



Czym są siloksany?

Wytwarzanie energii elektrycznej z komór fermentacyjnych oraz składowisk odpadów cieszy się coraz większym zainteresowaniem, ponieważ wytwarzana biogaz jest formą energii odnawialnej. Związki krzemoorganiczne są obecne w produktach takich jak szampony i kosmetyki, a także produkty przemysłowe i smary, które trafiają na wysypiska odpadów. Związki te uwalniane są jako siloksany, w postaci biogazu czy gazów fermentacyjnych.

Problemy generowane przez siloksany

Siloksany stanowią niewielkie zagrożenie dla atmosfery pod względem ich emisji, jednak gdy są spalane, to wytwarzana krzemionka jest bardzo szkodliwa dla ruchomych części silników gazowych. Ostatecznie, zwiększone zostają koszty utrzymania przy niższej produkcji energii, co powoduje mniejszą wydajność energetyczną. Przy stale rozwijającym się rynku, potrzeba analizy zawartości siloksanów stała się ważnym elementem oceny biogazu. Operator spalarni, może określić ilość usuwanych siloksanów podczas wstępnego spalania biogazu. Umożliwia to zastosowanie bardziej opłacalnego systemu oczyszczania oraz określenie skuteczności jego działania.

Analiza

Pomiar siloksanów następuje w widmie średniej podczerwieni w obszarze absorpcji 850 – 1250 cm^{-1} . W tym zakresie widoczna jest absorpcja IR, powodowana przez rozciąganie połączeń pomiędzy cząsteczkami Si-O oraz minimalnymi zakłóceniami pochodzącymi z CH_4 .

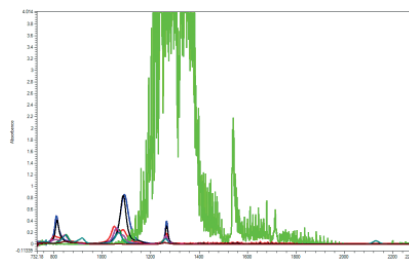
Firma Protea opracowała model analityczny, umożliwiającą specjację siloksanów w trybie on-line. Technika pełnego spektrum FTIR pozwala na pomiar głównych komponentów gazowych oraz CH_4 , CO_2 , NH_3 itp. Gazy składowiskowe zawierają szereg popularnych siloksanów oraz innych związków, które zamieszczono w poniższej tabeli. Skład biogazu będzie różny dla każdego ze składowisk odpadów czy innych źródeł. Firma Protea opracowała listę, zawierającą większość występujących w biogazach prostych i cyklicznych związków siloksanowych. Trimetylosilanol, chociaż nie jest siloksanem, może prowadzić do tworzenia siloksanów i jako taki związek został uwzględniony w modelu analitycznym.

Pomimo, że właściwości absorpcyjne grup siloksanowych są podobne, to zmiany w odpowiedzi poszczególnych związków, ze względu na niewielkie różnice częstotliwości drgań cząsteczek. W ten sposób możliwe jest uzyskanie unikalnego znacznika dla każdego gatunku siloksanów oraz wygenerowanie dokładnego modelu analitycznego dla procesu fermentacji.

Pełna nazwa siloksanu	Komponent	Punkt wrzenia /°C	Masa molowa
Pentametylodisiloksan	PMDS	86	148,35
Heksametylodisiloksan	L2	101	162,38
Heksametylocyklotrisiloksan	D3	134	222,46
Oktametylotrisiloksan	L3	153	236,53
Oktametylocyklotetrasiloksan	D4	175-176	296,62
Dekametylotetrasiloksan	L4	194	310,69
Dekametylocyklopentasiloksan	D5	211	370,77
Dodekametylocykloheksasiloksan	L5	230	384,84
Dodekametylocykloheksasiloksan	D6	245	444,93
Trimetylosilanol	TMS	98-99	90,12
Metan	CH_4	Gazy tła	16,04
Dwutlenek węgla	CO_2		44,01
Siarkowódz	H_2S		34,08
Amoniak	NH_3		17,03

Rozwiązanie atmosFIR

Obecnie nie została opracowana standardowa metodyka do pomiarów gazowych siloksanów oraz brakuje również systemu monitoringu on-line dla procesów fermentacyjnych. Zwykła metoda analizy gazu, polega na ekstrakcji próbki gazu i jej analizy poza zakładem. Podczas ekstrakcji próbek gazowych, nieuchronnie następują straty siloksanów, ponieważ próbka może zostać zaadsorbowana na ścianie pojemnika. Często stosowaną metodą poboru jest absorpcja do cieczy i następnie analiza przez GC-MS lub GC-FID, jednakże nie jest to bezpośredni odczyt próbki gazowej.

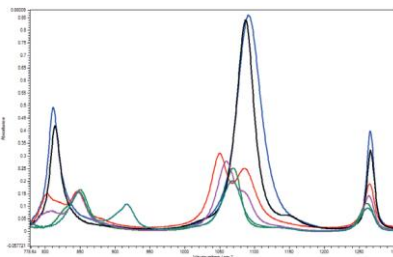


Rys. 1. Wysokie stężenia metanu z niewielką interferencją na absorpcje siloksanów.

Chemometria

Firma Protea jest dumna z faktu generowania dokładnych informacji dotyczących kalibracji oraz tych informacji do konkretnego modelu chemometrycznego dla aplikacji. Do analizy siloksanów używana jest technika modelowania PLS, która odnajduje subtelne różnice w widmach kalibracyjnych, a następnie wykorzystuje te informacje do przewidywania stężenia. Pozwala to na specjację i kwantyfikację każdego siloksanu.

Ponadto, model generuje również odpowiedzi zakłócające dla CH_4 i CO_2 i umożliwia dokładne uwzględnienie nakładania się absorbancji gazów tła.



Rys. 2. Widmo FT-IR dla siloksanów.

Systemy

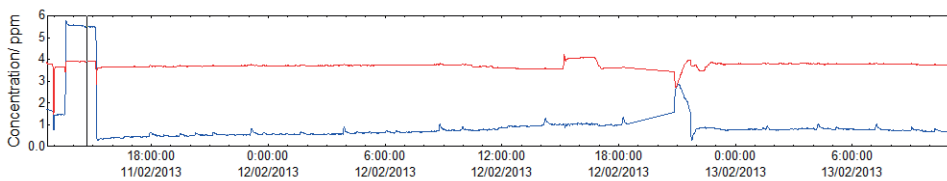
Analizator atmosFIR FTIR firmy Protea, w celu uzyskania wysokiej wydajności dla konkretnego zastosowania, może być dostarczony zgodnie ze specyfikacją klienta. Granice wykrywalności dla standardowego modelu analizy siloksanu podsumowano w tabeli 2. Wartości te zostały obliczone dla standardowego produktu. Dla konkretnych potrzeb klienta, analizator można ulepszyć, robiąc modyfikacje sprzętu i parametrów gromadzenia danych. Analizator atmosFIR FTIR wykorzystuje detektory DTGS do pomiaru siloksanów. Inne systemy FTIR wykorzystują różnorodne chłodzone detektory MCT. Detektory te mają ograniczony zakres detekcji IR i nie są w stanie wykryć wszystkich widm dla siloksanów. Do analizy widm absorpcyjnych poniżej 950 cm^{-1} , detektor MCT wymaga chłodzenia kriogenicznego, które nie jest idealnym rozwiązaniem do monitoringu ciągłego.

Komponent	PMDS	L2	D3	L3	D4	L4
LDL/ppm	0,0041	0,0215	0,0145	0,0033	0,0144	0,0029
Komponent	D5	L5	D6	TMS		
LDL/ppm	0,0036	0,00291	0,0036	0,691		

Pomiary

Przykładowe dane pozyskane z przebiegów online na składowisku pokazują przewagę jednego z rodzajów siloksanu, w tym przypadku to D4, oktametylocyklotetrasiloksan, ze śladami innych siloksanów.

Komponent	PMDS	L2	D3	L3	D4	L4
Stężenie/ppm	0,5	0,66	0,01	0,29	1,25	0,37
Komponent	D5	L5	D6	TMS	NH ₃	
Stężenie/ppm	0,51	0,01	0,01	1,8	0,59	
Komponent	CH ₄	CO ₂				
Stężenie/ppm	43,12	34,47				



Rys. 3. Trendy pomiarowe dla D4 i L2 mierzone przez analizator firmy Protea.

Systemy ciągłego monitoringu firma Protea, można skonfigurować w taki sposób, że będą oznaczane pojedyncze siloksany lub też ich całkowita suma, w zależności od tego, która informacja jest bardziej pożądana. Pomiar siloksanów oraz kwantyfikacja dla gazów tła CH_4 i CO_2 , pomagają kontrolować i poprawiać proces spalania biogazu.

Za pomocą atmosFIR można również zidentyfikować inne obecne w biogazie związki takie jak NH_3 czy związki siarki, H_2S oraz merkaptany. Analizator zapewnia kompletne narzędzie analityczne dla zakładu.

Technika pomiarowa MLU:

Kompletne systemy oraz przyrządy do pomiarów w emisji i imisji zanieczyszczeń do powietrza. Przenośne przyrządy pomiarowe (GC, PID, FTIR, NDIR), poborniki pyłu. Serwis i kalibracja przyrządów pomiarowych.

Wszystkie informacje były dokładnie sprawdzone. MLU-PL nie ponosi odpowiedzialności w wypadku zaistniałych błędów.
Tłumaczenie MLU-PL, Styczeń 2022. Wersja 1.0

MLU

MLU

dostarcza i serwisuje
kompletne systemy
monitoringu
zanieczyszczeń do
powietrza
oraz aparaturę procesową

MLU Polska:
ul. Połomińska 16
40-585 Katowice
Polska

<https://www.mlu.pl>

biuro@mlu.pl

tel.+48 32 25 19 354



**Pomiar siloksanów
w biogazie za
pomocą FTIR**

