie pomiarów stężeń poszczególnych składników.

W przypadku sumy związków siarki można wyróżnić dwie grupy potencjalnie nadających się do tego celu metod:

- uwodornienia związków siarki i oznaczenia powstałego H_2S ,
- spalania związków siarki i oznaczenia powstałego SO_2 .

Metoda spalania może też być z powodzeniem zastosowana do oznaczania całkowitej ilości związków chloru i fluoru. Idea tej metody polega na utlenieniu związków S, Cl, F odpowiednio do SO_2 , HCl i HF, selektywnej absorpcji tych związków oraz ich oznaczeniu znanymi metodami analitycznymi.

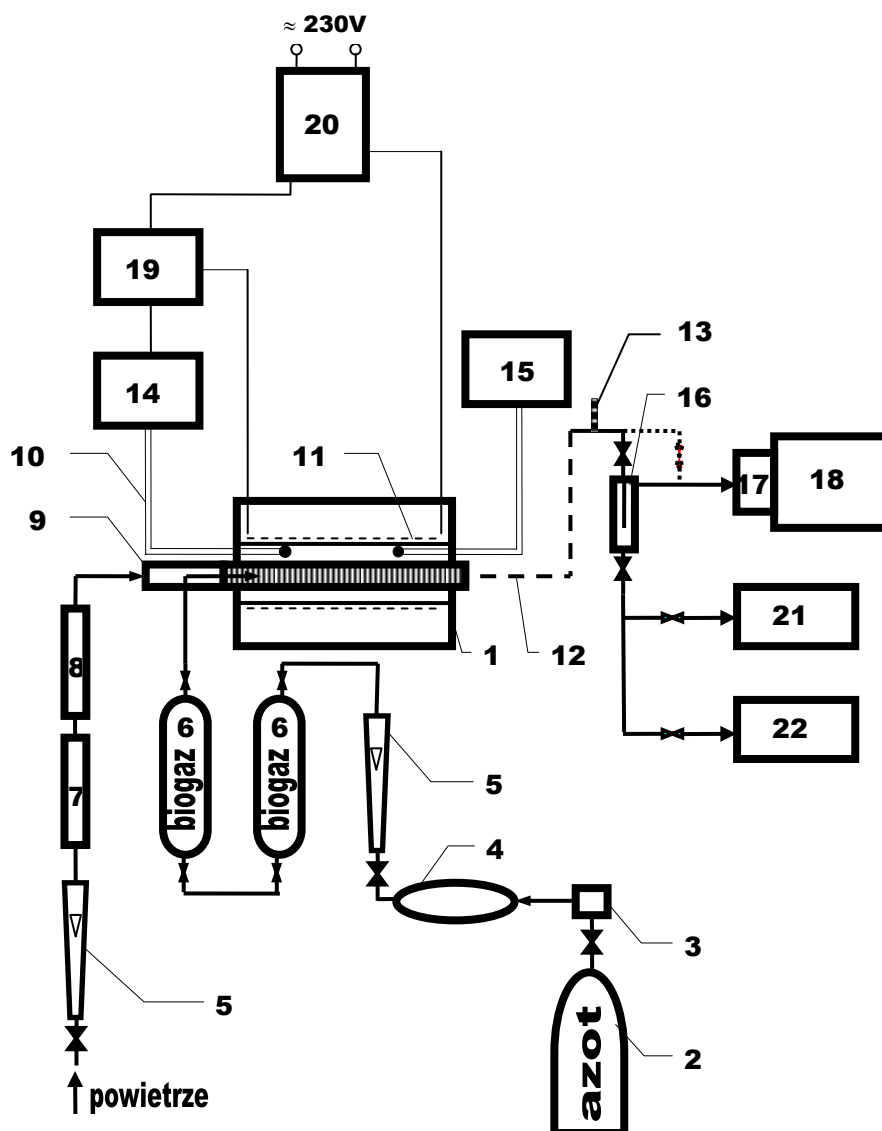
Do oznaczenia SO_2 , ze względu na selektywność i neutralność wobec innych składników biogazu, autorzy zdecydowali się zastosować metodę spektrofotometryczną [12]. Zasada metody polega na oznaczaniu ilości ditlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze tetrachlorortęcianu sodowego oraz spektrofotometrycznym oznaczeniu powstałego kompleksu. Ditlenek siarki tworzy z tetrachlorortęcianem sodowym dichlorosiarczynortęcian sodowy. Związek ten reaguje ilościowo w obecności kwasu amidosulfonowego z formaldehydem i chlorowodorkiem p-rozaniliny w kwasie solnym, tworząc intensywnie zabarwiony, czerwono-fioletowy kompleks kwasu p-rozanilino-metylosulfonowego. Intensywność powstałego zabarwienia zależy od zawartości ditlenku siarki w próbce.

Celem oznaczenia HCl i HF produkty spalania biogazu pochłaniano w wodzie dejonizowanej, a roztwór posorpcyjny analizowano na zawartość jonów Cl^- i F^- za pomocą chromatografu jonowego IC HIC-6 firmy SHIMADZU z detektorem konduktometrycznym i kolumną anionową PRP-X100 firmy HAMILTON.

5. Charakterystyka instalacji i metodyki badawczej

Podstawowym elementem instalacji (rys. 1) jest piec do bezpłomieniowego spalania biogazu (rys. 2), wyposażony w rurę kwarcową, zamontowaną wewnątrz rury korundowej, na której nawinięto element grzejny (11), w postaci kanthalowego drutu oporowego. Rura kwarcowa wyposażona została w obustronne szlify, przy czym szlif wlotowy służył do podłączenia szklanej głowicy-palnika (9) a szlif wylotowy – do podłączenia szklanej chłodnicy (12). Do kontroli i regulacji temperatury spalania zastosowano dwie termopary NiCr-Ni (10), zamocowane pomiędzy obiema rurami. Napięcie regulowano za pomocą laboratoryjnego transformatora regulacyjnego (20). Zasilanie drutu oporowego odbywało się poprzez stycznik (19), sterowany przez mikroprocesorowy rejestrator i regulator temperatury (14). Rejestrator otrzymywał sygnał napięciowy z termopary usytuowanej w pobliżu punktu wprowadzania biogazu do rury kwarcowej. Dodatkowo rejestrowana była, na miliwoltomierzu cyfrowym (15), temperatura drugiej termopary, usytuowanej przed wylotem z pieca. Bezpośrednio przed i po pomiarze kontrolowano również manualnie temperaturę wewnątrz rury kwarcowej za pomocą analogicznych termopar. Piec zaizolowano 150 mm

warstwą kwarcowej wełny termoizolacyjnej o odporności termicznej do 1430°C a całość pokryto blachą duralową.

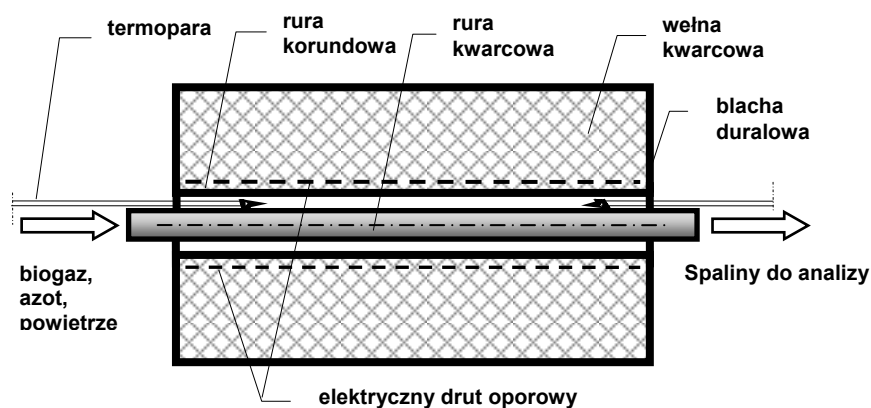


Rys. 1. Instalacja badawcza do pomiarów całkowitych stężeń związków S, Cl i F w biogazie – schemat ideowy;

- 1 – piec, 2 – butla ze sprężonym azotem, 3 – reduktor ciśnienia, 4 – elastyczny worek, 5 – rotametr, 6 – odbieralniki do gazu, 7 – kolumna z węglem aktywnym, 8 – adsorber związków kwaśnych, 9 – głowica wlotowa, 10 – termopara, 11 – element grzejny, 12 – chłodnica, 13 – termometr, 14 – regulator z rejestratorem, 15 – miliwoltomierz, 16 – płuczki aspiracyjne, 17 – osuszacz, 18 – aspirator, 19 – przekaźnik, 20 – autotransformator, 21 – spektrofotometr, 22 – chromatograf jonowy.

Powietrze do spalania podawane było do pieca przez rotametr (5), kolumnę z sorbentem związków kwaśnych (7) oraz kolumnę z węglem aktywnym (8). Biogaz kierowany był do pieca z odbieralników (6), za pomocą azotu klasy czystości 5,0 (99,999%), podawanego z butli (2), przez reduktor ciśnienia (3), elastyczny worek z tektury (4) i rotametr (5). Biogaz z azotem wprowadzane były do pieca dyszą zamontowaną w głowicy wlotowej (9), gdzie

w strefie temperatury 1200°C następował ich kontakt z tlenem z powietrza. Zastosowany sposób wprowadzania powietrza zapewniał turbulentne warunki mieszania mediów, a zadane strumienie objętości powietrza i biogazu oraz ich proporcje zapewniały bezpieczne i stabilne warunki bezpłomieniowego spalania (tlenia) w rurze kwarcowej oraz stosunkowo długi czas kontaktu, powyżej 7s. Spalanie biogazu w tych warunkach prowadziło do pełnego utlenienia związków S, Cl i F. Produkty spalania, po schłodzeniu na łączniku szklanym (12) do temperatury około 60°C, tj. wyższej o 20-30°C od temperatury punktu rosy spalin, kontrolowanej termometrem (13), kierowane były do zestawu płuczek aspiracyjnych (16), po czym poddawane były analizom za pomocą spektrofotometru (21) lub chromatografu jonowego (22). Przepływ mediów oraz regulację i rejestrację strumienia objętości zapewniał automatyczny aspirator (18), wyposażony w silikażelowy osuszacz gazów (17).



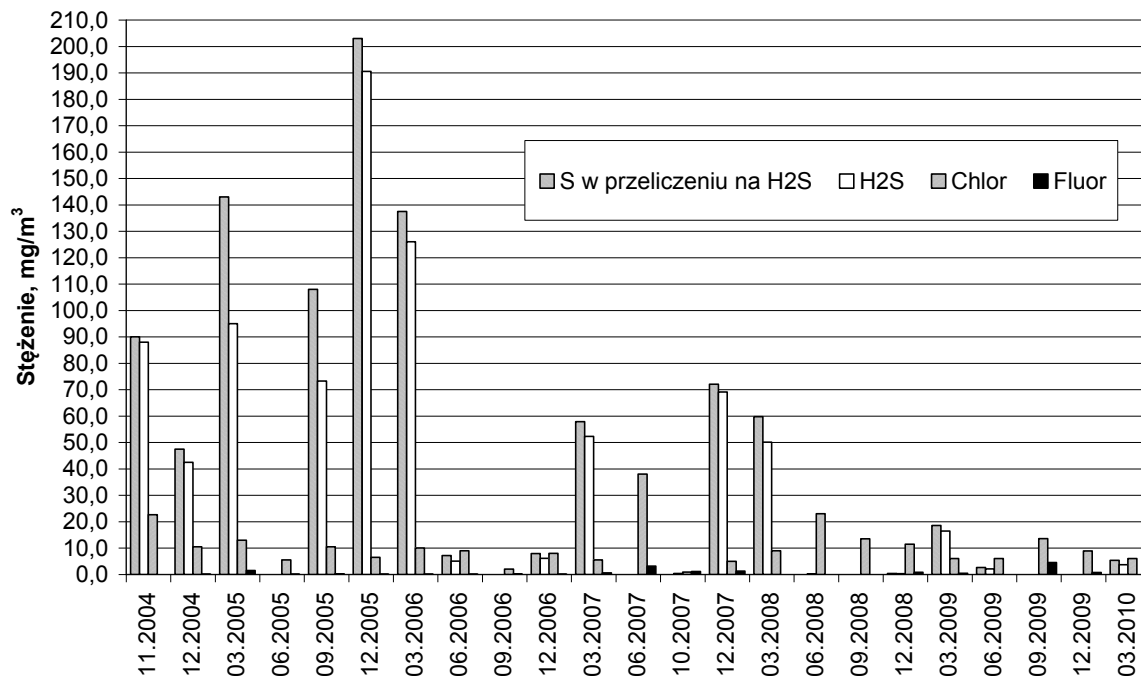
Rys. 2. Piec do bezpłomieniowego spalania biogazu - schemat ideowy

Pomiary rozpoczynano od wyrównania ciśnienia w odbieralnikach biogazu z ciśnieniem atmosferycznym, podłączenia odbieralników, kolumn czyszczących powietrze i zestawu płuczek oraz wygrzania pieca do założonej temperatury. Sumaryczna objętość biogazu zależała od mierzonego równoległe z jego poborem stężenia siarkowodoru metodą spektrofotometryczną [15]. Po osiągnięciu żądanej temperatury w piecu, celem przepłukania instalacji i wygrzania szklanego łącznika przed płuczkami, uruchamiano aspirator (przy otwartym dopływie powietrza, zamkniętym dopływie azotu i biogazu oraz otwartym obejściu płuczek), a następnie, po ustabilizowaniu się temperatur, zamykano obejście i otwierano przepływ przez płuczki, uruchamiano przepływ azotu, otwierano zawory przy odbieralnikach biogazu oraz regulowano przepływy mediów, tak aby przepływ powietrza wynosił 40-50 dm³/h a przepływ azotu – około 1 dm³/h. W kolejnych odstępach 20 minutowych zwiększano przepływ azotu odpowiednio do 2, 6 i 12 dm³/h. Pomiar kończono przez zamknięcie przepływu azotu i wyłączenie aspiratora, po osiągnięciu co najmniej 10-krotnego przepłukania odbieralników. Przykładowy czas spalania próbki biogazu o objętości 5 dm³ wynosił około 7 godzin. Posorpcyjne roztwory z płuczek kierowane były do analiz, na zawartość SO₂, HCl i HF, na podstawie których obliczano sumaryczną zawartość badanych pierwiastków w biogazie.

6. Wyniki badań

Na rys. 3 przedstawiono wyniki badań biogazu na całkowitą zawartość siarki, chloru i fluoru opisaną powyżej metodą oraz, dla celów porównawczych, wyniki równoległych pomiarów stężeń H₂S metodą spektrofotometryczną. Badania dotyczyły oczyszczonego, za pomocą rudy darniowej i adsorberów z węglem aktywnym, biogazu zasilającego dwa silniki

gazowe generatorów o nominalnej mocy elektrycznej 601 kW każdy. Wyniki stanowią uśrednioną wartość dla dwóch pracujących równolegle generatorów, przeliczoną na warunki normalne (273K, 101,3 kPa) i gaz suchy. Obserwowany spadek stężeń związków siarki w badanym okresie wynikał z wdrażanego od 2006 r. systemu strącania siarkowodoru w miejskiej sieci kanalizacyjnej.



Rys. 3. Stężenia wybranych składników biogazu, przed jego spalaniem w silnikach gazowych generatorów [16]

7. Wnioski

Zaproponowana metoda oznaczania sumarycznych zawartości związków siarki, chloru i fluoru w biogazie nie posiada wad metod przedstawionych we wstępie pracy. Do jej najważniejszych zalet należą: możliwość oznaczeń wszystkich trzech pierwiastków w jednym urządzeniu, niski koszt budowy instalacji, wyeliminowanie stosowania wodoru i tlenu, bezpieczeństwo obsługi, pełna kontrola nad automatycznie regulowaną temperaturą spalania dzięki zastosowaniu ogrzewanej elektrycznie rury do spalań i stosownej automatyki, inicjowanie procesu spalania bez potrzeby demontażu palnika i in. Sprawą kluczową dla efektu badań, tj. pełnego utlenienia związków S, Cl, F, było ustalenie optymalnej temperatury spalania oraz wiarygodna jej kontrola i automatyczna regulacja. Liczne badania optymalizacji metody, które przeprowadzili autorzy, pozwoliły na dobór właściwego stosunku strumieni objętości powietrza do biogazu, zapewniającego wystarczająco długi czas kontaktu reagentów i bezpieczne pod względem wybuchowości warunki spalania.

Metoda została przetestowana i zweryfikowana w ramach pomiarów biogazu prowadzonych cokwartalnie od 2004 r. przez autorów pracy na jednej z krajowych oczyszczalni ścieków miejskich. Jednym z ważniejszych efektów poznawczych wykonanych badań zmienności stężeń siarki siarkowodorowej, siarki ogólnej oraz sumarycznych zawartości związków chloru i fluoru w biogazie, oprócz wyznaczenia zakresu zmienności badanych stężeń w typowym biogazie, pochodzącym z fermentacji osadów ściekowych

w okresie wieloletnim, jest określenie udziału siarki siarkowodorowej w siarce ogółem. Wykazano, że udział ten może wahać się od 66 do 98%, wynosząc średnio 83%. Potwierdzono tym samym, że okresowe badania siarki ogółem, oprócz rutynowo wykonywanych na oczyszczalniach ścieków pomiarów zawartości siarkowodoru w biogazie, są uzasadnione i konieczne.

Literatura

1. Polityka energetyczna Polski do roku 2030, Ministerstwo Gospodarki, 2009
2. PN-EN 24260:2002
3. PN-EN ISO 6326-5:2005
4. Gaj K., Cybulska H., Knop F., Steininger M.: Examination of biogas hydrogen sulphide sorption on a layer of activated bog ore, *Environ. Prot. Eng.*, 2008, nr 4, 33-41.
5. Gaj K. i in.: Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń powietrza. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 1999, nr 4, 337-344
6. Wasiak W., Urbaniak W.: Powstawanie, zagrożenia i analiza biogazu emitowanego przez wysypiska i oczyszczalnie ścieków, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 1997, nr 4, 631-641.
7. Molenda J., Steczko K.: *Ochrona środowiska w gazownictwie i wykorzystaniu gazu*, WNT, Warszawa 2000.
8. Hagen M., Polman E.: Adding Gas from Biomass to the Gas Grid, Contract No XVII/4.1030/Z/99 – 412, Final Report, Danisch Gas Technology Centre, Swedisch Gas Center, 2001.
9. Instrukcja Techniczna nr 1000-0300, Jenbacher, 2005
10. Heinze U., Rockmann G., Sichtung J.: *Energetische Verwertung von Biogasen, Bauen für die Landwirtschaft*, Heft, 2000, nr 3, 25-29
11. Brzuzy L.P., Hites R.A.: Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 3646-3648
12. PN-ISO 6767:1997
13. PN-EN 24260:2002
14. PN-EN ISO 6326-5:2005
15. PN-Z-04015-13:1996
16. Gaj K. i in.: Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. PWr., SPR nr: 35/04, 43/04, 2/05, 13/05, 16/05, 29/05, 8/06, 13/06, 23/06, 40/06, 8/07, 13/07, 26/07, 34/07, 3/08, 12/08, 19/08, 31/08, 6/09, 13/09, 18/09, 33/09, 9/10.