



Siloxane in the biogas

Ireneusz STANUCH¹, Jolanta BIEGAŃSKA²

¹ tel.: 501360285, e-mail: irstanuch@wp.pl

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 12 13, fax: 32 237 11 67, e-mail: jolanta.bieganska@polsl.pl

Abstract

The biogas waste from landfills and sewage treatment plants used to power generators in cogeneration units include anthropogenic organosilicon compounds - siloxanes. The presence of volatile metylosiloksanes (VMS) significantly reduces the efficiency of energy recovery from biogas. During combustion of biogas from waste containing siloxanes, silicon is released which can combine with oxygen or various other elements in the flue gas. Then the deposits are formed containing silica and silicates. In practice, this can lead to very serious and expensive and expensive failure devices. . This paper presents a source of siloxanes and how they penetrate into biogas, as well, and they are the most prevalent in the biogas. Particularly highlighted the role of deposits and their impact on some energy equipment.

Keywords: siloxanes, biogas, waste

Streszczenie

Siloksany w biogazie

Biogaz odpadowy z wysypisk komunalnych oraz oczyszczalni ścieków wykorzystywany do zasilania agregatów prądotwórczych w jednostkach kogeneracyjnych zawiera antropogeniczne związki krzemooorganiczne - siloksany. Obecność lotnych metylosiloksanów (VMS) w znacznym stopniu redukuje wydajność odzyskiwania energii z biogazu. Podczas spalania biogazu z odpadów zawierających siloksany, uwalniany jest krzem który może łączyć się z tlenem lub różnymi innymi pierwiastkami w gazach spalinowych. Wówczas formowane są depozyty zawierające krzemionkę oraz krzemiany. W praktyce może to doprowadzić do bardzo poważnych i drogiej awarii urządzeń. W artykule zaprezentowano źródła siloksanów oraz sposób ich przenikania do biogazu, jak również przedstawiono najbardziej rozpowszechnione formy w biogazie. Szczególnie podkreślono rolę depozytów i ich wpływ na niektóre urządzenia energetyczne.

Słowa kluczowe: siloksany, biogaz, odpady

1. Wstęp

Przy ciągłym zagrożeniu globalnym ociepleniem klimatu i deficytem ropy naftowej gwałtownie wzrosło poszukiwanie alternatywnej – czystej i odnawialnej energii. Wodór jest obiecującym źródłem takiej energii, ale koszt wykorzystania i przystosowania urządzeń do jego stosowania jest astronomiczny. Biodyzel i metanol są pozostałymi alternatywami, ale ich podaż znacznie odbiega od zapotrzebowania. Natomiast, metan zbierany z oczyszczalni ścieków i składowisk ma ogromny potencjał jako źródło energii [1].

Biogaz pochodzący z przeróbki osadów w oczyszczalniach ścieków, jak również ze składowisk odpadów, zawiera duże ilości gazu cieplarnianego - metanu. Przez utlenianie metanu do ditlenku węgla i wody, zmniejsza się współczynnik ocieplenia globalnego GWP (global warming potential) powodowany tymi biogazami. Od 100 lat GWP metanu przekracza 25 razy GWP ditlenku węgla . Entalpia tej reakcji jest coraz częściej wykorzystywana do zastępowania paliw kopalnych i zmniejszenia kosztów energii elektrycznej i ciepła w oczyszczalniach ścieków oraz obiektach składowisk [2, 3].

Powszechna komercjalizacja konwersji gazu wysypiskowego do energii elektrycznej została utrudniona przez kosztowne usuwanie siloksanów konieczne do ochrony urządzeń energetycznych przed uszkodzeniem.

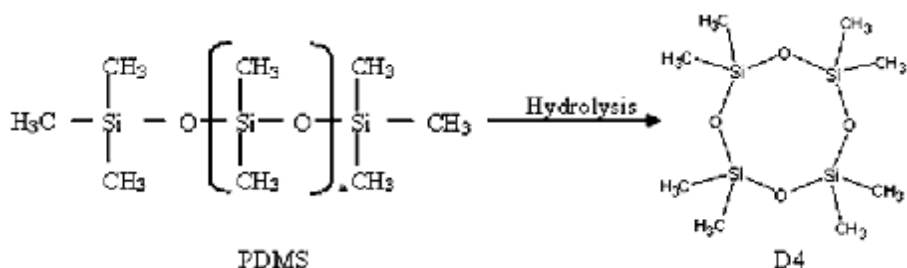
Kontrolowanie kosztów konwersji gazu wysypiskowego do energii jest niezbędne, jeśli surowiec ten ma być wykorzystywany do wytwarzania elektryczności lub jako czysty gaz sieciowy. Reakcją rynku na potrzebę efektywnego spożytkowania biogazu było wprowadzenie agregatów prądotwórczych, które mogą spalać zanieczyszczony biogaz. Jedną z grup zanieczyszczeń w biogazie która wykazała najwięcej problemów w silnikach spalinowych były siloksany [1]. Najbardziej negatywny wpływ na wykorzystanie gazu wysypiskowego mają lotne metylosiloksany VMS (volatile methyl siloxanes). Obecność VMS (tabela 3.1) w znacznym stopniu ogranicza wydajność odzyskiwania energii z biogazu [2]. Gaz wysypiskowy jest unikalną mieszanką organicznych i nieorganicznych związków, które mogą mieć negatywny skumulowany wpływ na wytwarzaną energię. Usuwanie najbardziej problematycznych z nich (siloksany) będzie miało pozytywny i bezpośredni wpływ na końcowy wynik kosztów eksploatacyjnych. Korzyści finansowe będą znaczące [1]

2. Źródła pochodzenia i charakterystyka siloksanów

Siloksany są antropogenicznymi związkami organicznymi, które zawierają krzem, tlen i grupy metylowe [4]. W ich strukturze atomy krzemu połączone są wiązaniami kowalencyjnymi z atomami tlenu tworząc łańcuch $-O-Si-[O-Si]_n-O-Si-$ [5]. W oczyszczalniach ścieków i składowiskach odpadów, siloksany o niskiej masie cząsteczkowej ulatniają się w gazie wysypiskowym i gazie fermentacyjnym [4]. Jednak określenie ilości związków krzemooorganicznych emitowanych z różnych źródeł jest trudne do ustalenia. Występują tu czynniki, które z czasem mogą ulegać zmianie. Biogazy mogą pochodzić ze źródeł w których procesy beztlenowej fermentacji mogą przebiegać w różnych warunkach m.in. termicznych czy wilgotnościowych. Rodzaj biomasy ma tutaj również bardzo istotne znaczenie, podobnie jak czas, w którym trwała fermentacja. Szacuje się, że koncentracja siloksanów w różnych biogazach zawiera się w przedziale od 3 do 300 mg/m³ [18].

Chociaż większość siloksanów w gazie fermentacyjnym rozprasza się do atmosfery, gdzie ulegają rozkładowi, niektóre trafiają do ścieków (około 17.000 ton rocznie w Stanach Zjednoczonych) [6]. Te liniowe lub cykliczne związki krzemooorganiczne są powszechne w produktach higieny osobistej, takich jak kosmetyki, szampony, dezodoranty, detergenty i lakiery. Są również często stosowane w środkach farmaceutycznych, farbach, klejach, smarach i nośnikach ciepła. Poprzez wyrzucanie pojemników z tychże środków, siloksany trafiają do składowisk odpadów komunalnych. Ze względu na ich lotność, stają się zanieczyszczeniami w wytwarzanym gazie zawierającym metan [1].

Do ścieków komunalnych siloksany dostają się w wyniku używania domowych środków piorących, a także ze źródeł przemysłowych [1]. Są one również często dodawane do produktów konsumenckich, w tym produktów i urządzeń medycznych, powłok papieru i tekstyliów. Chociaż większość siloksanów rozprasza się do atmosfery, gdzie ulega rozkładowi; niektóre trafiają do ścieków. Siloksany nie rozkładają się w procesie osadu czynnego, ale zwykle w końcu trafiają w znacznej części do osadów ściekowych. Ponieważ osady ściekowe poddawane fermentacji beztlenowej, mogą podlegać ekspozycji na temperaturę do 60 °C, siloksany zawarte w osadach ściekowych będą wprowadzone w stan lotny i staną się niepożądanym składnikiem biogazu. Problem ten może być pogłębiony przez fakt, że środki przeciwpieniące oparte na silikonach są często dodawane do komór fermentacyjnych, gdzie zwykle ulegają biodegradacji do siloksanów. W ten sposób siloksany zostają wprowadzane do biogazu przez beztlenową fermentację. Stężenie VMS w biogazie [6, 7], zależy od źródła biogazu. Gaz wysypiskowy jest zwykle bogatszy w siloksany niż gaz fermentacyjny i stężenie może wynosić tu do 50 mg m⁻³. Jednym z najbardziej pospolitych związków jest oktametylocyklotetrasiloksan (D4). VMSs powstają z hydrolizy polidimetylosiloksanu (PDMS) (Chandra 1997), rys. 2.1 [8, 9]

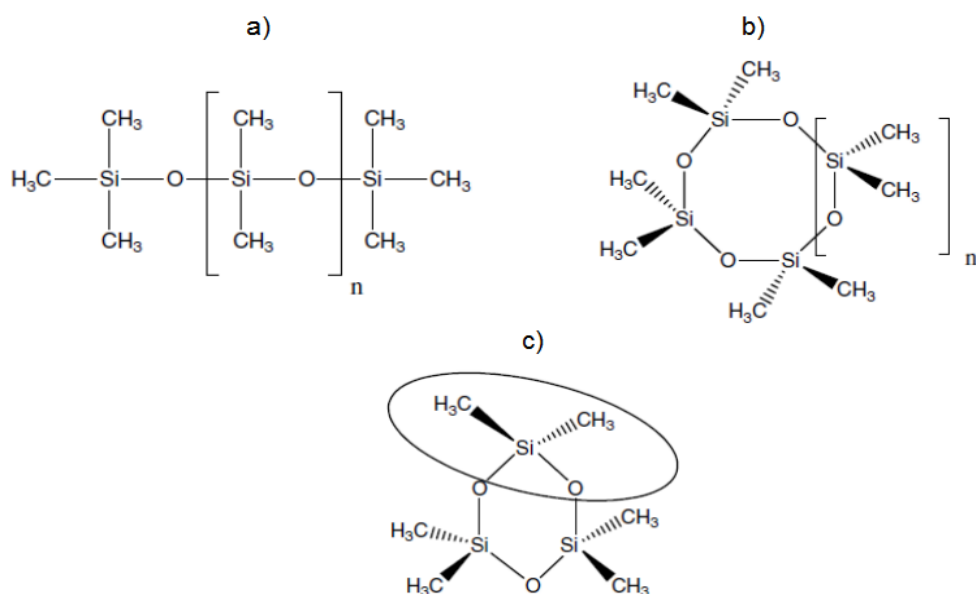


Rys. 2.1. Poli(dimetylosiloksany) (PDMS) hydrolizują do związków o niższej masie cząsteczkowej (VMS) takich jak oktametylocyklotetrasiloksan [8].

Wykorzystywanie biogazu w silnikach wytwarzających energię ze składowisk lub z komór fermentacyjnych zawierającego siloksany spowodowało znaczące problemy serwisowe i eksploatacyjne [1]. Podczas spalania siloksanów w gazie, są one zwykle przekształcane w cząsteczki tlenku krzemu (IV), które są chemicznie i fizycznie podobne do piasku i mogą spowodować znaczne wewnętrzne uszkodzenia turbin i różnych silników. Siloksany mogą być również problemem dotyczącym wykorzystania biogazu w ogniwach paliwowych [6].

3. Najbardziej rozpowszechnione siloksany

Nazwa siloksany jest skrótem utworzonym od sil(icon), ox(ygen) i (alk)any. Istnieją setki związków siloksanowych, jednak tylko nieliczne występują w biogazie. Najbardziej rozpowszechnione w biogazie z odpadów rodzaje liniowych siloksanów mają strukturę chemiczną $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. Cykliczne siloksany mają taką samą podstawową strukturę jak liniowe siloksany, ale są pomniejszone o 2 grupy metylowe. Siloksany zazwyczaj charakteryzują się wysokimi masami cząsteczkowymi (162,4 dla MM do 444,9 dla D6) (tabela 3.1), wysokimi temperaturami wrzenia ($100,5\text{ }^\circ\text{C}$ dla MM do $245\text{ }^\circ\text{C}$ dla D6) i niskimi prężnościami par. Dlatego związki te są wystarczająco lotne by mogły być wprowadzone do biogazu [1]. Struktura siloksanów została przedstawiona na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Struktura siloksanów : a) liniowa $(2n+6)$ methyl- $(n+1)$ siloxane (np. $n=1$: L2), b) cykliczna, c) cykliczne siloksany mogą być również prezentowane na bazie jednostek dimetylosiloksanów (=D- jednostka): 3 D- jednostki = D3 = HxMe-cy-TrSx, 4 D- jednostki = D4 = OcMe-cy-TeSx, 5 D- jednostki = D5 = DeMe-cy-PeSx, 6 D- jednostki = D6 = DoMe-cy-HxSx [7].

Ocena całkowitej zawartości związków organicznych krzemu w biogazie jest wykonywana przede wszystkim na podstawie analizy składników zestawionych w tabeli 3.1.

W literaturze przedmiotu można znaleźć informacje na temat dopuszczalnej zawartości siloksanów w biogazie zasilającym urządzenia energetyczne, która może wynosić od $0,2$ do 50 mg/m^3 [9, 10, 13-15, 21]. Producenci wprowadzając na rynek m.in. jednostki kogeneracyjne zabezpieczają ich prawidłowe eksploatację poprzez określenie dopuszczalnej zawartości różnych szkodliwych zanieczyszczeń. Biorąc pod uwagę fakt, że olej silnikowy jest traktowany jako element konstrukcyjny silnika, właściwym podejściem dla określenia zawartości substancji szkodliwych w silniku jest okresowe badanie właściwości fizykochemicznych właśnie tego elementu. W ten sposób badana jest również zawartość krzemu, która może świadczyć pośrednio o ilości wprowadzanych z biogazem siloksanów [9, 10, 14, 21].

Tabela 3.1. Organiczne związki krzemu, potencjalnie obecne w biogazie, oraz ich właściwości fizyczne [9], [2, 7, 11-13]

Organiczny związek krzemu	Skrót	Wzór sumaryczny	Ciśnienie pary przy 25°C [kPa]	Temperatura wrzenia [°C]	Rozpuszczalność w wodzie przy 25°C [mg/dm ³]
Heksametylodisiloksan	L2	C ₆ H ₁₈ Si ₂ O	4,12 ÷ 5,62	100 ÷ 107	0,93
Heksametylocyklotrisiloksan	D3	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	1,14 ÷ 1,83	134 ÷ 135	1,56
Oktametylotrisiloksan	L3	C ₈ H ₂₄ Si ₃ O ₂	0,52	153	0,035
Oktametylocyklotetrasiloksan	D4	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	0,13 ÷ 0,17	176	0,056
Dekametylotetrasiloksan	L4	C ₁₀ H ₃₀ Si ₄ O ₃	0,073	194	0,0067
Dekametylocyklopentasiloksan	D5	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	0,02 ÷ 0,05	211	0,017
Dodekametylopentasiloksan	L5	C ₁₂ H ₃₆ Si ₅ O ₄	0,009	230 ÷ 232	0,0003
Dodekametylocykloheksasiloksan	D6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	0,003 ÷ 0,004	245	0,005
Trimetylosilanol	MOH	(CH ₃) ₃ SiOH	2,13	70 ÷ 99	35000 ÷ 42600
Tetrametylosilan	TMS	Si(CH ₃) ₄	95,06	26 ÷ 28	20

4. Oznaczenie

Rzetelna analiza biogazu jest warunkiem koniecznym do prawidłowej kontroli jego parametrów granicznych i wymaganych - ze względów technicznych i aspektów środowiskowych. Zarówno pobieranie próbek oraz analiza siloksanów w mieszaninie biogazu stwarzają wiele problemów przede wszystkim związanych z niestabilnością chemiczną tych związków, w szczególności (D3 i TMS), zróżnicowaniem ich właściwości fizycznych, małą koncentracją i wysoką wilgotnością biogazu. Obecnie, nie opracowano powszechnie akceptowanej, standaryzowanej metodologii pomiaru ich stężenia [7, 9]. Próbki biogazu dla określania zawartości siloksanów pobierane mogą być bezpośrednio do kanistrów lub worków tedlarowych oraz pośrednio na sorbenty ciekłe czy stałe [4, 18]. Bezpośrednie metody poboru próbek do oznaczania siloksanów bazują na używaniu pojemników wykonanych ze stali kwasoodpornej, elastycznych worków z tworzywa sztucznego (w tym powlekanych wewnątrz warstwą aluminium). Pośrednie metody wykorzystują adsorbenty typu węgiel aktywowany, żel krzemionkowy, sita molekularne, porowate polimery, żywice jonowymiennie lub absorbenty organiczne (metanol, n-heksan, dodekan, oleje węglowodorowe, i in.) [9, 11].

Do oznaczania ilościowego i jakościowego siloksanów stosuje się metody chromatografii gazowej z detektorami płomieniowo-jonizacyjnym - FID i płomieniowo-fotometrycznym - FPD a także chromatografię gazową ze spektrometrią masową - GC-MS. Łączną zawartość siloksanów zaabsorbowanych w organicznych cieczach oznacza się metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej - AAS [9].

5. Skutki tworzenia depozytów w odbiornikach biogazu

Podczas spalania biogazu z odpadów zawierających siloksany uwalniany jest krzem, który może łączyć się z tlenem lub różnymi innymi pierwiastkami w gazach spalinowych. Wówczas formowane są depozyty zawierające krzemionkę oraz krzemiany (SiO₂ SiO₃)⁻², również mogą zawierać wapń, miedź, sód, siarkę, oraz cynk. Skłonność do odkładania krzemionki / krzemianów zależy od wielkości temperatury płomienia, rodzaju ogrzewanej powierzchni, prędkości obrotów ruchomych elementów, urządzeń dopalania, odzysku ciepła i katalizatorów. Niemniej jednak, depozyty te uwidaczniają się w postaci białawej proszkowato wyglądającej substancji o gładkiej lub chropowatej strukturze [1]. Zdeponowany materiał jest biały do lekko szarego, uwarstwiony, na ogół nieprzeźroczysty i może wykazywać częściowo słabą strukturę krystaliczną [14]. Ostatecznie mogą one tworzyć powierzchnie o grubości kilku milimetrów i są bardzo trudne do usunięcia, zarówno mechanicznymi, jak i chemicznymi metodami [1].

W środowisku ekstremalnie wysokiej temperatury w komorze spalania przy zapłonie dochodzącej do 3000 °C [23, 24], siloksany podlegają chemicznej transformacji w różne formy związków zawierających krzem. Związki te mogą być wysoce ściernie, powodując ścieranie między ruchomymi powierzchniami silnika [16] oraz narastania warstw hamujących przewodzenie ciepła lub istotnie smarowanie [2]. Szczególnie podatne na tę formę zużycia są wał korbowy i łożyska, gdzie twarde cząstki ściernie mogą zostać uwięzione w miękkiej

warstwie łożysk głównych i stopie korbowodu. Te twarde cząstki mogą ścierać utwardzoną powierzchnię na wale korbowym, co prowadzi do konieczności drogiego przeszlifowania lub nawet wymiany części. Takie twarde cząstki mogą powodować zarysowania, a nawet nacięcia na powierzchni tulei, oraz zużycie na pierścieniach tłokowych i w rowkach pierścieni tłokowych [16]. Osady te mogą powodować zmiany w geometrii komory spalania, powodując wyższe emisje tlenku węgla i formaldehydu, ewentualnie naruszenie norm emisji do powietrza. Ponadto oderwane fragmenty depozytów mogą zablokować tuleje [2].

Szkody wyrządzone przez produkty uboczne spalania siloksanów i depozyty mogą być dogłębne. Silniki tłokowe ulegają zanieczyszczeniu w komorze spalania, na zaworach, gniazdach zaworów, koronach tłoków i ścianach cylindrów (rys. 5.1).

a)



b)



Rys. 5.1.: a) Głowica silnika z warstwą osadów siloksanów, b) osady siloksanów na tłoku silnika [17]

Depozyty mogą nawet zbierać się pod zaworami wylotowymi powodując wypalanie zaworów. Zjawisko to znacznie redukuje kompresję i sprawność silnika [1]. Przy wykorzystywaniu czystego naturalnego gazu, zazwyczaj utrzymywane jest skuteczne smarowanie między pierścieniem tłokowym, a powierzchnią tulei. Okresy między przerwami na wykonanie przeglądów i konserwacji są zwykle osiągnięte bezproblemowo. W normalnych warunkach pracy na powierzchni tulei obecna jest cienka warstewka oleju, która ma na celu oddzielenie jej od pierścienia tłokowego. Według jednej z teorii (Carey i in.), przy stosowaniu agresywnych gazów z zawartością siloksanów związki krzemu powstające podczas spalania absorbują środek smarny, zmniejszając ilość dostępną do zapewnienia smarowania [16]. Skutkuje to niewystarczającą ilością oleju do wytworzenia błony i tym samym zapewnienia skutecznego smarowania. W tych warunkach na pierścieniach tłokowych przesuwających się względem powierzchni tulei może wystąpić na jednej lub obu powierzchniach zużycie adhezyjne, znane również jako scuffing (zacieranie). Rys. 5.2 przedstawia scuffing na tulei silnika oraz zdeponowaną brązową powłokę (lakę) będącą m.in. skutkiem spalania siloksanów [14, 16]. W starszych konstrukcjach silników ciśnienia w cylindrach są niższe, podobnie jak temperatury tulei cylindra, co tworzy warunki mniej uciążliwe. Tak więc, scuffing w silnikach z agresywnymi gazami jest spotykany zwykle tylko w najnowszej konstrukcji z wysokim współczynnikiem kompresji, wysoką sprawnością silników, które są budowane by odpowiadać najnowszym wymaganiom emisyjnym. Wymagania dla środków smarnych stosowanych w warunkach eksploatacji agresywnego gazu znacznie się różnią od tych produktów przeznaczonych do działania przy zastosowaniu urządzeń eksploatujących naturalny gaz [16].

W turbinach gazowych, depozyty powstałe ze spalania siloksanów formują się w najgorętszych miejscach, głównie na pierwszych rzędach dysz i łopatek. Długotrwałe działanie turbin gazowych, gdzie siloksan są obecne w biogazie może prowadzić do silnej erozji łopatek turbiny i gwałtownego spadku wydajności pracy. Ze względu na trudności w usuwaniu krzemowych depozytów oraz wysokich kosztów na remont silników tłokowych i turbin, nie ulega wątpliwości, że wielu producentów rozważa usunięcie siloksanów z biogazu przed podaniem ich do urządzeń. Szacuje się, że co najmniej od 0,1% do 0,5% produktu ubocznego ze spalania siloksanów nie jest wydalane w spalinach [1]. Depozyty, mogą spowodować również poważne uszkodzenia katalizatora SCR (selective catalytic reduction) stosowanego do uzdatniania gazów wylotowych z silników

spalinowych. Zanieczyszczenie powierzchni katalizatora przez te substancje hamuje redukcję NO_x, a tym samym proces nie spełnia standardów emisji toksycznych składników spalin do powietrza. Katalizatory SCR często oparte na metalach szlachetnych są bardzo kosztowne przy wymianie. Zanieczyszczenie katalizatorów SCR może wystąpić w ciągu od zaledwie jednego lub dwóch dni do kilku miesięcy, w zależności od stężenia siloksanów w strumieniu gazu i innych czynników [1].

a)



b)



Rys. 5.2. a) Scuffing (na powierzchni tulei silnika) (zgodnie z ruchem wskazówek zegara od godziny 1), powłoka brązowa (laka) (przeciwnie do ruchu wskazówek zegara od godziny 1), b) zbliżenie widoku scuffingu [16].

Mikroturbiny doznają podobnych problemów z tworzeniem się osadów, dodatkowo występuje tu jeszcze głęboka erozja spowodowana szorowaniem przez małe bazujące na krzemie cząstki. Erozja ta może wpłynąć na wirnik, co może z kolei doprowadzić do całkowitego zniszczenia turbiny. Kotły, które spalają biogaz ze składowisk odpadów, mogą również ucierpieć od zanieczyszczenia gazu siloksanami. Osady na rurach zmniejszają przepływ ciepła, co zmniejsza ogólną sprawność kotła. Gdy osady te stają się zbyt grube, rury muszą być czyszczone lub wymieniane. Częstotliwość czyszczenia lub wymiany jest zależna od stężenia siloksanów w gazie [1].

6. Podstawowe technologie usuwania VMS z biogazu.

Operatorzy instalacji stoją w obliczu wyboru między instalacją urządzeń do oczyszczania gazu lub problemu z utrzymywaniem szerszej obsługi technicznej. Jeśli stężenia siloksanów są niewielkie, nie muszą być one konieczne usuwane z biogazu, ponieważ nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne na zainstalowane systemy oczyszczania gazów mogą przekraczać koszty, które siloksany indukują, np. ze względu na częstsze wymiany oleju, przeglądy silników, przestoje i związane z nimi straty finansowe (Doczyck, 2003). Umiarkowane usuwanie lub obróbka tylko części biogazu i mieszanie go z częścią nieoczyszczoną może być uzasadnionym podejściem do zmniejszenia stężenia siloksanów do poziomów, które będą wywoływać minimalne skutki finansowe [2]. Poniżej przedstawiono w zarysie podstawowe technologie usuwania siloksanów z biogazu.

Adsorpcja na złożach węgla aktywnego lub grafitu jest powszechną metodą usuwania siloksanów z biogazu. Komercyjnie dostępne techniki usuwania siloksanów zwykle bazują na filtracji węglem aktywnym lub grafitem a także na kombinacji chłodzenia i adsorpcji na węglu aktywnym [19]. Węgiel aktywny stosowany jest do usuwania różnych substancji organicznych z cieczy i gazów ze względu na jego wyjątkowe właściwości adsorpcyjne. Uniwersalność zastosowania węgla aktywnych wynika głównie z różnorodnej struktury ich porów – na ich powierzchnię wewnętrzną w równym stopniu wpływa udział mikro- i makroporów. Powierzchnia właściwa odpowiednio spreparowanych węgli może przekraczać 1000 m²/g [20]. Do usuwania siloksanów stosowane są również m.in. adsorbent oparte na porowatych żywicach polimerowych, żelu krzemionkowym, sitach molekularnych z glinokrzemianów metali i tlenku glinu.

Absorpcja jest również istotnym mechanizmem działania, który ma zastosowanie przy usuwaniu siloksanów. W absorpcji chemicznej najczęściej stosuje się spolimeryzowanie siloksanów poprzez katalizę za pomocą mocnych

kwasów i zasad. Wykorzystując natomiast absorpcję fizyczną, włącza się absorbenty, takie jak woda lub rozpuszczalniki organiczne a także olej mineralny [2]. W procesie absorpcji składnik z fazy gazowej przenoszony jest do fazy ciekłej, w której jest rozpuszczany.

Chłodzenie w połączeniu z kondensacją można stosować do selektywnego usuwania specyficznych związków poprzez obniżenie temperatury lub ciśnienia gazu, a następnie umożliwienie związkowi wytrącenie się z cieczy, i opadnięcie [6]. Zwykle schładzanie do temperatury około 5 °C okazało się mało przydatne do ilościowego usuwania VMS. Wydajność usuwania osiągnięta przez głębokie schładzanie zależy od stężeń poszczególnych siloksanów w gazach. Bardziej lotne siloksany, trudniej kondensują, L2, L3 i D3 mogą praktycznie nie zmniejszyć się do stężeń niższych niż obecne w biogazie. W odniesieniu do D5, L4 i D4, temperatury pomiędzy -55 i -70 °C, są niezbędne w celu zmniejszenia stężeń do poziomu poniżej 1 mg/Nm³ [2].

Membranowa technologia jest stosunkowo niedawno wprowadzana do usuwania siloksanów. Stosowanie membran separujących gazy oznacza selektywną przepuszczalność siloksanów przez roztwór i dyfuzję przez membranę z gęstego materiału polimerowego. Składnik produktu metan w jak największym stopniu powinien zostać zachowywany i nie przechodzić przez membranę. Wyższa selektywność siloksany / metan, to niższe straty metanu na membranie i mniej potrzebnej energii, co wskazuje, że prawidłowa identyfikacja selektywności i przepuszczalności membrany określa koszty takiego procesu. [2, 6].

Usuwanie siloksanów z biogazu może odbywać się również na drodze biofiltracji jako biologicznej przyjaznej dla środowiska metodzie oczyszczania gazów z zanieczyszczeń organicznych. Polega ona na przepuszczaniu gazów wraz z zanieczyszczeniami przez stałe nawilżone złożo organiczne, będące siedliskiem mikroorganizmów. Po absorpcji składników gazowych w środowisku mokrym następuje przyswajanie przez bakterie substancji rozpuszczonych [20, 22].

Inna strategia radzenia sobie z siloksanami w biogazie w szczególności, gdy stężenia siloksanów są stosunkowo niskie opiera się na szerszej obsłudze technicznej. Silniki niekoniecznie muszą być zasilane w pełni oczyszczonym biogazem, jeśli wykonywanych jest więcej zabiegów konserwacyjnych. Przypadek zorientowany na system obsługi technicznej może obejmować częstsze wymiany oleju, endoskopowe inspekcje komory spalania, przeprowadzanie regularnych badań zaworów, świec zapłonowych i turbosprężarek. Potrzeby konserwacji mogą być przekazywane przez obiektywne wskaźniki (np. analizy oleju i pomiary gazu) lub mogą być wywoływane przez subiektywne aspekty, takie jak hałas i wrażenia wizualne. Wybór odpowiedniego oleju silnika wydaje się być szczególnie ważny (Göbel, 2001) [2, 14].

7. Podsumowanie

Każdy gaz wysypiskowy jest niepowtarzalną mieszkanką organicznych i nieorganicznych związków, które mogą mieć negatywny skumulowany wpływ na wytwarzaną energię [1]. Bardzo istotnym czynnikiem mającym wpływ na funkcjonowanie urządzeń energetycznych, w tym jednostki kogeneracyjne i pracujące w nich silniki są zanieczyszczenia śladowe. Z odpadów organicznych w procesach przemian beztlenowych wytwarzany jest gaz zawierający w głównej mierze metan i ditlenek węgla. Oprócz głównych składników może się w nim znajdować wiele innych związków, w tym również siloksany. Lotne związki organiczne zawierające krzem dostają się razem z gazem do urządzeń i w wyniku panujących tam ekstremalnych warunków przekształcają się w krzemionkę i krzemiany. Wytworzone w ten sposób depozyty mogą prowadzić do destrukcji urządzeń i w związku z tym powodować poważne konsekwencje ekonomiczne. Obecnie jednak istnieją różne sposoby usuwania siloksanów z biogazu, co znacznie poprawia efektywność wytwarzania energii i prowadzi do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery.

Literatura

1. Tower S., Tower P.: Guaranteed Removal of Siloxanes From Landfill and Digester. Applied Filter Technology, Snohomish, WA USA, 13.07 2007r., s. 2-4, 6.
2. Ajhar M., Travasset M., Yüce S., Melin T.: Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview. Elsevier, Bioresource Technology 101, 2010., s. 2913, 2914, 2016, 2017, 2019, 2021.
3. Forster P. et. al: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, s. 146.
4. Pierce J., Wheless E.: Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update. SWANA 27th LFG Conference, March 22-25, 2004.

5. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Siloksany>
 6. McCarrick D.: Siloxanes and Biogas, Environmental Leader, 10.07.2012. <https://www.environmentalleader.com/2012/07/10/siloxanes-and-biogas/>
 7. Dewil R, Appels L, Bacyens J.: Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. Elsevier, Energy Conversion and Management 47, 2006, s. 1713-1715.
 8. Accettola F., Guebitz G.M., Schoeftner R.: Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies, Clean Technologies and Environmental Policy, 10(2), 2008, s. 211, 212.
 9. Zamorska-Wojdyła D., Gaj K., Hołtra A., Sitarska M.: Quality Evaluation Of Biogas And Selected Methods Of Its Analysis, Ecological Chemistry And Engineering (Ecol Chem Eng S.), 19(1), 2012, s. 80, 85.
 10. Chvatal D.: Technical Instruction No. 1000-0300, Fuel gas quality, GE Jenbacher; 2005-08.
 11. Dewil R., Appels L., Bacyens J., Buczynska A., Van Vaeck L.: The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge, Talanta, 74, 2007, s. 15.
 12. Rasi S.: Biogas composition and upgrading to biomethane. Jyväskylä: University of Jyväskylä, 2009, s. 12
 13. Schweigkofler M., Niessner R.: Removal of siloxanes in biogases. Elsevier, Journal of Hazardous Materials B83, 2001, s. 184, 187.
 14. Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. Environment Agency, 2004, s. 14, 15.
 15. Deublein D., Steinhauser A.: Biogas from Waste and Renewable Resources. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KgaA, 2008, s. 56, 334.
 16. Carey V., Tellier K., Delafargue G., Squirrell D.: Product Development and Test Program For Aggressive Gas Engines. Mobil Industrial Lubricants, s. 2, 3. <http://www.pennenergy.com/energy-efficiency/mobil-pegasus-sr.html>
 17. Cars A., Ozols J., Vītiņš I.: Getliņi Project, Gas Recovery and Power Production. Eco Getliņi 23.02.2012. http://www.getlini.lv/en/energija/Get_prezent_EN.pdf
 18. Szlęk M.: Światowe trendy analityczne w oznaczaniu składników śladowych zawartych w biogazie. Instytut Nafty i Gazu, Kraków, listopad 2012. s. 823, 825.
 19. Arnold M.: Reduction and monitoring of biogas trace compounds, VTT Tiedotteita – Research Notes 2496, Espoo 2009, s. 27.
 20. Cebula J.: Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012, s. 76.
 21. Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines, Environment Agency, 2010, s. 14, 16.
 22. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Biofiltracja>
 23. http://www.swiatmotocykli.pl/Motocykle/1,113811,9747825,Swiece_zaplonowe___Zaiskrzyc_musi_.html
 24. <http://www.diaaut.home.pl/r11261c1.htm>
-