

# Analiza IR biogazu pochodzącego z przeróbki odpadów gorzelnianych

## IR analysis of biogas from the processing of distiller's waste

Agnieszka Wieczorek

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Technika spektrometrii w podczerwieni (IR) stosowana jest do identyfikacji substancji organicznych, polimerowych i w niektórych przypadkach materiałów nieorganicznych. Zgodnie z tezą, że era paliw kopalnych powoli zbliża się do końca, zaistniała konieczność szukania i testowania alternatywnych źródeł energii. Gaz ziemny zawierający metan stanowi źródło energii wytwarzające duże ilości gazów cieplarnianych. Magazynowanie i wytwarzanie energii z paliw takich jak biogaz stanowi jedno z wielu innowacyjnych podejść podczas produkcji w zamkniętych, neutralnych pod względem CO<sub>2</sub> obiegach (biogazownie). Technologie służące do wytwarzania biogazu i wykorzystujące biogaz kwalifikują się do otrzymania dofinansowania wspierającego rozwój OZE. Biogaz jest uważany za odnawialne źródło energii, obieg węgla w cyklu produkcji jego surowców i zużycia jest zamknięty i nie wiąże się z emisją netto dwutlenku węgla. Spektrometry IR pracujące zarówno w zakresie średniej, jak i bliskiej podczerwieni dają możliwości analizy chemicznej i materiałowej z dużą czułością i dokładnością, przez co mogą być szeroko stosowane w monitorowaniu środowiska lub do kontrolowania prowadzonych procesów technologicznych. W artykule opisano analizę próbek biogazu za pomocą spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera z zastosowaniem kuwety gazowej o regulowanej drodze optycznej. Badane próbki pochodzą z przerobu odpadów gorzelnianych. Przedstawiono analizę próbek gazów wzorcowych będących głównymi składnikami biogazu oraz dokonano porównania otrzymanych widm IR z widmami rzeczywistych próbek biogazu. Podjęto próbę określenia możliwości użycia tej techniki do wykrywania zanieczyszczeń, takich jak obecność gazowego amoniaku. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwości analityczne badania głównych składników biogazu. Zawartość substancji będących zanieczyszczeniami biogazu może okazać się za niska do ich oznaczenia w przypadku ich śladowych ilości, wtedy spektrometria IR może okazać się niewystarczająca m.in. do oceny skuteczności prowadzonych procesów oczyszczania biogazu, dlatego należy ją stosować w połączeniu z analizą GC.

**Słowa kluczowe:** spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), kuweta gazowa IR, biogaz.

**ABSTRACT:** The infrared (IR) spectrometry technique is used to identify organic substances, polymers and, in some cases, inorganic materials. In line with the thesis that the era of fossil fuels is slowly coming to an end, there has been a need to search for and test alternative energy sources. Natural gas containing methane is an energy source that produces large amounts of greenhouse gases. Storing and producing energy from fuels such as biogas is one of the many innovative production approaches in closed, CO<sub>2</sub>-neutral circuits (biogas plants). Technologies for the production and use of biogas are eligible for funding supporting the development of renewable energy sources. Biogas is considered to be a renewable energy source, the carbon cycle in its raw material production and consumption is closed, with zero net carbon emissions. IR spectrometers operating both in the mid-infrared and near-infrared range provide the possibility of chemical and material analysis with high sensitivity and accuracy, therefore they can be widely used in environmental monitoring or to control technological processes. The article describes the analysis of biogas samples by Fourier transform infrared spectrometry with the use of a gas cuvette with adjustable optical path. The tested samples come from the processing of distiller's waste. The paper presents the analysis of standard gas samples, which are the main components of biogas, and compares the obtained IR spectra with the spectra for real biogas samples. An attempt was made to determine the applicability of this technique for the detection of contaminants such as the presence of ammonia gas. The conducted research confirmed the analytical possibilities of examining the main components of biogas. The content of biogas pollutants may turn out to be too low for their determination in the case of trace amounts, and in such a case the IR spectrometry may turn out to be insufficient, e.g. to assess the effectiveness of biogas purification processes, therefore it should be used in conjunction with the GC analysis.

**Key words:** Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), IR gas cell, biogas.

## Wstęp

Zgodnie z tezą, że era paliw kopalnych powoli zbliża się do końca, zaistniała konieczność szukania i testowania alternatywnych źródeł energii. Gaz ziemny zawierający metan stanowi źródło energii wytwarzające duże ilości gazów cieplarnianych. Magazynowanie i wytwarzanie energii z paliw takich jak biogaz stanowi jedno z wielu innowacyjnych podejść podczas produkcji w zamkniętych, neutralnych pod względem CO<sub>2</sub> obiegach (biogazownie). Technologie służące do wytwarzania biogazu i wykorzystujące biogaz kwalifikują się do otrzymania dofinansowania wspierającego rozwój OZE. Biogaz jest uważany za odnawialne źródło energii, obieg węgla w cyklu produkcji jego surowców i zużycia jest zamknięty i nie wiąże się z emisją netto dwutlenku węgla. Bez względu na procesy związane z jego produkcją ważną zawsze będzie analiza otrzymanego biogazu.

W pracy opisującej klasyczną produkcję biogazu w stacji utylizacji, oczyszczalni ścieków przemysłowych i stacji gazu z wysypiska wraz z nowatorskim podejściem sztucznej fotosyntezy z CO<sub>2</sub> nad kwaśnym TiO<sub>2</sub> (Knížek et al., 2018) analizę CH<sub>4</sub> prowadzono przez połączenie dwóch metod: spektroskopii w podczerwieni o wysokiej rozdzielczości z transformacją Fouriera (HR-FTIR) do analizy głównych składników oraz czulej metody spektrometrii masowej wykorzystującej rurę przepływową jonów (SIFT-MS) z chromatografią gazową (GC-MS), które z kolei najlepiej nadają się do analizy śladowej. Śladowe ilości gazów mogą oddziaływać korozyjnie lub toksycznie, niska jakość mieszaniny obniża efektywność produkcji energii itp. Połączenie tych metod dostarczyło więcej informacji niż jakakolwiek z nich osobno. Daje to nowe

możliwości analityczne w podejściu do badania paliw, w tym mieszanin gazowych. Literatura zawiera również przykłady zastosowania chromatografii gazowej i spektroskopii FTIR do celów badania biogazu powstałego z nawozu zwierzęcego oraz odpadów z produkcji kawy (Corro et al., 2013). Analiza GC i FTIR wykazała obecność ponad 70 związków chemicznych w biogazie powstałym po czterech miesiącach współfermentacji, w tym kilku związków niebezpiecznych dla środowiska i zdrowia zwierząt, takich jak kwas izocyjanianowy i bromometan, a w konsekwencji konieczność oczyszczania powstałego biogazu. Analizy wskazały na potrzebę oczyszczenia powstającego biogazu. Wyniki przedstawione w pracy Corro et al. (2013) wskazały także na fakt, że również technologia spalania powinna zostać unowocześniona, aby zapobiec emisjom niebezpiecznych substancji do atmosfery.

W ostatnich latach Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy wielokrotnie zajmował się tematyką pozyskiwania, uzdatniania, jak i wykorzystania biogazu (Holewa et al., 2012; Piskowska-Wasiak, 2015; Rogowska i Pajda, 2020). Zakład Analiz Naftowych INiG – PIB posiada zestaw składający się ze spektrometru fourierowskiego IR INVENIO R wraz ze szklaną kuwetą gazową firmy Bruker (rysunek 1), umożliwiającą pomiary gazów, o długości drogi optycznej od 0,8 m do 8 m. Jest on modułem badawczo-analitycznym będącym częścią stanowiska do badań nowych proekologicznych paliw.

Dzięki regulowanej drodze optycznej w celu wykonania pomiarów nie zachodzi potrzeba wprowadzania próbki gazowej pod ciśnieniem, gdyż zwiększanie lub zmniejszanie nachylenia lustra, a w efekcie zwiększenie liczby odbić promienia lasera przechodzącego przez fazę gazową pozwala na



Rysunek 1. Szklana kuweta gazowa (Bruker)

Figure 1. Glass gas cell (Bruker)

regulację intensywności pasm zarówno w przypadku małych, jak i większych zawartości składników gazu. Światło, które wpada przez okno do lustra, skupia się na płaszczyźnie lustra przeciwnego. Rozchodzi się w drodze do tego lustra, odbija się i ponownie skupia w kierunku lustra przeciwnego.

Jako gaz referencyjny do pomiarów przyjęto hel. Pomiary wykonywano dla długości optycznej 8 m.

### Analiza próbek biogazów

Wykonano analizę dwóch próbek biogazów (oczyszczonego i nieoczyszczonego) pochodzących z przeróbki odpadów gorzelnianych, gdzie oprócz metanu, dwutlenku węgla, tlenu, azotu występują związki siarki (w tym siarkowodór), amoniak i inne zanieczyszczenia. Otrzymane widma IR przedstawiono na rysunku 2. Podczas pomiaru nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy przeanalizowanymi próbkami.

### Analiza porównawcza próbek gazów

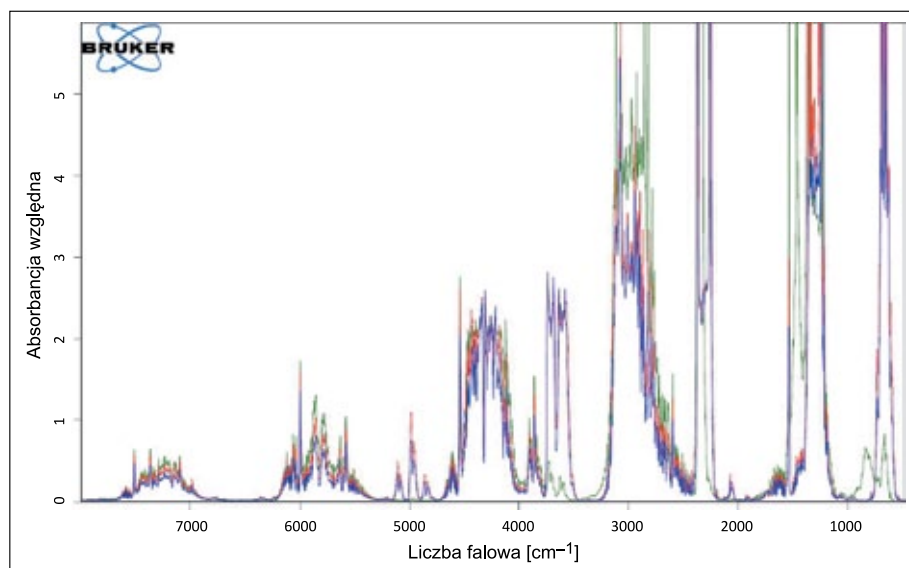
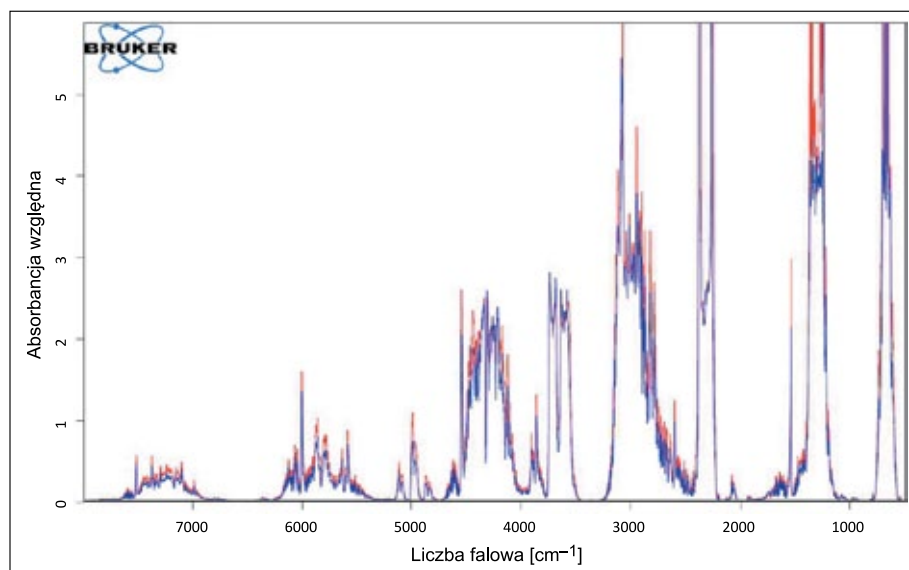
Następnie porównano widma IR biogazów z widmem metanu wzorcowego w celu określenia różnic wynikających z obecności innych składników biogazu. Widmo dla całego zakresu przedstawiono na rysunku 3, a różnice dla poszczególnych zakresów – na rysunkach 4–8.

Na widmach przedstawiających biogaz nieoczyszczony i oczyszczony zaobserwowano zmianę intensywności absorpcji pasm pochodzących od dwutlenku węgla, tak więc prowadzony proces oczyszczania spowodował częściowe jego usunięcie. W związku z zaobserwowaniem pasm charakterystycznych dla wiązań C=O, wykonano widmo NIR dla CO<sub>2</sub> (rysunek 9) w celu porównania go z otrzymanymi widmami dla biogazu i metanu wzorcowego (rysunek 10).

Zaobserwowane na widmach biogazów pasma 7000–8000 cm<sup>-1</sup>, 5300–6200 cm<sup>-1</sup>, 4000–4800 cm<sup>-1</sup>, 2500–3200 cm<sup>-1</sup> oraz 1000–1500 cm<sup>-1</sup> wskazują na obecność wiązań CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>

**Rysunek 2.** Widmo IR biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski) oraz biogazu oczyszczonego (kolor czerwony)

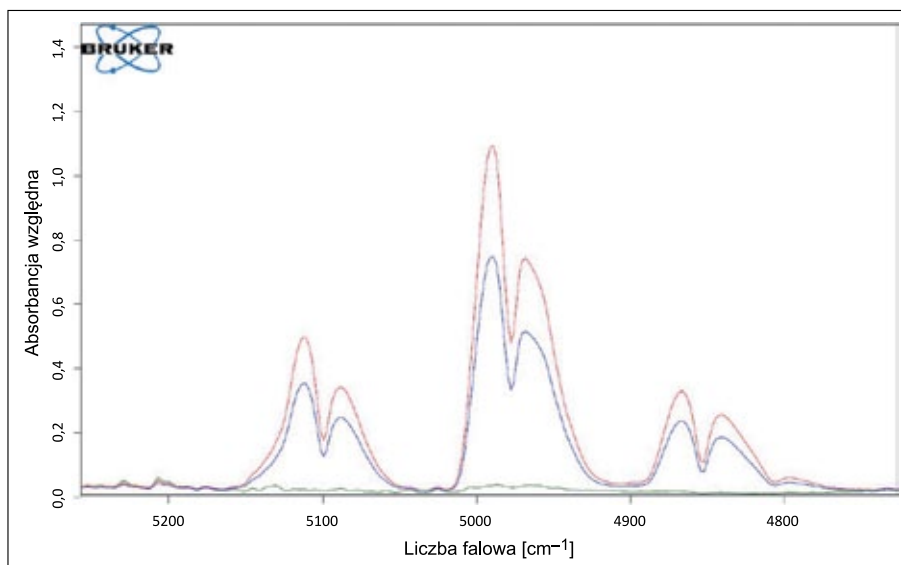
**Figure 2.** IR spectrum for: crude biogas (blue) and purified biogas (red)



**Rysunek 3.** Widmo IR biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski), biogazu oczyszczonego (kolor czerwony) oraz metanu wzorcowego (kolor zielony)

**Figure 3.** IR spectrum for: crude biogas (blue), purified biogas (red) and reference methane (green)

i są charakterystyczne dla metanu. Pasma 5200–4800  $\text{cm}^{-1}$ , 3500–3800  $\text{cm}^{-1}$ , 2200–2400  $\text{cm}^{-1}$  oraz 600–700  $\text{cm}^{-1}$  świadczą o obecności wiązań  $\text{CO}_2$ , co zgadza się z posiadaną wiedzą na temat składu próbek biogazu.

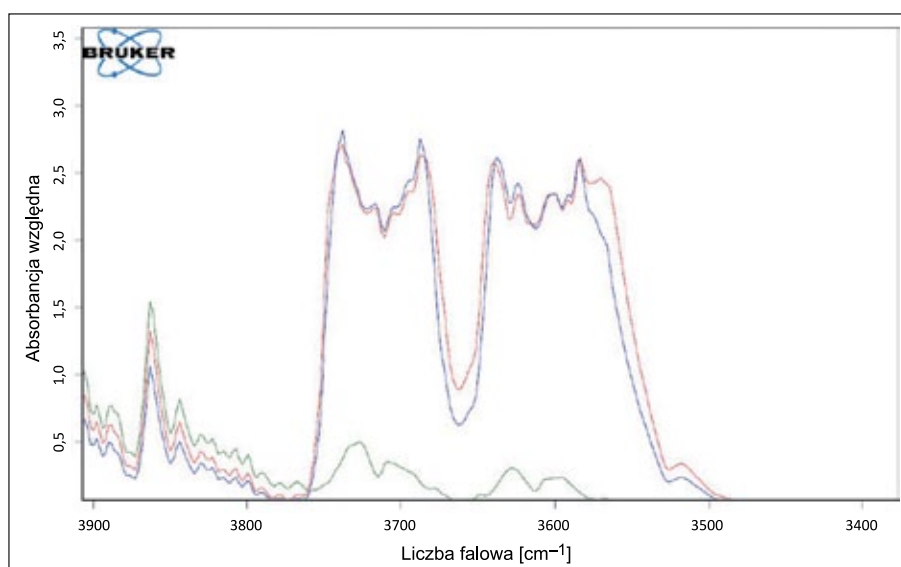


**Rysunek 4.** Widmo IR w zakresie 4800–5200  $\text{cm}^{-1}$  biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski), biogazu oczyszczonego (kolor czerwony) oraz metanu wzorcowego (kolor zielony)

**Figure 4.** IR spectrum in the range of 4800–5200  $\text{cm}^{-1}$  for: crude biogas (blue), purified biogas (red) and reference methane (green)

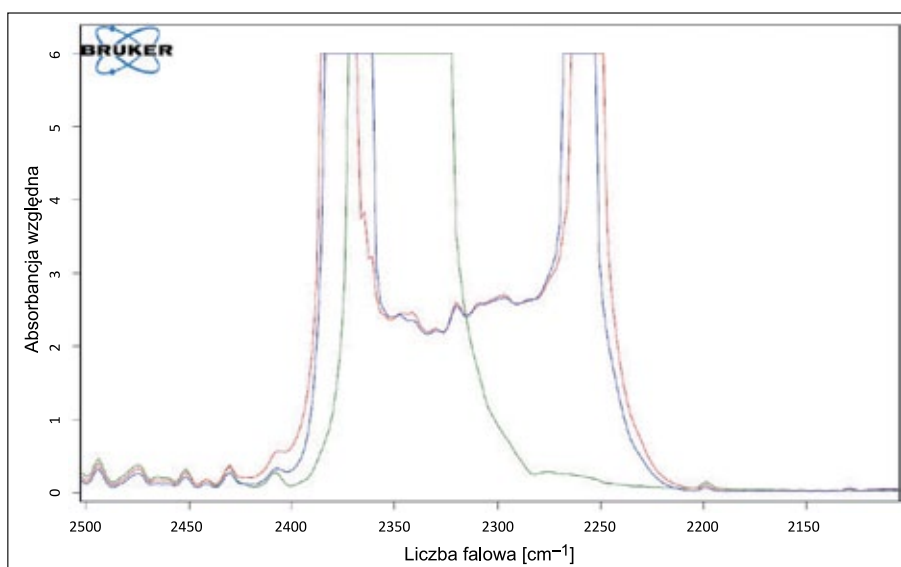
**Rysunek 5.** Widmo IR w zakresie 3400–3900  $\text{cm}^{-1}$  biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski), biogazu oczyszczonego (kolor czerwony) oraz metanu wzorcowego (kolor zielony)

**Figure 5.** IR spectrum in the range of 3400–3900  $\text{cm}^{-1}$ , for: crude biogas (blue), purified biogas (red) and reference methane (green)



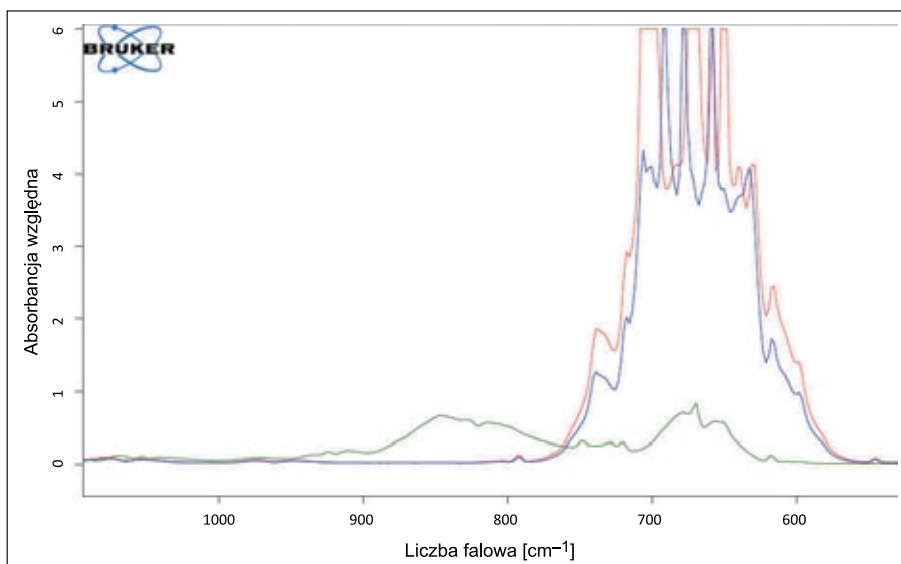
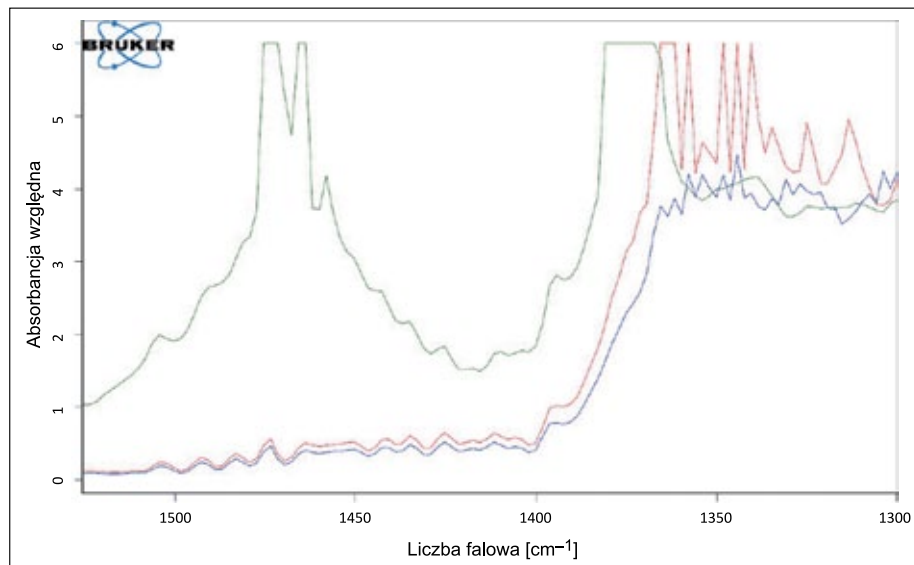
**Rysunek 6.** Widmo IR w zakresie 2100–2500  $\text{cm}^{-1}$  biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski), biogazu oczyszczonego (kolor czerwony) oraz metanu wzorcowego (kolor zielony)

**Figure 6.** IR spectrum in the range of 2100–2500  $\text{cm}^{-1}$ , for: crude biogas (blue), purified biogas (red) and reference methane (green)



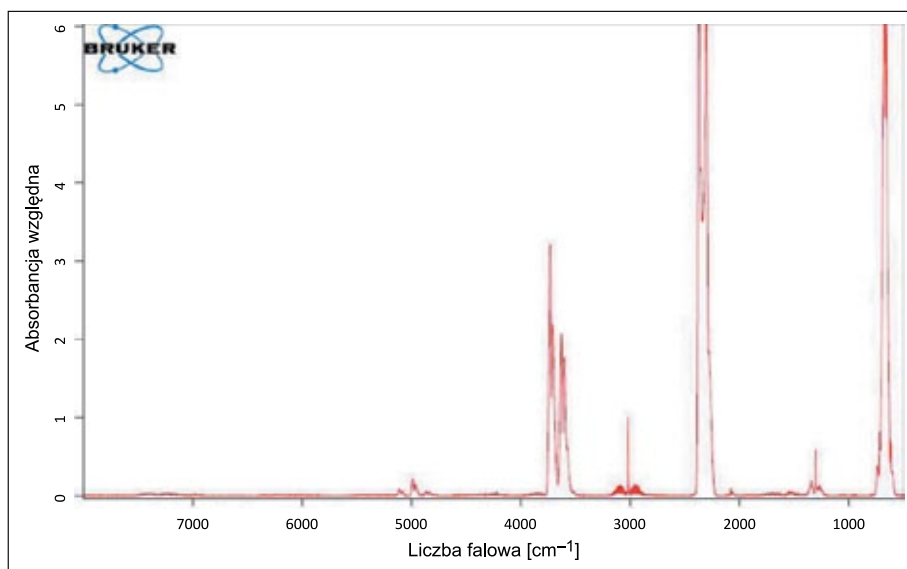
**Rysunek 7.** Widmo IR w zakresie  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski), biogazu oczyszczonego (kolor czerwony) oraz metanu wzorcowego (kolor zielony)

**Figure 7.** IR spectrum in the range of  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , for: crude biogas (blue), purified biogas (red) and reference methane (green)



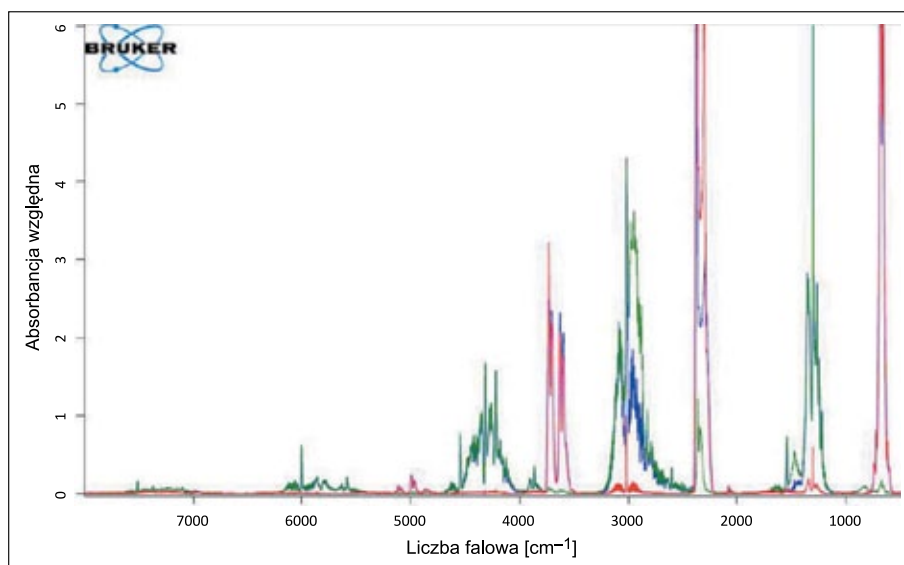
**Rysunek 8.** Widmo IR w zakresie  $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski), biogazu oczyszczonego (kolor czerwony) oraz metanu wzorcowego (kolor zielony)

**Figure 8.** IR spectrum in the range of  $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , for: crude biogas (blue), purified biogas (red) and reference methane (green)



**Rysunek 9.** Widmo IR  $\text{CO}_2$

**Figure 9.** IR spectrum for  $\text{CO}_2$



**Rysunek 10.** Widmo IR biogazu nieoczyszczonego (kolor niebieski), metanu wzorcowego (kolor zielony) oraz CO<sub>2</sub> (kolor czerwony)

**Figure 10.** IR spectrum for: crude biogas (blue), reference methane (green) and CO<sub>2</sub> (red)

### Sprawdzenie możliwości wykrywania obecności amoniaku jako zanieczyszczenia biogazu

W celu określenia pasm charakterystycznych dla gazowego amoniaku zarejestrowano jego widmo IR w atmosferze helu. Otrzymane widmo przedstawiono na rysunku 11.

Następnie pobrano strzykawką z nad 25-procentowego roztworu amoniaku warstwę gazową i wprowadzono w różnych ilościach do próbki biogazu, po czym dokonano analizy. Wyniki przedstawione są na rysunku 12.

Dla powyższych zawartości można zidentyfikować pasmo dla wiązań NH<sub>3</sub>.

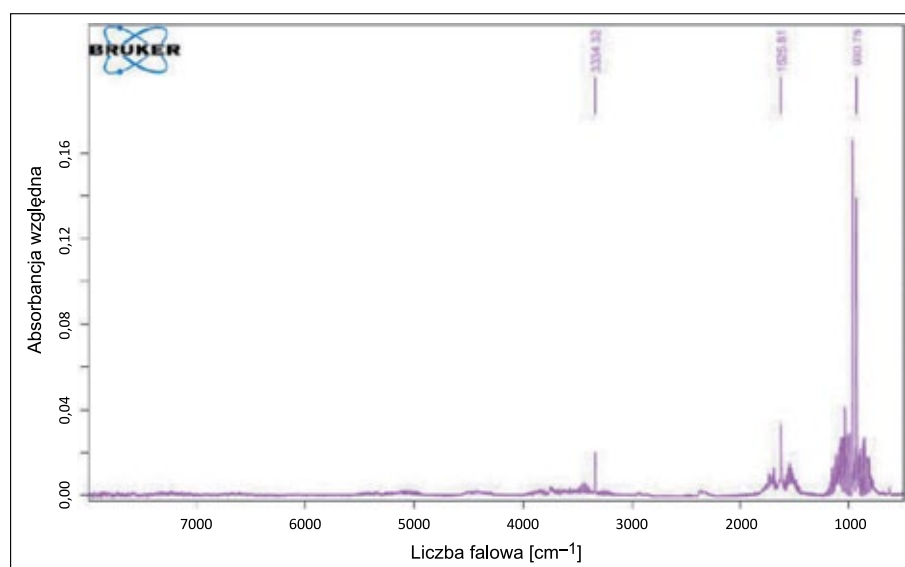
Wykonano pomiar dla zawartości 0,025% (V/V) amoniaku i wiązania były nadal wykrywalne, choć na tyle słabe, że należy przyjąć takie stężenie jako wartość granicy wykrywalności.

### Podsumowanie

Technika spektrometrii w podczerwieni z zastosowaniem kuwety gazowej dla próbek pochodzących z biogazowni pozwala na szybką identyfikację głównych składników biogazu, dzięki czemu może być wykorzystana do monitorowania procesu jego wytwarzania i oczyszczania, przede wszystkim w zakresie usuwania dwutlenku węgla.

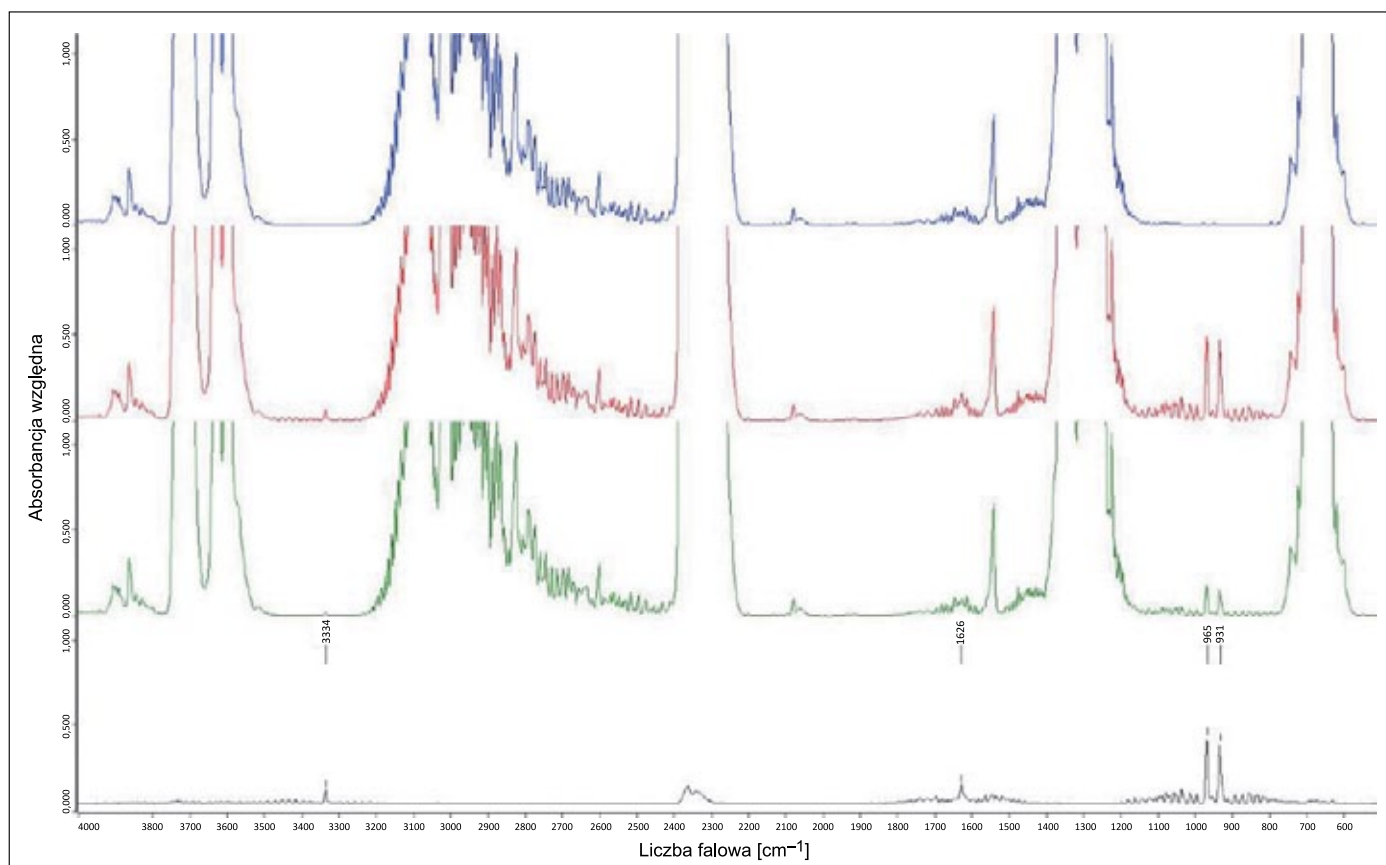
Widmo czystego metanu posiada szereg charakterystycznych pików, co utrudnia badania jego zanieczyszczeń przy śladowych ich ilościach, dlatego do tych celów należy ją stosować w połączeniu z analizą techniką chromatografii gazowej.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Niestandardowe zastosowanie techniki IR w badaniach biogazu i paliw silnikowych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0050/TA/2021, nr archiwalny: DK-4100-0038/2021.



**Rysunek 11.** Widmo IR gazowego amoniaku

**Figure 11.** IR spectrum of ammonia gas



**Rysunek 12.** Widma IR biogazu z zadozowanym amoniakiem: kolor niebieski – nieoczyszczony biogaz; kolor czarny – amoniak; kolor czerwony – biogaz z zadozowanym amoniakiem w stężeniu 0,4% (V/V); kolor zielony – biogaz z zadozowanym amoniakiem w stężeniu 0,1% (V/V)

**Figure 12.** IR spectra for biogas with dosed ammonia: blue – crude biogas; black – ammonia; red – biogas with dosed ammonia 0.4% (V/V); green – biogas with dosed ammonia 0.1% (V/V)

### Literatura

- Corro G., Paniagua L., Pal U., Bañuelos F., Rosas M., 2013. Generation of biogas from coffee-pulp and cow-dung co-digestion: Infrared studies of postcombustion emissions. *Energy Conversion and Management*, 74: 471–481. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.07.017.
- Holewa J., Kukulska-Zajac E., Pegielska M., 2012. Analiza możliwości wprowadzania biogazu do sieci przesyłowej. *Nafta-Gaz*, 68(8): 523–529.
- Knížek A., Dryahina K., Španěl P., Kubelík P., Kavan L., Zúkalová M., Ferus M., Civiš S., 2018. Comparative SIFT-MS, GC-MS and FTIR analysis of methane fuel produced in biogas stations and in artificial photosynthesis over acidic anatase TiO<sub>2</sub> and montmorillonite. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 348: 152–160. DOI: 10.1016/j.jms.2017.10.002.

Piskowska-Wasiak J., 2015. Pozyskiwanie i uzdatnianie biogazu z kontrolowanej fermentacji biodegradowalnej frakcji odpadów komunalnych. *Nafta-Gaz*, 71(7): 509–519.

Rogowska D., Pajda M., 2020. Zastosowanie biogazu spełniającego kryteria zrównoważonego rozwoju. *Nafta-Gaz*, 76(10): 750–756. DOI: 10.18668/NG.2020.10.11.



Mgr Agnieszka WIECZOREK  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie  
Analiz Naftowych, kierownik Pracowni Analiz  
Instrumentalnych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
E-mail: [agnieszka.wieczorek@inig.pl](mailto:agnieszka.wieczorek@inig.pl)