

Temat pracy:

Badania biogazu przed i za filtrem siloksanów w celu sprawdzenia stanu złoża węgla aktywnego i określenia częstotliwości wymiany na Oczyszczalni Ścieków Pomorzany oraz badanie biogazu surowego na Oczyszczalni Ścieków Zdroje

Kierownik pracy: prof. dr hab. inż. Jacek Przepiórski

Wykonawca pracy: dr inż. Piotr Miądlicki

Wykonano na zlecenie: Zakład Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o.

Ul. Golisza 10, 71-682 Szczecin, NIP 8512624854

Szczecin, czerwiec 2023 r.

Cel pomiarów

Określenie jakościowe oraz ilościowe składników biogazu z oczyszczalni ścieków, ul. Tama Pomorzańska 8, Szczecin.

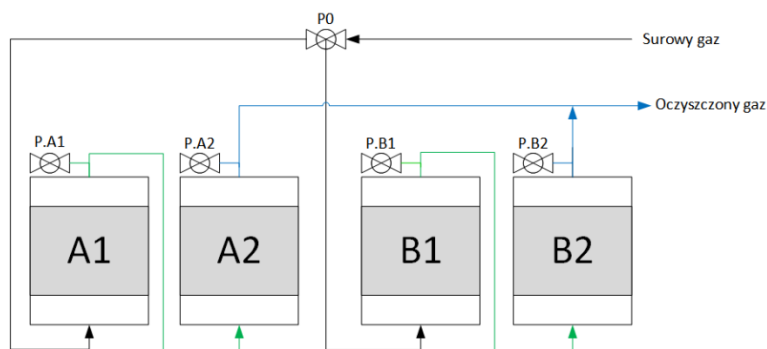
W porozumieniu ze zlecniodawcą oznaczano:

Siloksany, w tym:

- Hexamethylcyclotrisiloxane, CAS: 541-05-9
 - Octamethylcyclotetrasiloxane, CAS: 556-67-2
 - Decamethylcyclopentasiloxane, CAS: 541-02-6
 - Hexamethyldisiloxane, CAS: 107-46-0
 - Octamethyltrisiloxane, CAS: 107-51-7
 - Decamethyltetrasiloxane, CAS: 141-62-8
 - Dodecamethylpentasiloxane, CAS: 141-63-9
 - Tetradecamethylhexasiloxane, CAS: 107-52-8
- H_2S , NH_3 ,
 - główne składniki biogazu: CH_4 , CO_2 , O_2 ,
 - wilgotność.

Dzień i miejsce poboru próbek

Próbki na potrzeby przeprowadzenia analiz pobrane zostały przez zleceniobiorcę w porozumieniu ze zlecniodawcą (ZWIK), w dniu 19.06.2023 w godz. 9-14, w Oczyszczalni ścieków, ul. Tama Pomorzańska 8, Szczecin, węzeł filtracji (filtry węglowe) biogazu. Próbki gazów pobierano z króćców zamontowanych na elementach instalacji filtracji biogazu. Przez zawory dławiąco zwrotne pobierano gaz w ilości 130 ml/min i przepuszczano przez chłodzone lodem płuczki z metanolem. Gaz pobierano z króćców P.P0, P.A1, P.A2, P.B1, P.B2 (Rysunek 1).



Rysunek 1. Schemat węzła filtracji biogazu w oczyszczalni ścieków Pomorzany

Wilgotność względną mierzono urządzeniem Testo 635-2, a skład biogazu (stężenia H_2S , NH_3 , CO_2 , CH_4 urządzeniem Geotech Biogas 5000. Dodatkowo, stężenie H_2S oznaczano detektorem MultiRAE Lite.

Procedura poboru próbek i szczegóły techniczne

W celu pobrania próbek na potrzeby oznaczenia siloksanów, biogaz przepuszczano przez metanol stanowiący dobry rozpuszczalnik dla tych związków. W tym celu do każdej z 5 płuczek wiano po 15 cm^3 metanolu. Płuczki umieszczono w wodzie z lodem w celu ograniczenia parowania rozpuszczalnika. Przez zawór dławiąco zwrotny pobierano biogaz w ilości 130 ml/min (ustawiony z wykorzystaniem masowego regulatora przepływu Bronkhorst MASS VIEW) i przepuszczano przez płuczki (Rysunek 2) z metanolem przez 4 godziny. Po tym czasie metanol z każdej płuczki umieszczono w fiolkach i zabezpieczono na czas transportu do miejsca wykonania analiz i przechowywano w lodówce w temp. 6°C .



Rysunek 2. Filtry węglowe w węźle filtracji biogazu z elementami do poboru prób..

Metodyka pomiaru ilościowego oraz jakościowego siloksanów (Data wykonania pomiarów: 20.06.2023 godz. 8.00 – 16.00 (Pomorzany) oraz data wykonania pomiarów: 23.06.2023 godz. 8.00 – 16.00 (Zdroje))

Próbki metanolu po absorpcji analizowano z wykorzystaniem układu GC/MS -chromatografu gazowego (Trace GC Ultra) sprzężonego z detektorem mas (DSQ firmy Thermo Electron). Warunki prowadzenia analiz:

- użyta kolumna chromatograficzna: RTX-35 30m x 0,25mm x 0,25µm,
- objętość nastrzyku 2µl.

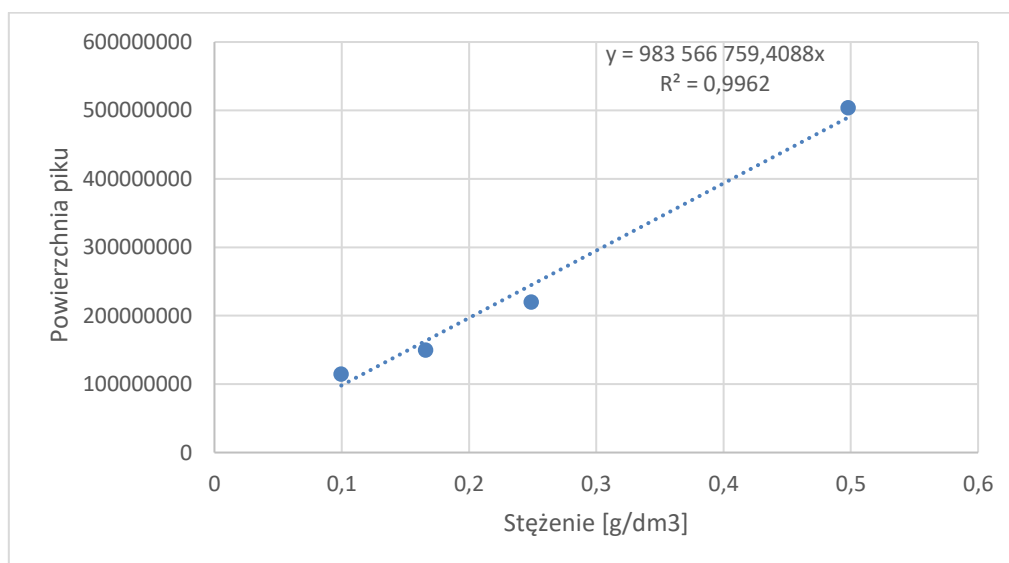
- temperatura dozownika 250°C,
- gaz nośny hel 6.0, przepływ 1ml/min.
- zastosowany program temperaturowy: - Izotermicznie w 40°C przez 5 minut, wzrost temperatury 12°C/min do 300°C, izotermicznie w 300°C przez 2 minuty.
- Temperatura: interfejsu łączącego GC z MS 250°C, źródło jonów 200°C.
- zakres mas MS 45-500u.

W celu identyfikacji siloksanów w metanolu wyznaczono czasy retencji oznaczanych substancji (Tabela 1.)

Tabela 1. Wyznaczone czasy retencji (RT) oznaczanych siloksanów.

D3, Hexamethylcyclotrisiloxane,	(AmBeed CAS: 541-05-9)	RT-5,36
D4, Octamethylcyclotetrasiloxane,	(AmBeed CAS: 556-67-2)	RT-9,15
D5, Decamethylcyclopentasiloxane,	(AmBeed CAS: 541-02-6)	RT-11,30
L2, Hexamethyldisiloxane	(Alfa Aesar CAS: 107-46-0)	RT-2,48
L3, Octamethyltrisiloxane,	(AmBeed CAS: 107-51-7)	RT-6,33
L4, Decamethyltetrasiloxane,	(AmBeed CAS: 141-62-8)	RT-9,97
L5, Dodecamethylpentasiloxane,	(AmBeed CAS: 141-63-9)	RT-12,32
L6, Tetradecamethylhexasiloxane,	(AmBeed CAS: 107-52-8)	RT-14,12

Stężenie zanieczyszczeń z Tabeli 1. oznaczano z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego. W tym celu przygotowano krzywe kalibracyjne oznaczanych siloksanów. Przykładowa krzywa kalibracyjna zależności powierzchni pików od stężenia analitu, dla siloksanu D5, Rys. 3.

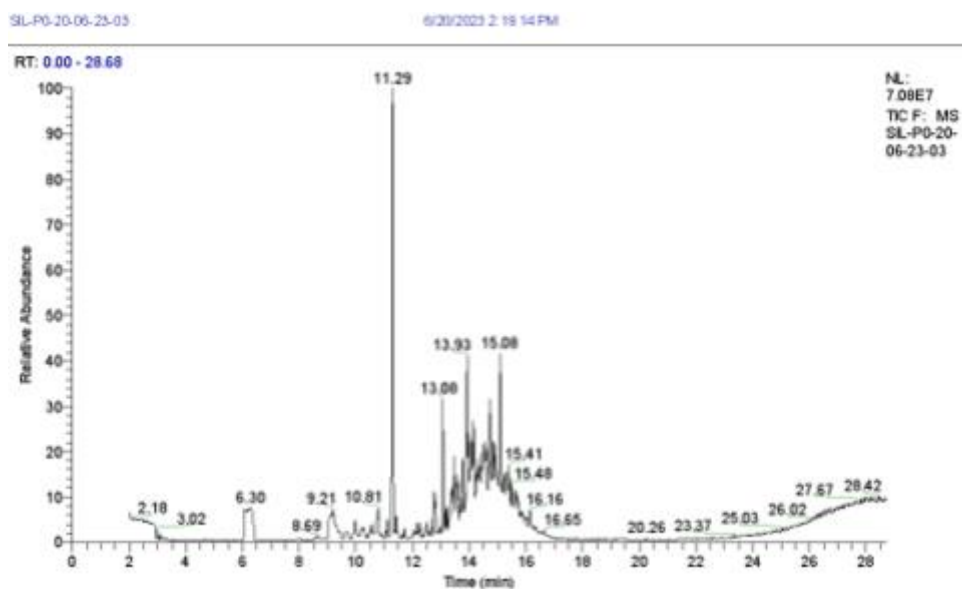


Rysunek 3. Przykładowa krzywa kalibracyjna (GC/MS) dla siloksanu D5

Wyniki i dyskusja

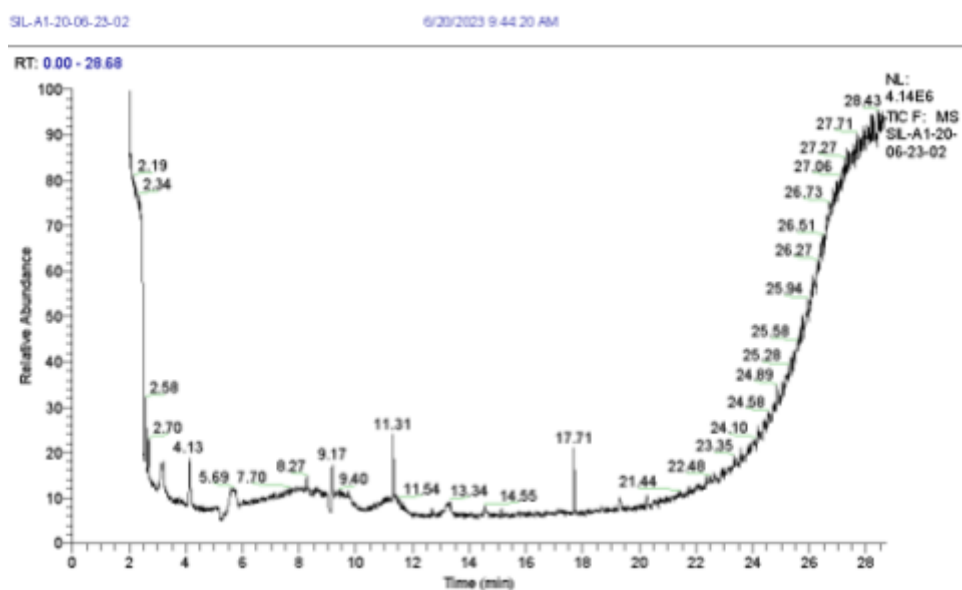
Chromatogramy próbek metanolu po absorpcji biogazu w dniu 19.06.2023 (Pomorzany).

Króciec P.P0.



Rysunek 4. Chromatogram próbki po absorpcji biogazu z króćca P.P0

Króciec P.A1.

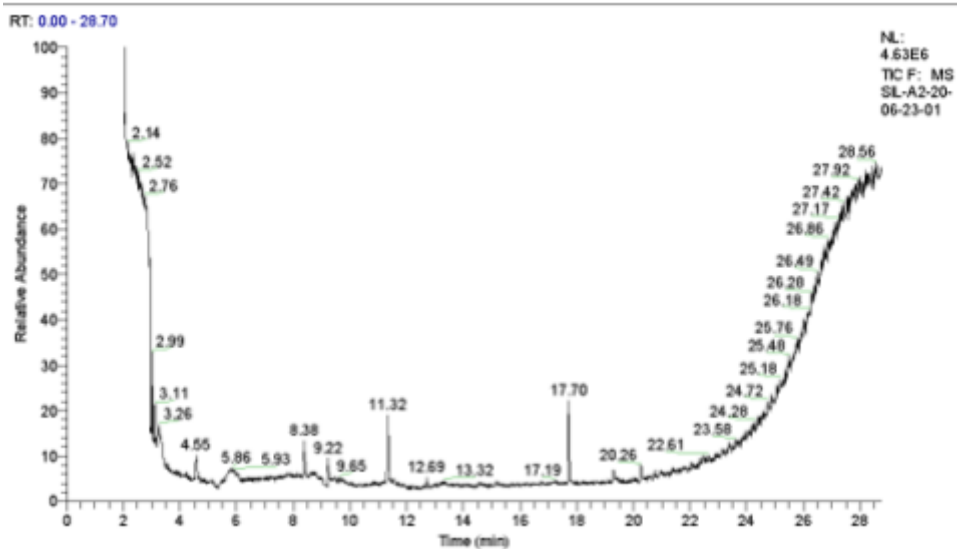


Rysunek 5. Chromatogram próbki po absorpcji biogazu z króćca P.A1

Króciec P.A2.

SL-A2-20-06-23-01

6/23/2023 10:26:49 AM

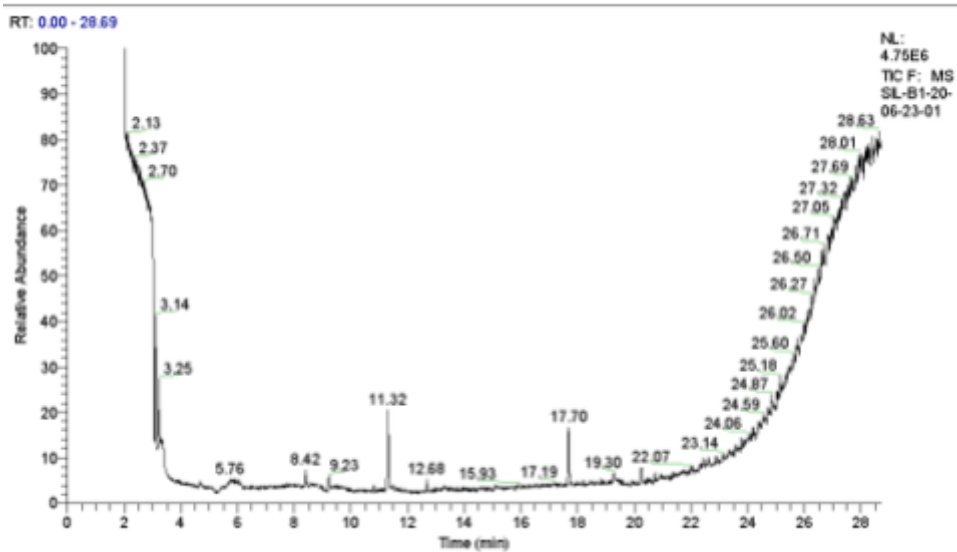


Rysunek 6. Chromatogram próbki po absorpcji biogazu z króćca P.A2

Króciec P.B1.

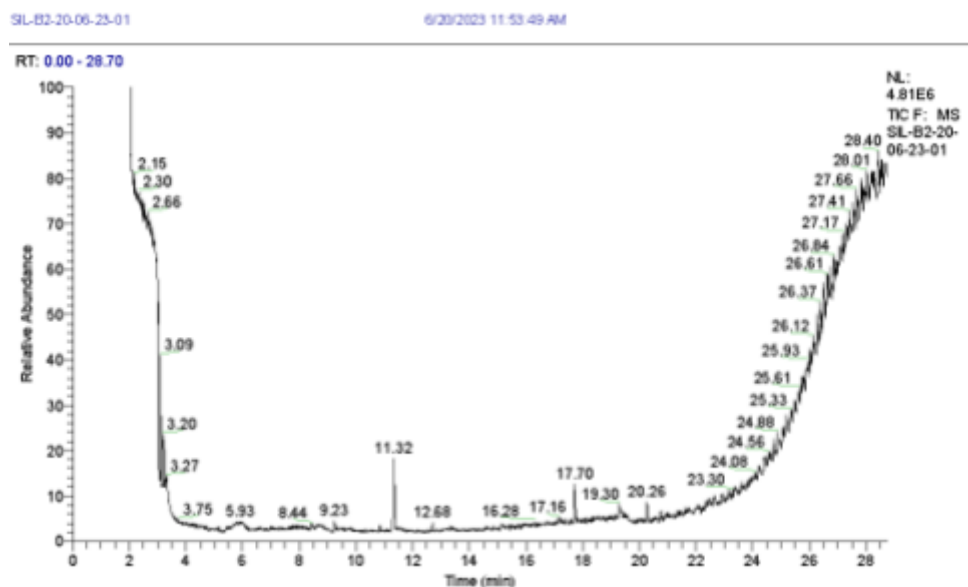
SL-B1-20-06-23-01

6/23/2023 11:10:15 AM



Rysunek 7. Chromatogram próbki po absorpcji biogazu z króćca P.B1

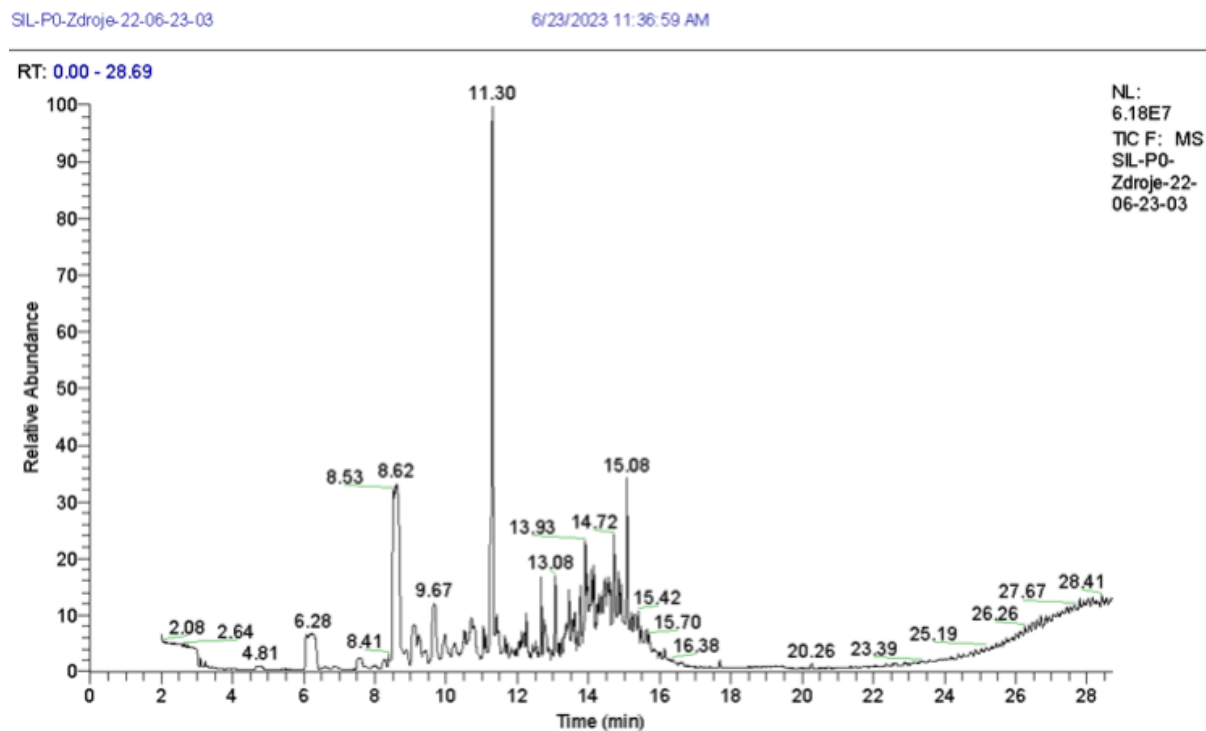
Króciec P.B2.



Rysunek 8. Chromatogram próbki po absorpcji biogazu z króćca P.B2

Chromatogram próbek metanolu po absorpcji biogazu w dniu 22.06.2023.

Króciec P.P0. (Zdroje)



Rysunek 9. Chromatogram próbki po absorpcji biogazu z króćca P.P0

Wynik analizy jakościowej:

W próbkach biogazu surowego, tj. pobranego z króćca P.P0 (Pomorzany) oraz P.P0 (Zdroje) stwierdzono obecność siloksanów D4, D5, L3, L4, L5.

W próbkach pobranych z króćców P.A1, P.A2, P.B1, P.B2 stwierdzono tylko śladowe ilości siloksanu D5 oraz D4

Szczegółowa informacja z wynikami pomiarów dostępna online: [ZWIK.xlsx](#).

Wynik analizy ilościowej:

W celu określenia stężenia siloksanów w metanolu po absorpcji biogazu z króćca P.P0. wykonano 3 analizy w celu uśrednienia otrzymanych wyników. Na podstawie krzywych kalibracyjnych oraz objętości przepuszczonego przez płuczkę biogazu obliczono stężenie siloksanów D4, D5, L4 w surowym biogazie. Siloksany L3 oraz L5 były obecne w ilościach śladowych, Tab. 2.

Tabela 2. Stężenie siloksanów w biogazie przed węzłem filtrów węglowych

Siloksan:	Stężenie [mg/m ³]	
	19.06.2023 (Pomorzany)	22.06.2023 (Zdroje)
D3, Hexamethylcyclotrisiloxane,	0	0
D4, Octamethylcyclotetrasiloxane,	5,7	6,2
D5, Decamethylcyclopentasiloxane,	55,8	80,1
L2, Hexamethyldisiloxane	0	0
L3, Octamethyltrisiloxane,	Ślad	Ślad
L4, Decamethyltetrasiloxane,	1,1	3,9
L5, Dodecamethylpentasiloxane,	Ślad	Ślad
L6, Tetradecamethylhexasiloxane,	0	0

Szczegółowa informacja z wynikami pomiarów dostępna online: [ZWIK.xlsx](#).

Obserwacje, wnioski i rekomendacje

1. W biogazie pobranym w dniu 19.06.2023 (Pomorzany) oraz 22.06.2023 (Zdroje), przed węzłem filtracji węglowej, stwierdzono obecność siloksanów i innych zanieczyszczeń na poziomie normalnym,
2. W biogazie pobranym w dniu 19.06.2023 (Pomorzany), po filtracji węglowej (zarówno po pierwszych jak i po drugich filtrach każdego z dwóch ciągów):
 - nie stwierdzono obecności siloksanów z grupy L oraz siloksanów D3 i D4,
 - stwierdzono niewielkie ilości (na poziomie ok. 100x niższym w porównaniu z gazem surowym) siloksanu D5 oraz śladowe ilości siloksanu D4,
3. Wszystkie filtry węglowe wykorzystywane do filtracji biogazu spełniają swoją funkcję – skutecznie usuwają siloksany, przy czym z czasem eksploatacji złoża zauważa się niewielki wzrost stężeń siloksanów D5 i D4. Obserwowany wzrost może być skutkiem stosunkowo wysokiej temperatury złoża w okresie lata (26-27°C) w porównaniu z okresami zima/wiosna (17-22°C). Wzrost temperatury powoduje zmniejszenie adsorpcji.
4. Brak niepokojących wyników analiz.
5. Rekomenduje się wykonanie dodatkowych pomiarów w sierpniu.