



XIX Ogólnopolskie Forum Wymiany Doświadczeń
w Dziedzinie Eksploatacji Oczyszczalni Ścieków
Eksploatatorzy dla Eksploatatorów

Siloksany w biogazie
- źródła, skutki, monitoring, usuwanie.
Przegląd problematyki
i doświadczenia eksploatacyjne.



Robert Sarnacki

Dyrektor Techniczny EKODAMAG Sp. z o.o. WROCŁAW



**Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji
PEWIK GDYNIA Sp. z o.o.**

Cezary Jędrzejewski

kierownik Wydziału Oczyszczalni Ścieków „DĘBOGÓRZE”

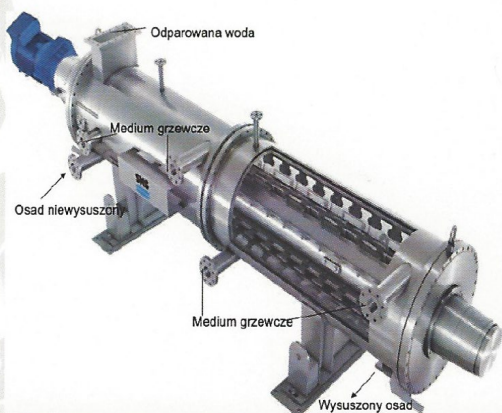
Toruń, 20÷22 września 2021 r.

Prezentacja firmy

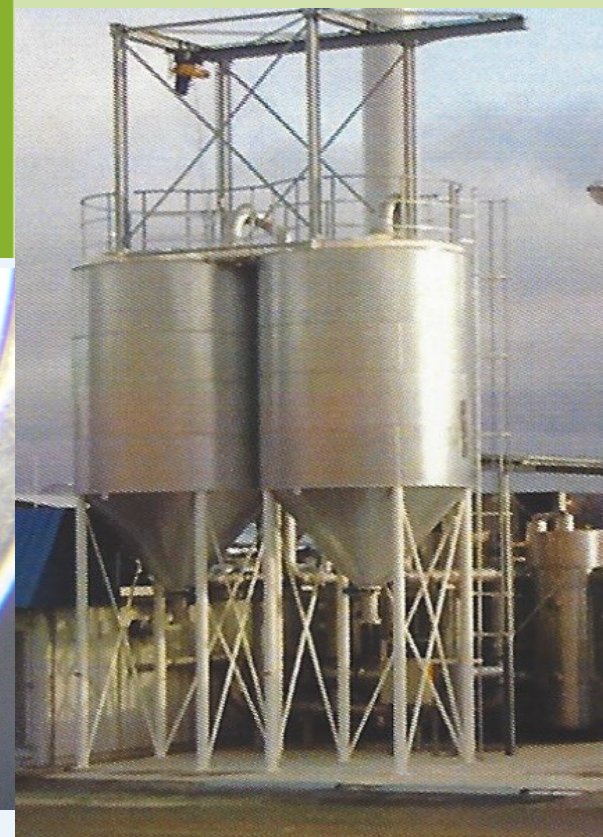


Doradztwo, sprzedaż, serwis

Suszenie osadu z oczyszczalni komunalnych



Technologia oczyszczania biogazu



- Rok założenia 1998
- Wykonujemy instalacje do obróbki gazu wysypiskowego, gazu kopalnianego i biogazu
- Własne laboratorium

Osuszanie gazu

- Suszarka kondensacyjna $55^{\circ}\text{C} > 3^{\circ}\text{C}$
- Suszarka adsorpcyjna
< 50 mg/Nm³ wilgotność końcowa (punkt rosy -53°C)

Sprężanie gazu

- 50 – 1000 mbar

Oczyszczanie gazu

- H₂S
- Siloksany

- Od chwili powstania ponad 1.000 wykonanych instalacji osuszania, sprężania i oczyszczania gazu
- Instalacje referencyjne oczyszczania biogazu, gazu oczyszczalniowego i wysypiskowego w Europie, USA, Rosji, Korei i Japonii
- Usługi serwisowe i obsługa w zakresie konserwacji instalacji i węgla aktywnego w zakresie procesów uzdatniania gazu



Siedziba firmy mieści się w Essen
Schachtanlage Zollverein 4/11

Ogólny skład biogazu oczyszczalnianego

	Zawartość w gazie oczyszczalnianym	Znaczenie / Działanie	Pochodzenie
Główne składniki			
Metan	50 – 70 Vol.-%	Nośnik energii	Anaerobowy proces rozkładu
Dwutlenek węgla	30 – 50 Vol.-%	Obniża wartość opałową Korozja	Anaerobowy proces rozkładu
Gazy inertne			
Para wodna	7,3 Vol.% przy 40°C 58 g/m _n ³	Korozja; stopień sprawności; zamknięcie przewodów; oblodzenie	Uwarunkowany procesowo
Siarkowodór	20 – 8.000 mg/m ³ zwykle < 50 mg/m ³	Korozja; zużycie; podwyższone emisje; szkodliwy dla katalizatorów	Anaerobowy proces rozkładu
Azot	0 – 5,0 Vol.-% zwykle < 1 Vol.-%	Obniża wartość opałową; zachowanie zapłonowe	Wycieki
Tlen	0 – 1,0 Vol.-% zwykle < 0,2 Vol.-%	Zabezpieczenie przeciwybuchowe	Wycieki
Substancje śladowe			
Amoniak	0 – 500 mg/m ³ zwykle < 20 mg/m ³	Zachowanie zapłonowe; podwyższone emisje	Anaerobowy proces rozkładu
Związki siloksanowe	0 – 700 mg/m ³ zwykle 10-30 mg/m ³	Uszkodzenia silnika; wyższe nakłady konserwacyjne	Dopływ do oczyszczalni ścieków
Węglowodory > C5	20-700 mg/m ³ zwykle < 100 mg/m ³	Zwiększone zużycie węgla aktywnego	Dopływ do oczyszczalni ścieków
Chlor i fluor	0- 10 mg/m ³ zwykle < 2 mg/m ³	Korozja; trujące emisje	Dopływ do oczyszczalni ścieków
Cząstki fazy stałej >5µm	występują	Zanieczyszczenie, awarie	Uwarunkowany procesowo

Skład chemiczny gazu

Wymagania CHP producentów silników



Parametr	Symbol	Wartości dopuszczalne	Jednostka
Liczba metanowa	LM	< 80	kWh/m ³ _N
Wartość opałowa	Hu, N	< 5	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość chloru	Cl	< 100	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość fluoru	F	< 50	mg/m ³ _{N CH4}
Całkowity chlor / fluor	Σ (Cl,F)	< 100	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość pyłu	< 5 μm	< 10	mg/m ³ _{N CH4}
Opary oleju		< 400	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość krzemu	Si	< 5	mg/m ³ _{N CH4}
Siarkowodór	H2S	< 200	ppm
Zawartość amoniaku	NH3	< 50	mg/m ³ _{N CH4}
Wilgotność względna	φ	< 60	%

Skład chemiczny gazu

Wymagania CHP producentów silników

W przypadku katalizatorów spalin



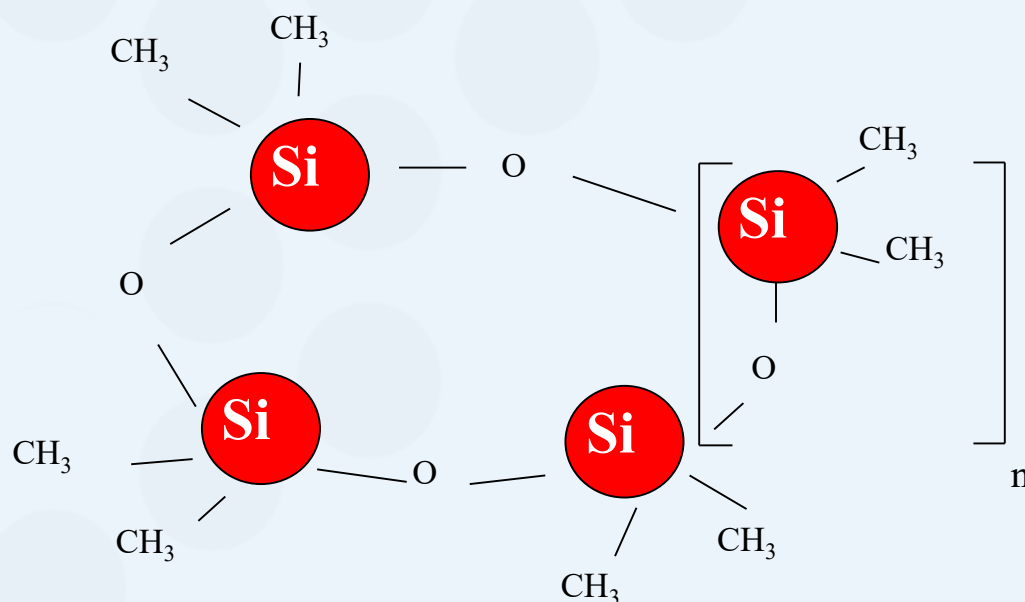
Parametr	Symbol	Wartości dopuszczalne	Jednostka
Liczba metanowa	LM	< 80	kWh/m ³ _N
Wartość opałowa	Hu, N	< 5	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość chloru	Cl	< 100	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość fluoru	F	< 50	mg/m ³ _{N CH4}
Całkowity chlor / fluor	Σ (Cl,F)	< 100	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość pyłu	< 5 μm	< 10	mg/m ³ _{N CH4}
Opary oleju		< 400	mg/m ³ _{N CH4}
Zawartość krzemu	Si	< 1	mg/m ³ _{N CH4}
Siarkowodór	H2S	< 1	ppm
Zawartość amoniaku	NH3	< 50	mg/m ³ _{N CH4}
Wilgotność względna	φ	< 60	%

Substancja niepożądana nr 1

Organiczne związki krzemu

siloksany (silikony)

dwutlenek krzemu



Przykłady różnych sposobów wykorzystania

- Jako baza olejowa w kosmetykach
- Substancja ograniczająca pienienie się proszków i środków czyszczących oraz np. w Cola Light!
- Środek impregnujący, szczególnie np. w materiałach budowlanych
- oraz w 14.000 innych produktów

Światowa produkcja siloksanów w skali roku:

1978: 40.000 t

1996: 1.000.000 t

roczny wzrost o ok. 7%

Analiza oleju silnikowego

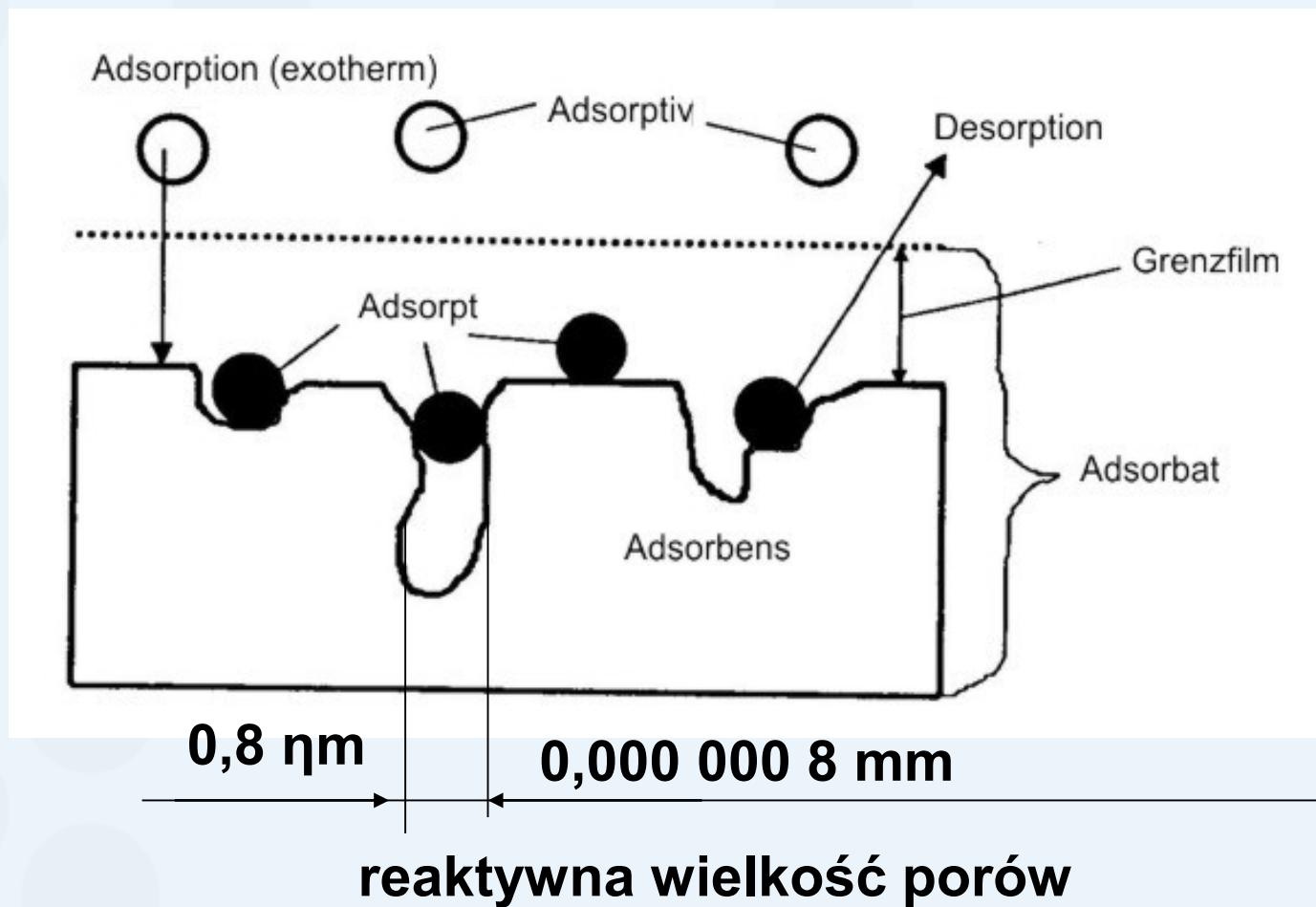
Wskaźnik substancji niepożądanych w biogazie



	1 - Aktuell	2	3	4	5
Schmierstoff	P705	P705	P705	P705	P705
Fülldatum					
Stichtag	13.06.02	23.04.02	21.03.02	26.01.02	21.12.01
Betriebsstunden Öl [h]	500	500	756	533	784
Betriebsstunden Aggregat [h]	39561	34033	33529	33306	32812
Nachfüllmenge [l]	1	1	17	8	20
Analysendaten					
Viskosität 40°C [mm²/s]	139	138	144	139	149
Viskosität 100°C, kalk. [mm²/s]	14,43	14,37	14,73	14,43	-
Wasser [%]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Glykol-Gehalt [g/100g]	NEG	NEG	NEG	NEG	NEG
Alterung [A/cm]	8	7	12	7	13
Nitration	< 1	< 1	4	< 1	5
TBN [mg KOH/g]	3,1	3,4	2,7	3,6	2,4
Elemente : Aluminium [mg/kg]	2	2	2	2	2
Eisen [mg/kg]	3	3	4	3	4
Chrom [mg/kg]	< 1	< 1	1	< 1	1
Kupfer [mg/kg]	1	< 1	2	1	2
Silizium [mg/kg]	110	97	118	90	151
Blei [mg/kg]	4	2	5	2	9
Zinn [mg/kg]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Natrium [mg/kg]	4	1	2	1	1
Bor [mg/kg]	3	3	3	4	2

H₂S

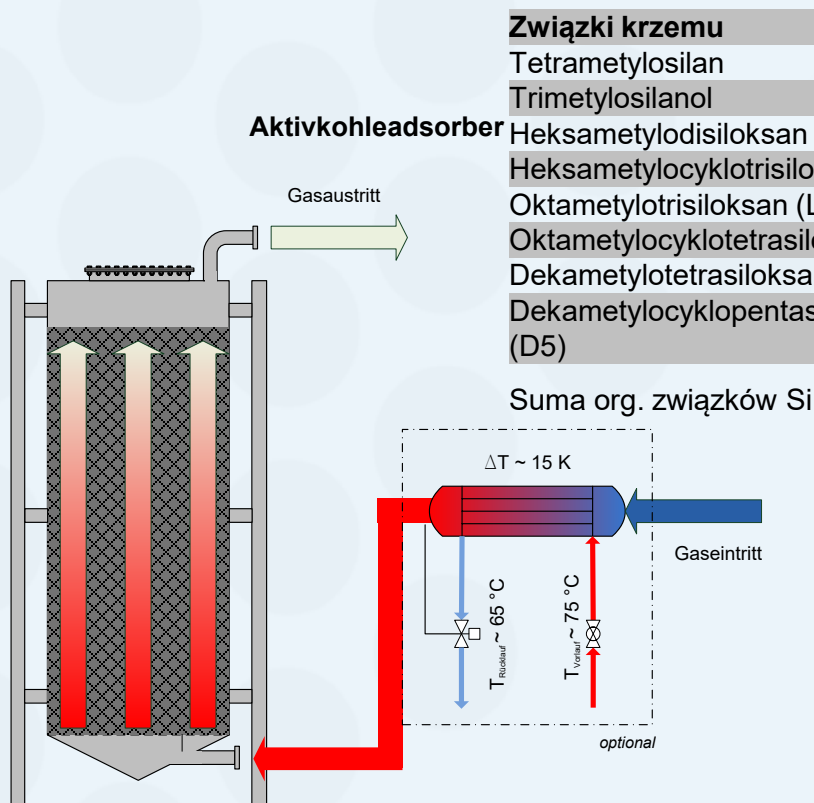
Siloksany



Oczyszczanie gazu za pomocą węgla aktywnego

Adsorber ze złożem nieruchomym

Usuwanie siloksanów



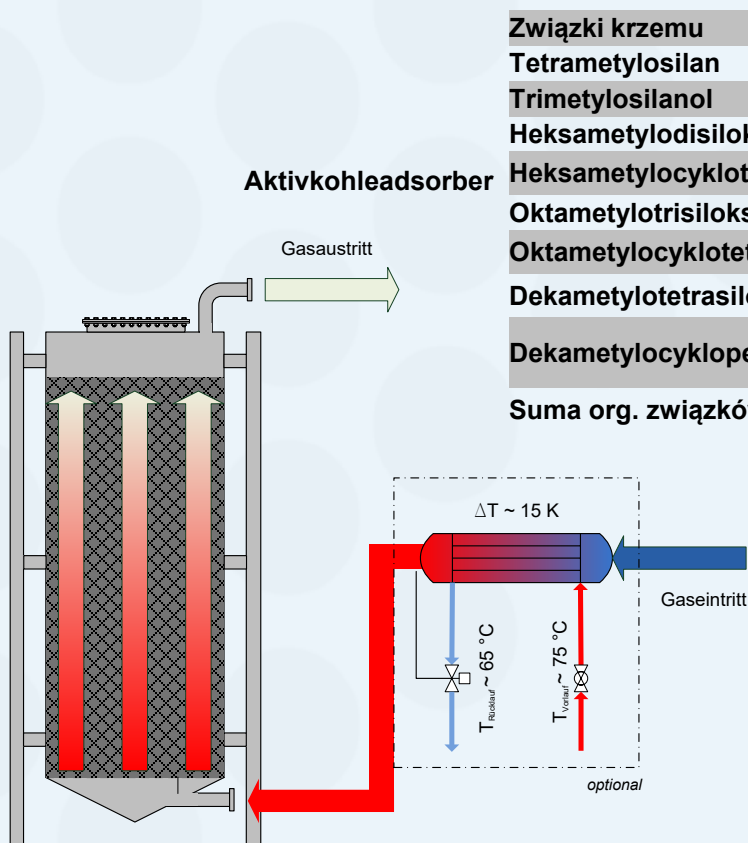
Związki krzemu		
Tetrametylosilan	mg/m ³ _n	< 0,1
Trimetylosilanol	mg/m ³ _n	< 0,1
Heksametylodisiloksan (L2)	mg/m ³ _n	< 0,1
Heksametylocyklotrisiloksan (D3)	mg/m ³ _n	< 0,1
Oktametylotrisiloksan (L3)	mg/m ³ _n	< 0,1
Oktametylocyklotetrasiloksan (D4)	mg/m ³ _n	< 0,1
Dekametylotetrasiloksan (L4)	mg/m ³ _n	< 0,1
Dekametylocyklopentasiloksan (D5)	mg/m ³ _n	< 0,1
Suma org. związków Si	mg/m ³ _n	< 0,1

Związki krzemu		
Tetrametylosilan	mg/m ³ _n	< 0,1
Trimetylosilanol	mg/m ³ _n	< 0,1
Heksametylodisiloksan (L2)	mg/m ³ _n	< 0,1
Heksametylocyklotrisiloksan (D3)	mg/m ³ _n	< 0,1
Oktametylotrisiloksan (L3)	mg/m ³ _n	< 0,1
Oktametylocyklotetrasiloksan (D4)	mg/m ³ _n	8,0
Dekametylotetrasiloksan (L4)	mg/m ³ _n	< 0,1
Dekametylocyklopentasiloksan (D5)	mg/m ³ _n	50,1
Suma org. związków Si	mg/m ³ _n	58,1

Oczyszczanie gazu za pomocą węgla aktywnego

Adsorber ze złożem nieruchomym

Usuwanie siloksanów



Związki krzemu		
Tetrametylosilan	mg/m ³ _n	< 0,1
Trimetylosilanol	mg/m ³ _n	2,1
Heksametylodisiloksan (L2)	mg/m ³ _n	< 0,1
Heksametylocyklotrisiloksan (D3)	mg/m ³ _n	5,1
Oktametylotrisiloksan (L3)	mg/m ³ _n	2,0
Oktametylocyklotetrasiloksan (D4)	mg/m ³ _n	34,2
Dekametylotetrasiloksan (L4)	mg/m ³ _n	< 0,1
Dekametylocyklopentasiloksan (D5)	mg/m ³ _n	23,4
Suma org. związków Si	mg/m ³ _n	66,8

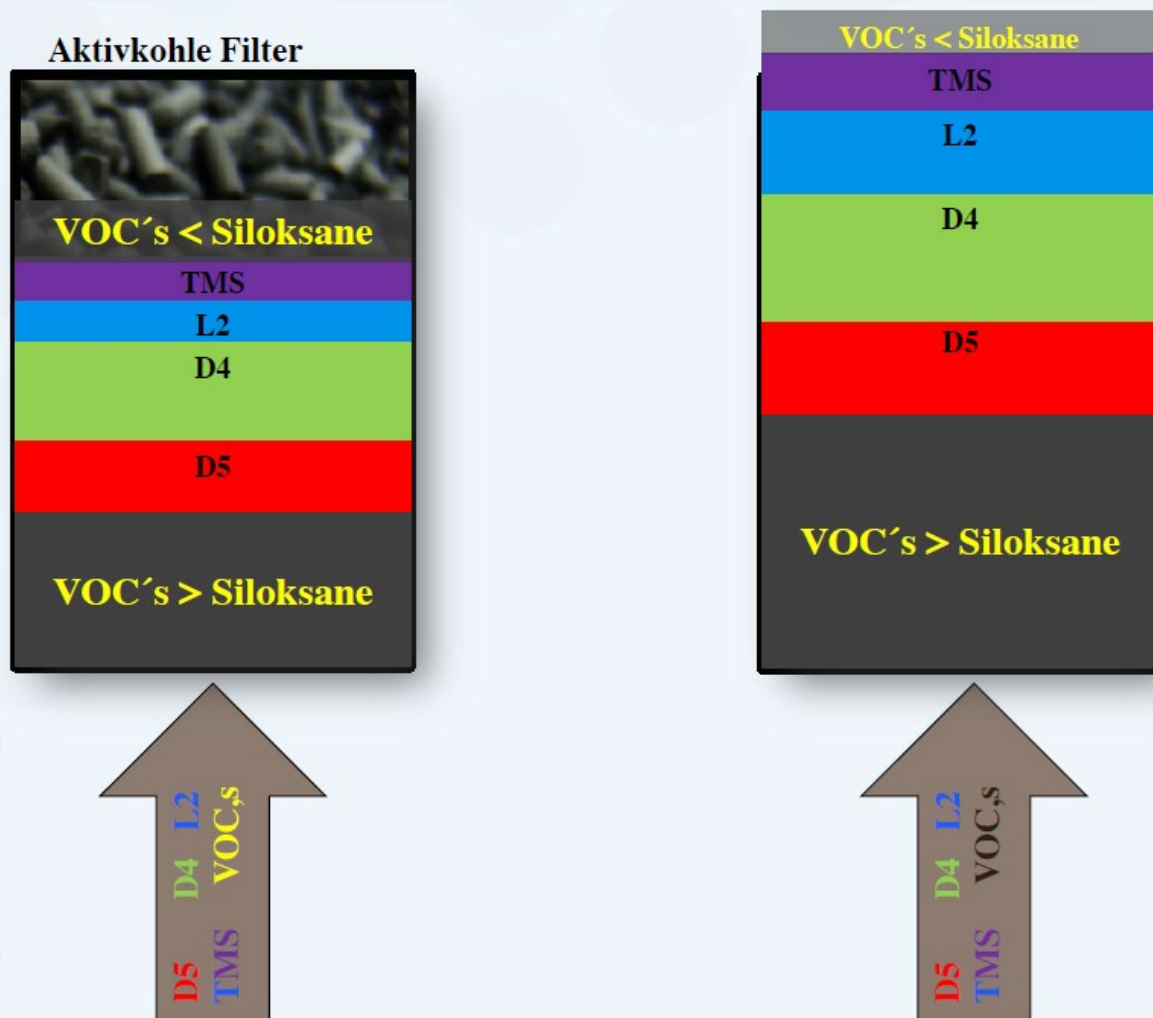
Zakumulowane siloksany wypierane są przez związki węglowodorowe!

Związki krzemu		
Tetrametylosilan	mg/m ³ _n	< 0,1
Trimetylosilanol	mg/m ³ _n	< 0,1
Heksametylodisiloksan (L2)	mg/m ³ _n	< 0,1
Heksametylocyklotrisiloksan (D3)	mg/m ³ _n	< 0,1
Oktametylotrisiloksan (L3)	mg/m ³ _n	< 0,1
Oktametylocyklotetrasiloksan (D4)	mg/m ³ _n	8,0
Dekametylotetrasiloksan (L4)	mg/m ³ _n	< 0,1
Dekametylocyklopentasiloksan (D5)	mg/m ³ _n	50,1
Suma org. związków Si	mg/m ³ _n	58,1

Oczyszczanie gazu za pomocą węgla aktywnego

Adsorber ze złożem nieruchomym

Akumulacja i wypieranie

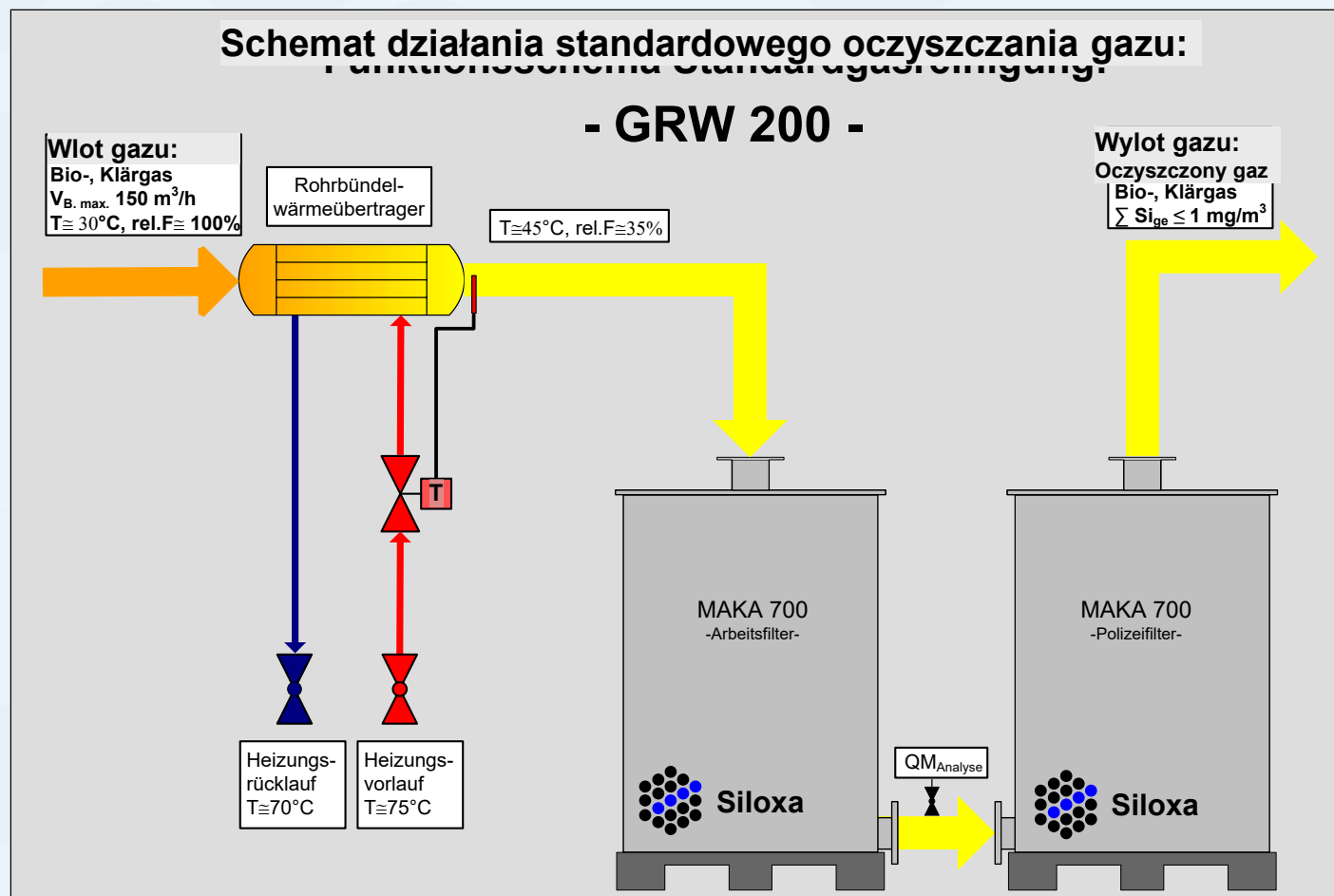


Zakumulowane siloksany
wypierane są przez związki
węglowodorowe!

Oczyszczanie gazu za pomocą węgla aktywnego

Moduły kompaktowe

System filtrów wymiennych MAK



Oczyszczanie gazu za pomocą węgla aktywnego

Moduły kompaktowe

System filtrów wymiennych MAKa



Max 200 m³/h -> 400 kW

Max 100 m³/h -> 200 kW



FAKA system filtrów węgla aktywnego

Filtr dwukomorowy

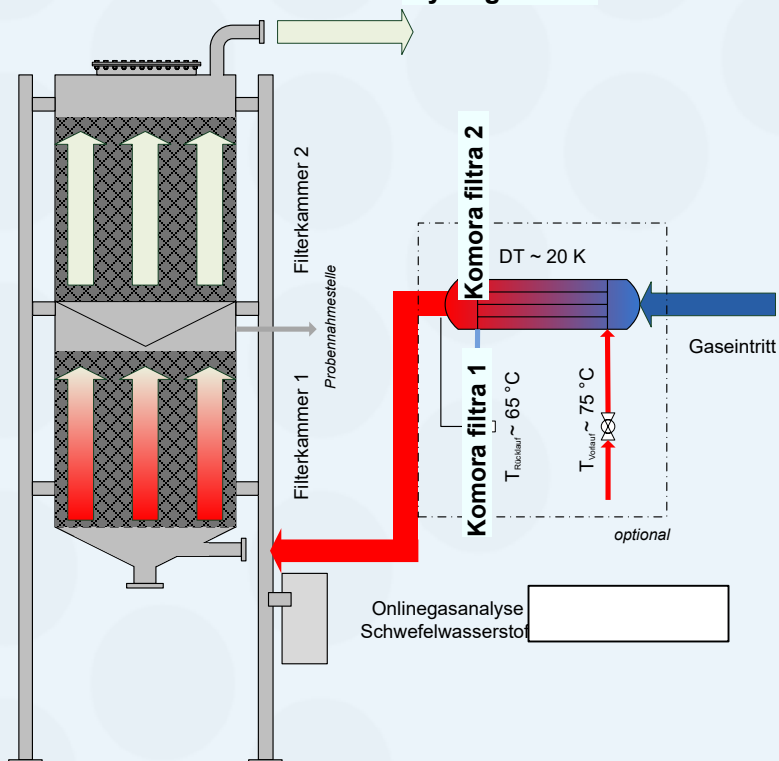
Układ szeregowy



Sil Siloxa adsorber z węglem aktywnym /Typ FAKA K2
(dwukomorowy)

Gasaustritt **Wylot gazu**

Max 1.000 m³/h -> 2.000 kW



Wlot gazu



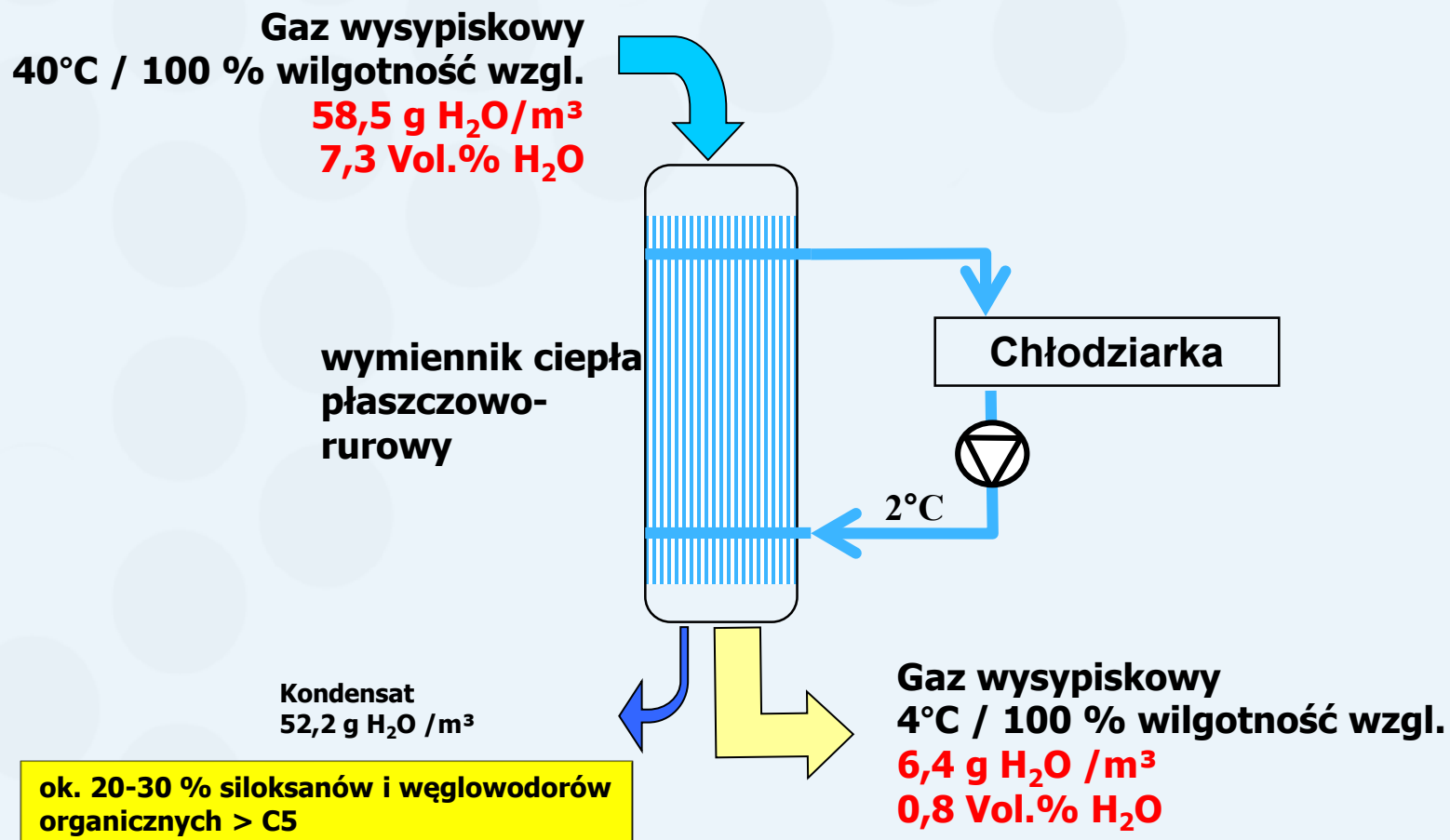
An
1 x 2" Kugelh
2 x 3" K

Entleerung Aktivkohle DN150

FAKA system filtrów węgla aktywnego
Układ szeregowy
Lubeka (3.500 m³/h-7MW) i Moskwa (6.000 m³/h-12 MW)



Osuszanie kondensacyjne - „podczyszczanie“



Przykład instalacji osuszania gazu

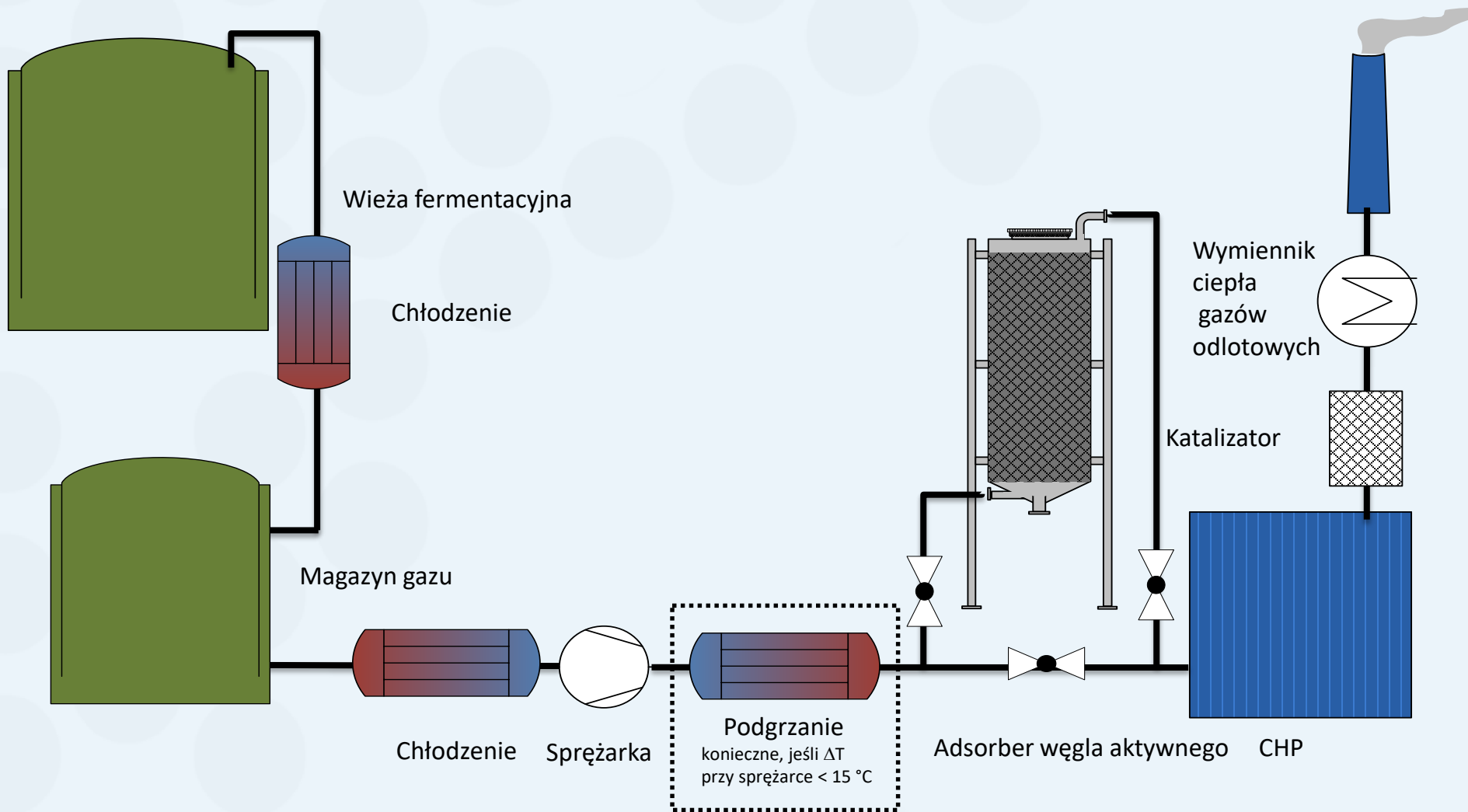
Moduł Standard i Customized



Max 250 m³/h -> 500 kW



Zintegrowane osuszanie i oczyszczanie gazu. Schemat procesowy.

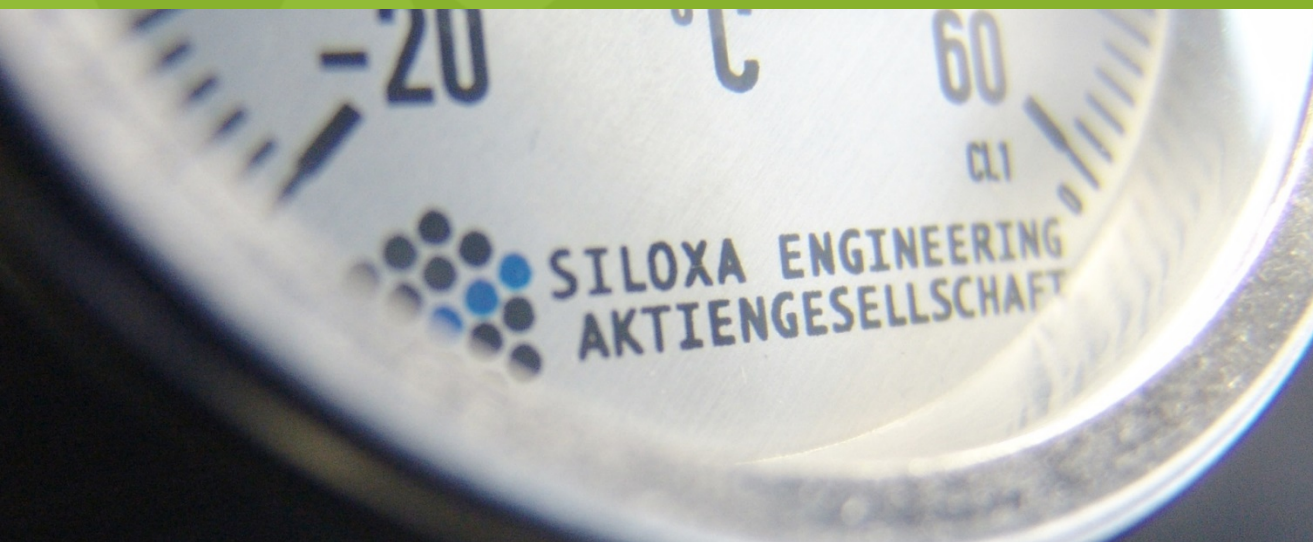


- ✓ **Substancje niepożądane w gazie oczyszczalniowym, w szczególności siloksany, są przyczyną zwiększonych kosztów serwisu, a czasem nawet uszkodzenia silnika.**
- ✓ **Za pomocą węgla aktywnego można przy niskich kosztach i w bezpieczny sposób usunąć siloksany i H_2S – także w kombinacji obu procesów.**
- ✓ **Proces jest bardzo prosty i niskonakładowy. Jako istotny warunek procesu uwzględnić należy wilgotność względną na poziomie max 40÷60%.**
- ✓ **Do usuwania siloksanów konieczne jest prowadzenie procesu na dwóch filtrach węgla aktywnego w układzie szeregowym.**
- ✓ **Stan w Niemczech: > 400 instalacji.**
- ✓ **Osuszanie/eliminacja wilgoci z gazu oczyszczalniowego jest łatwym procesem, a dzięki zastosowaniu modułów standardowych można ją osiągnąć przy niskich kosztach. Tym samym uzyskuje się poprawę sprawności silnika oraz ochronę przed zakłóceniami jego pracy spowodowanymi przez kondensat.**

Kontakt: EKODAMAG
Spółka z o.o.
Grabarska 1/B
50-079 Wrocław

biuro@ekodamag.pl

Dziękuję !



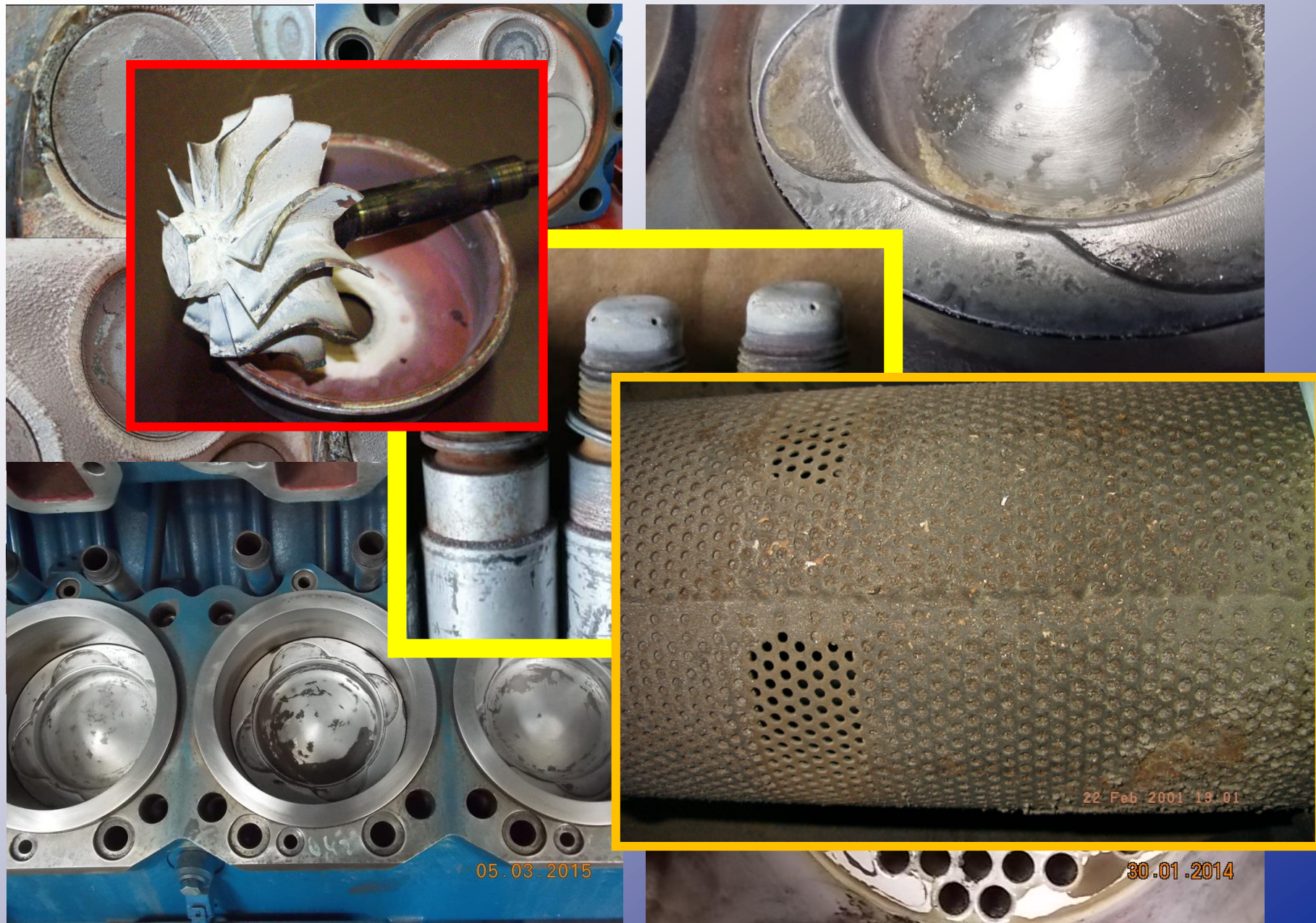
Pierwszy agregat kogeneracyjny (600 kW_{el}; prod. MWM Niemcy; dostawa CES Kraków)
uruchomiono w sierpniu 2013 r.

3. Wpływ zastosowanej filtracji biogazu na węglu aktywnym na pracę agregatu CHP

Eksploatacja agregatu kogeneracyjnego przed wprowadzeniem oczyszczania biogazu z siloksanów uwarunkowana była niekorzystnym wpływem osadów krzemowych na stan elementów silnika (głowice zaworowe, tłoki, cylindry, wał korbowy, świece itp.) oraz parametry eksploatacyjne pozostałych instalacji (m.in. szybki spadek mocy cieplnej uzyskiwanej ze spalin, w wyniku zanieczyszczania się wymiennika spaliny/glikol tymi osadami). Powodowało to konieczność częstych wymian świec, okresowego ograniczania mocy agregatu, a także wydłużania postojów przeglądowych i prowadzenia dodatkowych czynności serwisowych (m.in. boroskopia, częsta regulacja luzów zaworowych i czyszczenie/wymiana głowic, tulei i tłoków). Ten okres pracy agregatu zakończono kapitalnym remontem silnika (m.in. wymianą wału korbowego, głowic, tłoków, tulei, cylindrów, panewek, pierścieni itp.), a także kolejnym gruntownym czyszczeniem wymiennika ciepła spaliny/glikol. Prace te przeprowadzono w okresie listopad÷grudzień 2015 r. Zjawiska te miały negatywny wpływ na koszty eksploatacji agregatu, jak i jego rzeczywisty czas pracy.

Kapitalny remont silnika przeprowadzono już po ok. 17 tys. motogodzin! (XII'15)

elementy silnika (głowice zaworowe, cylindry, tłoki), wymiennik ciepła, świece

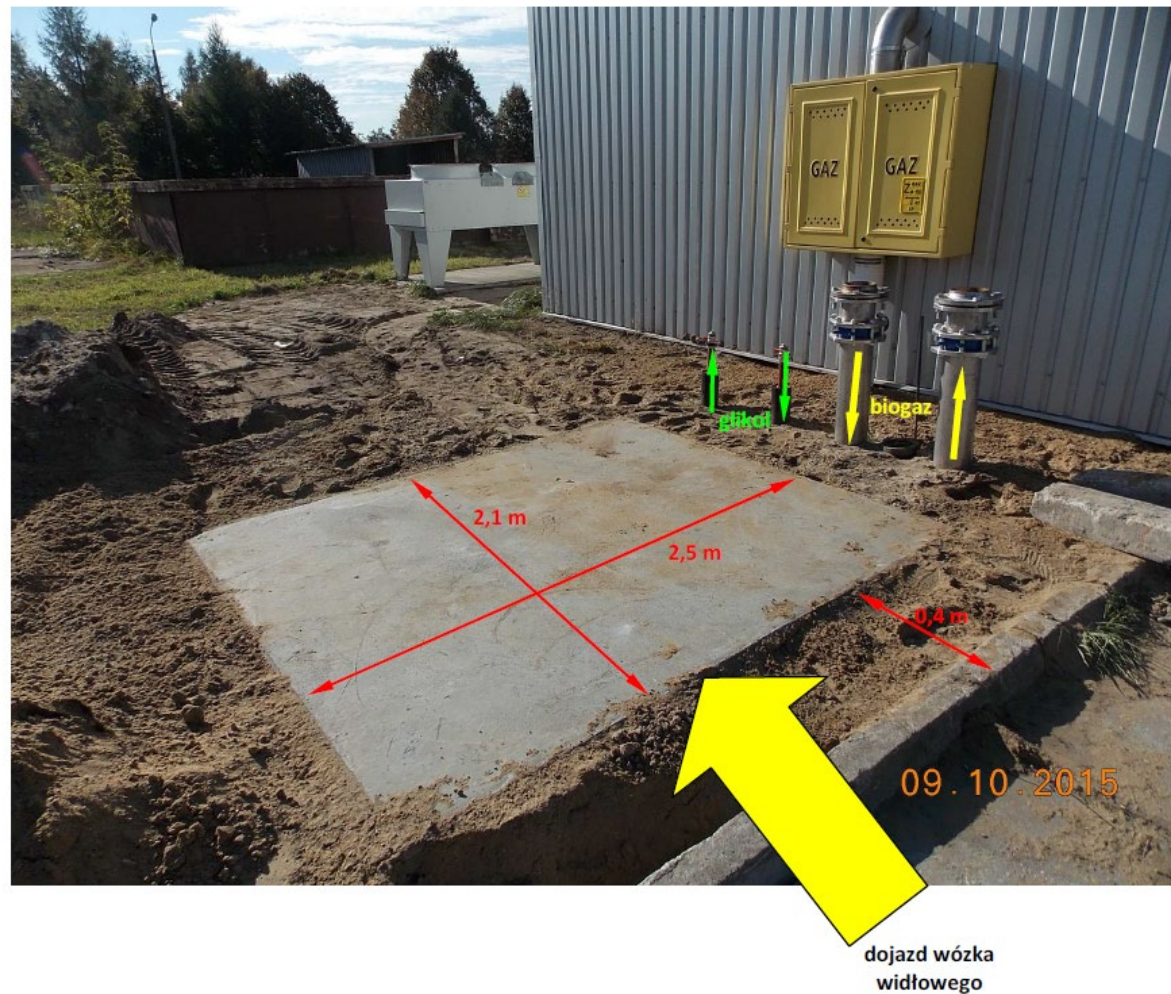
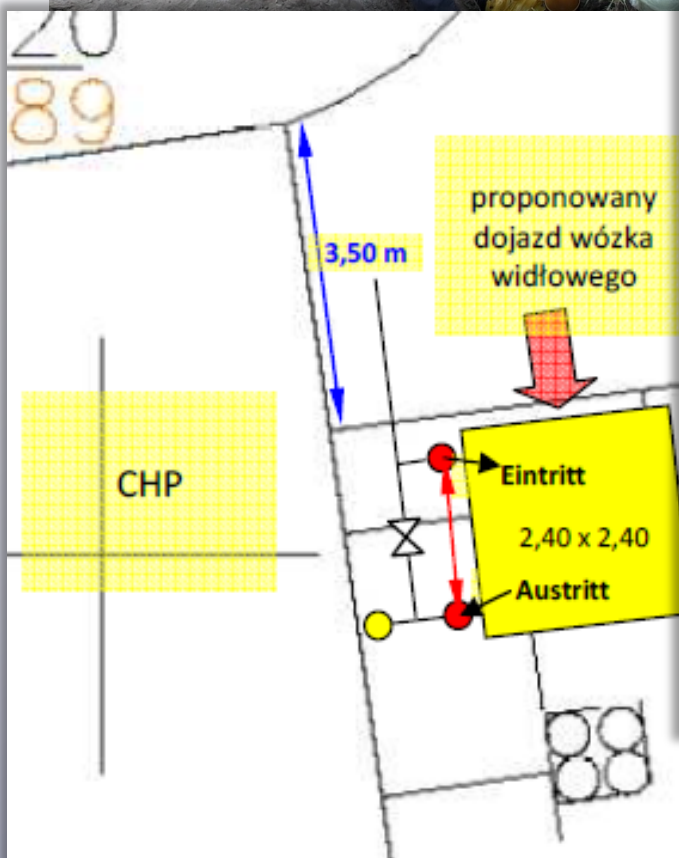
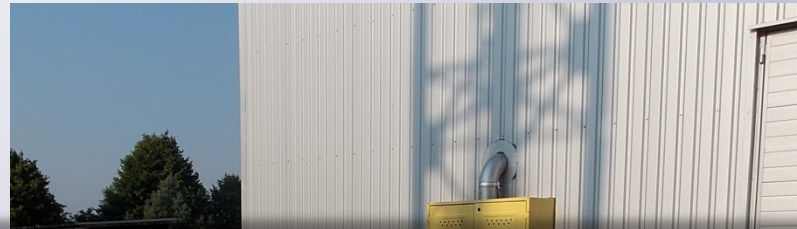


GOŚ „DĘBOGÓRZE”/PEWIK Gdynia - *skład biogazu*

składnik biogazu		czerwiec 2014		listopad 2014		marzec 2015		limity MWM (odniesione do 10 kWh)		
								low	medium	high
metan	%	na 10 kWh:	61,34	na 10 kWh:	61,19	na 10 kWh:	60,83			
siarkowodór	ppm	408,2	249,1	37,8	23	185,6	112,3	1.500	300	10
suma krzemu	mg/m ³ _n	57,7	35,2	50,87	31,0	40,81	24,9	20	1	0
siarka poza H ₂ S		5	3,1	0,2	0,1	0,4	0,2			
halogeny (Cl, Br, F, I)		20,41	12,5	16,74	10,2	16,84	10,3			
amoniak	mg/m ³ _n	4,75	2,9	6,57	4,0	1,70	1,0	150	30	2
mgła olejowa	mg/m ³ _n	66,66	40,7	59,98	36,6	72,51	44,2			
pył	mg/m ³ _n	0,39	0,2	0,2	0,1	0,17	0,1	10	2	0,5
wilgotność względna	%		69,5		54,1		49,9	80	50	50
wartość opałowa	kJ/m ³ _n		21 967		21 913		21 784			
	kWh/m ³ _n		6,102		6,087		6,051	4,5÷26		

Uwaga:

Bardzo ważne jest wiarygodne oznaczanie stężeń krzemu (siloksanów), przez laboratorium specjalistyczne, stosujące prawidłowe **metody poboru próby biogazu** i metodyki badań laboratoryjnych.





SPRAWOZDANIE

z testu technologicznego oczyszczania biogazu w instalacji SILOXA

wraz z oceną jej efektywności

1. Informacje wstępne

Umowa 2/EO/2015 spisana w dniu 07.10.2015 r. pomiędzy PEWIK Gdynia Sp. z o.o. a firmą SILOXA Engineering AG dotyczyła udostępnienia instalacji do oczyszczania biogazu ze związków krzemu złożonej z dwóch szeregowych filtrów z węglem aktywnym w celu przeprowadzenia 12 miesięcznego testu.

Test rozpoczął się 3.11.2015 r., co potwierdzono stosownym protokołem z rozruchu instalacji. W dniu uruchomienia filtra pobrane zostały 2 próby gazu z następujących punktów:

1. biogaz „surowy” - przed filtrem;
2. biogaz po filtrze.

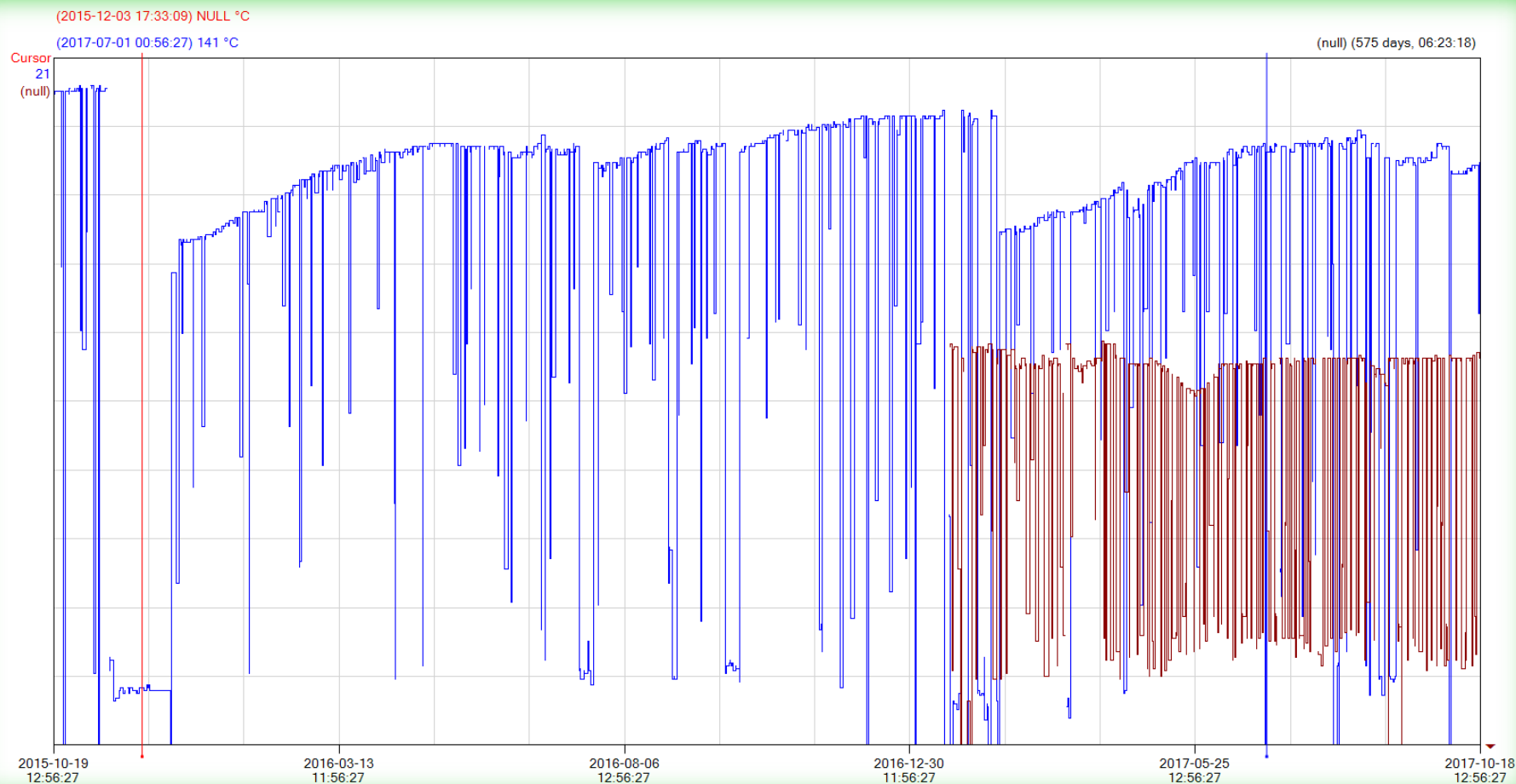
Wyniki potwierdziły skuteczność zastosowanego węgla aktywnego do usuwania siloksanów w momencie rozpoczęcia testu.

W trakcie trwania testu wykonano 8 analiz zawartości związków krzemu w oczyszczanym biogazie, przy czym 3 analizy wykonano z próbki gazu pobranej w połowie objętości filtra. Część analiz wykonywana była przez Laboratorium G.P.Chem., z którym PEWIK Gdynia ma zawartą umowę na kontrolę składu biogazu z uwagi na wymagania dostawcy agregatu CHP, część analiz wykonywana była przez laboratorium dostawcy filtra.

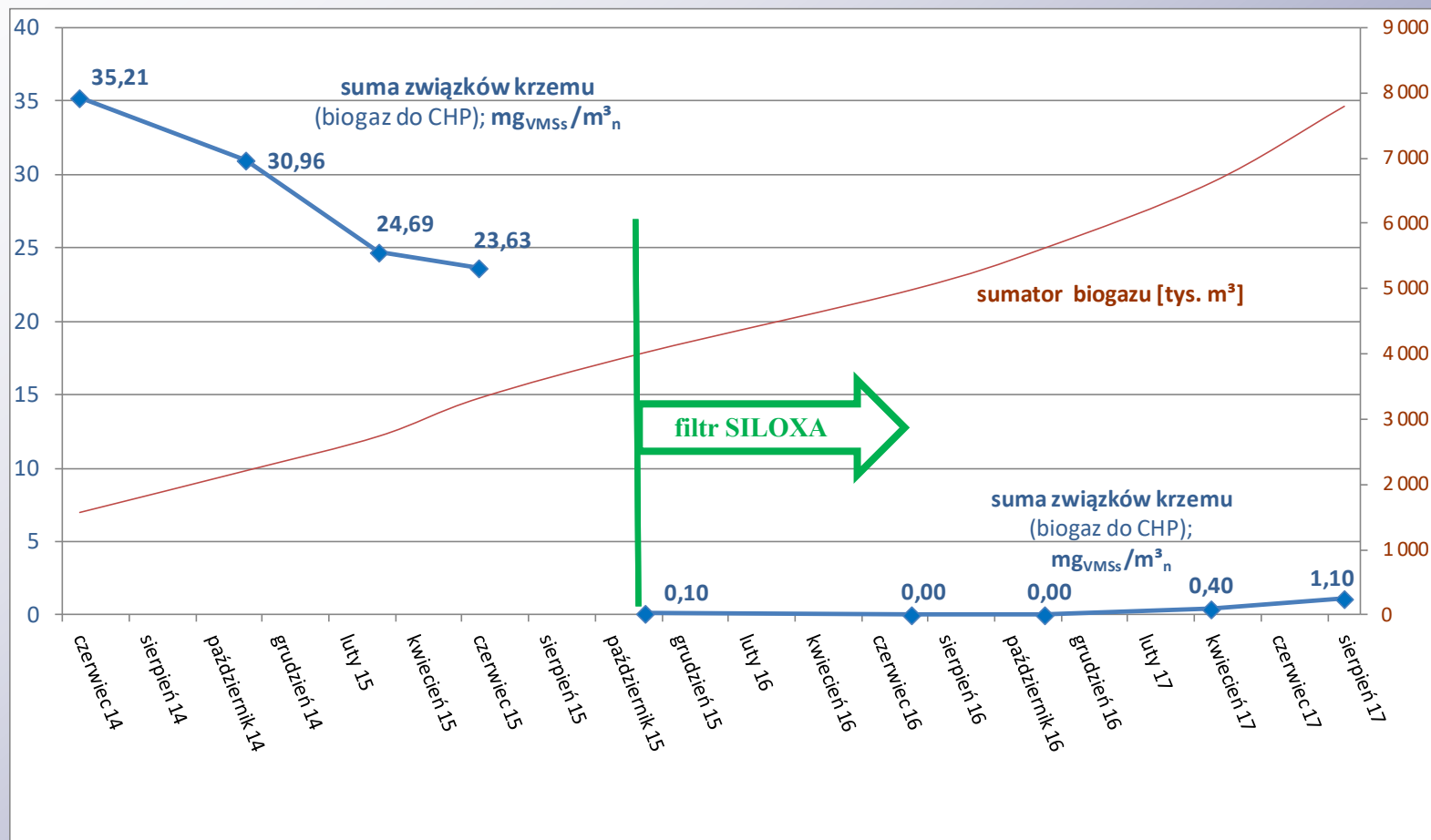
Wyniki analiz (stężenia związków krzemu; mg/m^3_n) przedstawiono w poniższej tabeli:

SILOXA		G.P.Chem.	G.P.Chem.	SILOXA		G.P.Chem.	SILOXA	
2015-11-03		2015-11-16	2016-03-23	2016-04-26		2016-07-07	2016-08-16	
biogaz surowy	biogaz oczyszczony	biogaz oczyszczony	biogaz po I stopniu filtra	biogaz po I stopniu filtra	biogaz oczyszczony	biogaz po I stopniu filtra	biogaz oczyszczony	biogaz po I stopniu filtra
38,5	nie wykryto	0,1	4,3	nie wykryto	nie wykryto	3,84	nie wykryto	nie wykryto

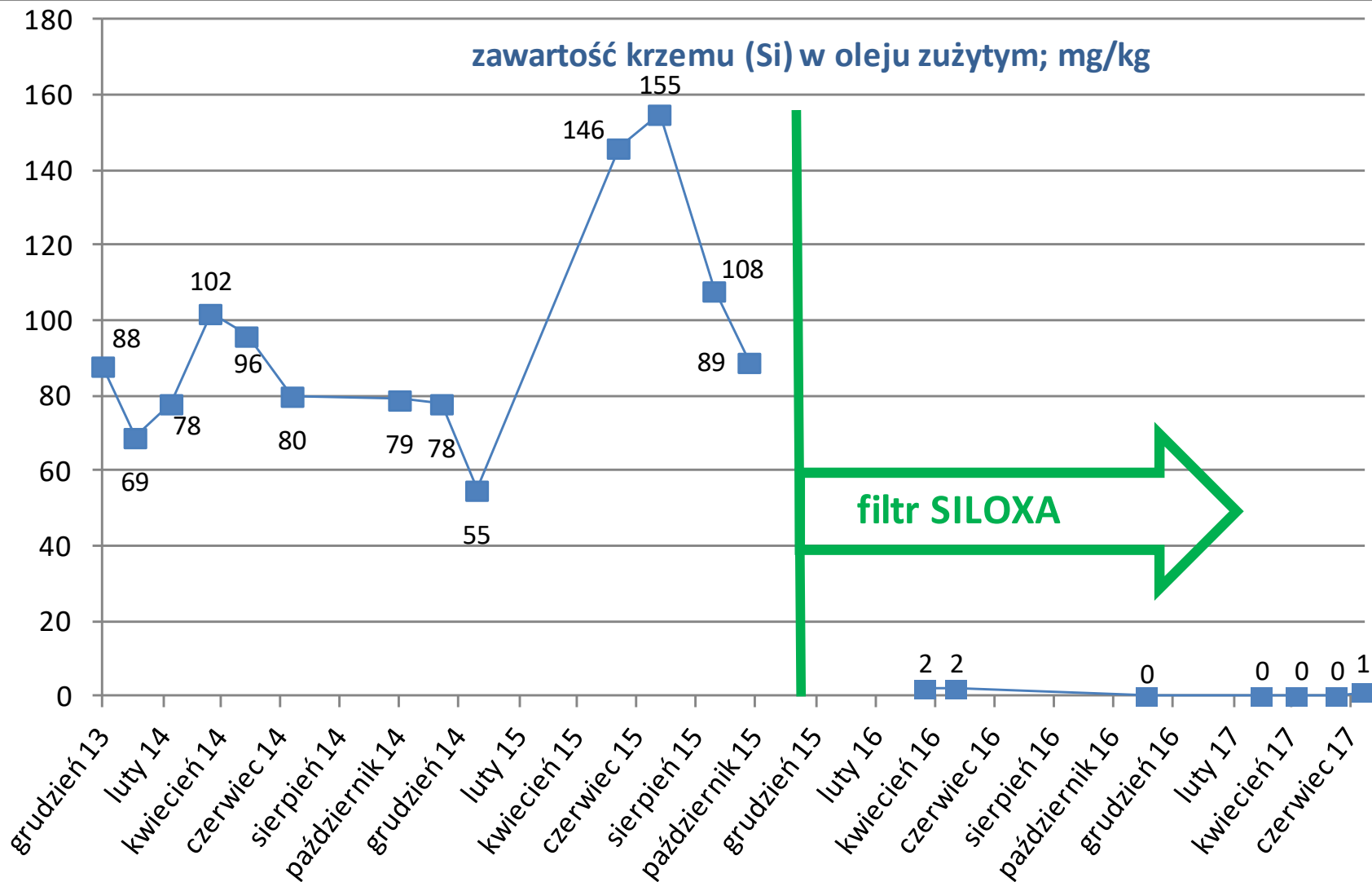
Na poniższym wykresie (ostatnie 2 lata) pokazano temperaturę spalin po wymienniku ciepła spaliny/glikol, której wzrost świadczy o zanieczyszczaniu się powierzchni ogrzewalnych krystalicznymi osadami, złożonymi w dużej części ze związków krzemu.



intensywnie, doprowadzając do wzrostu temperatury spalin za wymiennikiem maksymalnie do ok. 220°C (przy gazie nieoczyszczonym był to wzrost do ok. 240°C), co wyraźnie wpływa na zwiększenie mocy i sprawności cieplnej agregatu.



zawartość krzemu (Si) w oleju użytym; mg/kg



Orientacyjne koszty inwestycyjne oferowanych w kraju filtrów biogazu (dane z 2019 r.)

wielkość instalacji	koszt inwestycyjny filtra z węglem aktywnym [tys. zł]	koszt inwestycyjny urządzeń towarzyszących (osuszanie / podsuszanie itp.) [tys. zł]
poniżej 200 m ³ /h	50÷90	100÷110 / 25
200÷500 m ³ /h	90÷120	130÷160 / 30
500÷1 000 m ³ /h	120÷200	220 / 55
1.000÷1 500 m ³ /h	200÷290	260÷280 / 65
powyżej 1 500 m ³ /h	>250÷290	>260÷280 / >65

1. Surowy biogaz (oczyszczalnia komunalna) o średniej jakości w zakresie zawartości zanieczyszczeń, tzn.:
 - siloksany (lotne metylosiloksany VMSs) - do 15 mg/m³_{nCH4};
 - suma halogenów (Cl, F) - do 6 mg/m³_{n'};
 - lotne związki organiczne (LZO) - do 20 mg/m³_{n'};
 - mgła olejowa - do 50 mg/m³_{n'};
 - siarkowodór - do 100 ppm;
2. Zawartość krzemu w oczyszczonym biogazie nie większa niż 2 mg Si/m³_{nCH4} (typowe wymagania dla CHP).
3. Wielkość filtra jest tak dobrana, żeby wymiana węgla aktywnego nie była częstsza niż co 6 m-cy.
4. Przyjęto II-stopniową konfigurację filtra, z możliwością przełączania kolejności pracy stopni.
5. Urządzenia towarzyszące (osuszanie - z wykraplaniem wilgoci / podsuszanie - jedynie podgrzewanie biogazu o ok. 15÷20°C) gwarantują prawidłową pracę układu oczyszczania biogazu, m.in. w zakresie wilgotności, temperatury itd. Dane przedstawione w tabeli przyjęto przy założeniach: temperatura wlotu biogazu +25°C, temperatura wylotu biogazu z instalacji ochładzania 5÷8°C, podgrzewanie biogazu ciepłem z agregatów kogeneracyjnych.
6. Instalacje przewidziane do zabudowy na zewnątrz.

Orientacyjne koszty eksploatacyjne filtrów biogazu (z węglem aktywnym; dane z 2019 r.)

- średni **koszt węgla aktywnego**: **7÷10 zł/kg**
(lepszy - „dedykowany” do siloksanów: **13÷15 zł/kg**);
- średnie **zużycie energii elektrycznej na osuszanie** (w układach ze schładzaniem) biogazu: **0,02÷0,03 kW/(100 m³/h przepustowości)**;
- spodziewana **strata ciśnienia na (całej) instalacji do oczyszczania biogazu z siloksanów**: **15÷30 mbar**.

Z kilkuletnich doświadczeń PEWIK Gdynia (GOŚ „DĘBOGÓRZE”) z eksploatacji 2-stopniowego filtra z węglem aktywnym (wypełnienia węglem „dedykowanym”; węgiel z II stopnia w momencie wymiany zużytego I stopnia przesypywany jest na jego miejsce, a nowy - zasypywany na II stopień) wynika, że

rzeczywista „żywołność” węgla zawiera się w przedziale

1 ÷ 2 mln m³ biogazu/m³ wypełnienia,

przy zawartości siloksanów w gazie surowym (na wejściu do filtra) na poziomie

15÷18 mg/m³_{nCH4}.

Deklarowana przez dostawcę filtra i węgla aktywnego „żywołność” szacowana była na ok. 0,62 mln m³ biogazu/m³ wypełnienia.

Monitoring zużycia wypełnienia filtra (oczyszczanie na węglu aktywnym)

1. ze względu na potencjalną niewiarygodność (a także - stosunkowo duży koszt, długie oczekiwanie na wynik) laboratoryjnych metod badania zawartości siloksanów w biogazie często **poszukuje się innych wskaźników do oceny stopnia wyczerpania złoża filtracyjnego**;

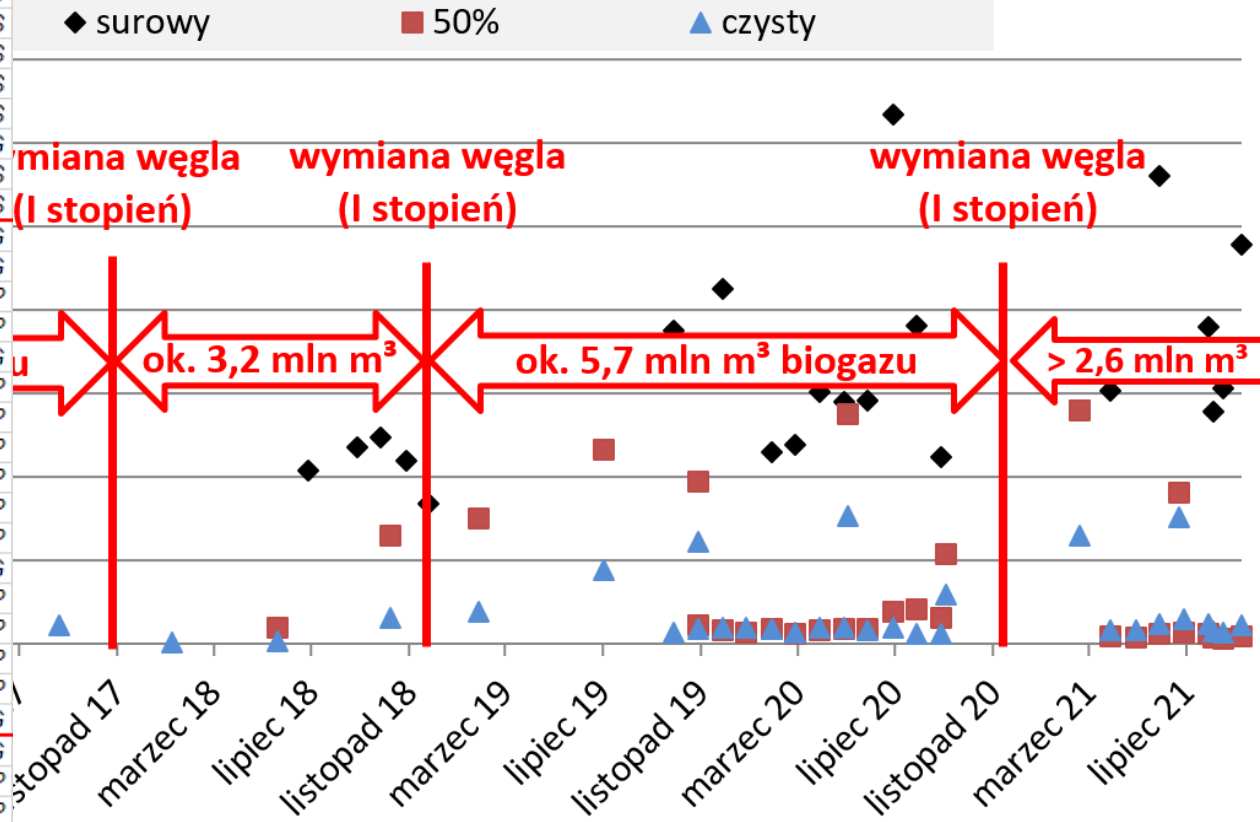


2. skutki (po jakimś czasie) nie są do końca jasne, ale można założyć, że stopień zużycia filtra będzie zależał od czasu jego eksploatacji (zwłaszcza w przypadku biogazu, który zawiera siloksyany);
3. nie należy zapominać o możliwości poboru reprezentatywnych próbek węgla w trakcie całej eksploatacji filtra spowoduje bardzo dużą niepewność tej „metody”;
4. ewentualnie można **systematycznie obserwować** elementy silników kogeneracyjnych (najprościej - **świece zapłonowe**) pod kątem odkładania się na nich osadów krzemowych.

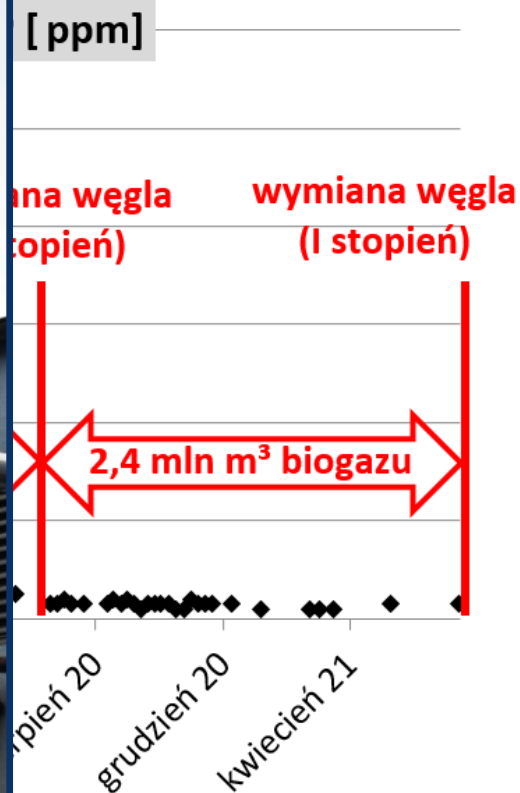
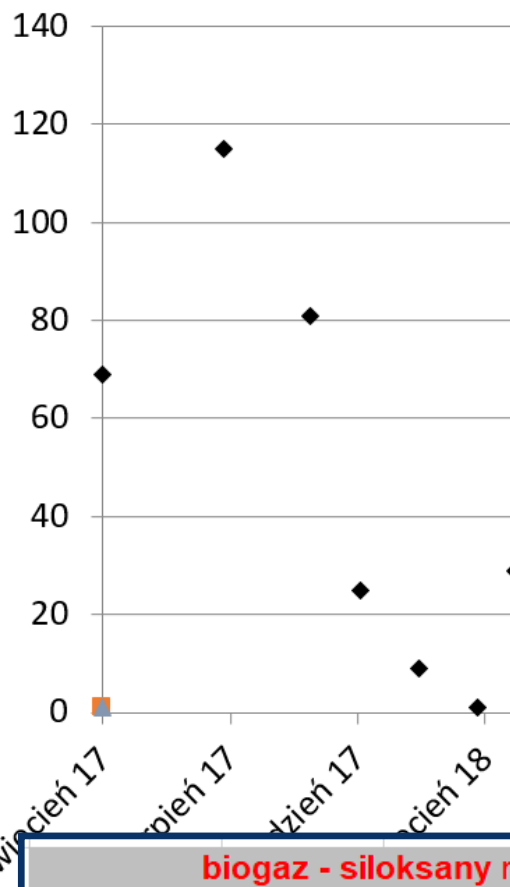
LOXA 2 x 3 m³ - GOŚ „DĘBOGÓRZE”/PEWIK Gdynia

awartości siloksanów w biogazie, różni wykonawcy)

ków krzemu w biogazie [mg_{VMSs}/m³_n] - wszystkie badania



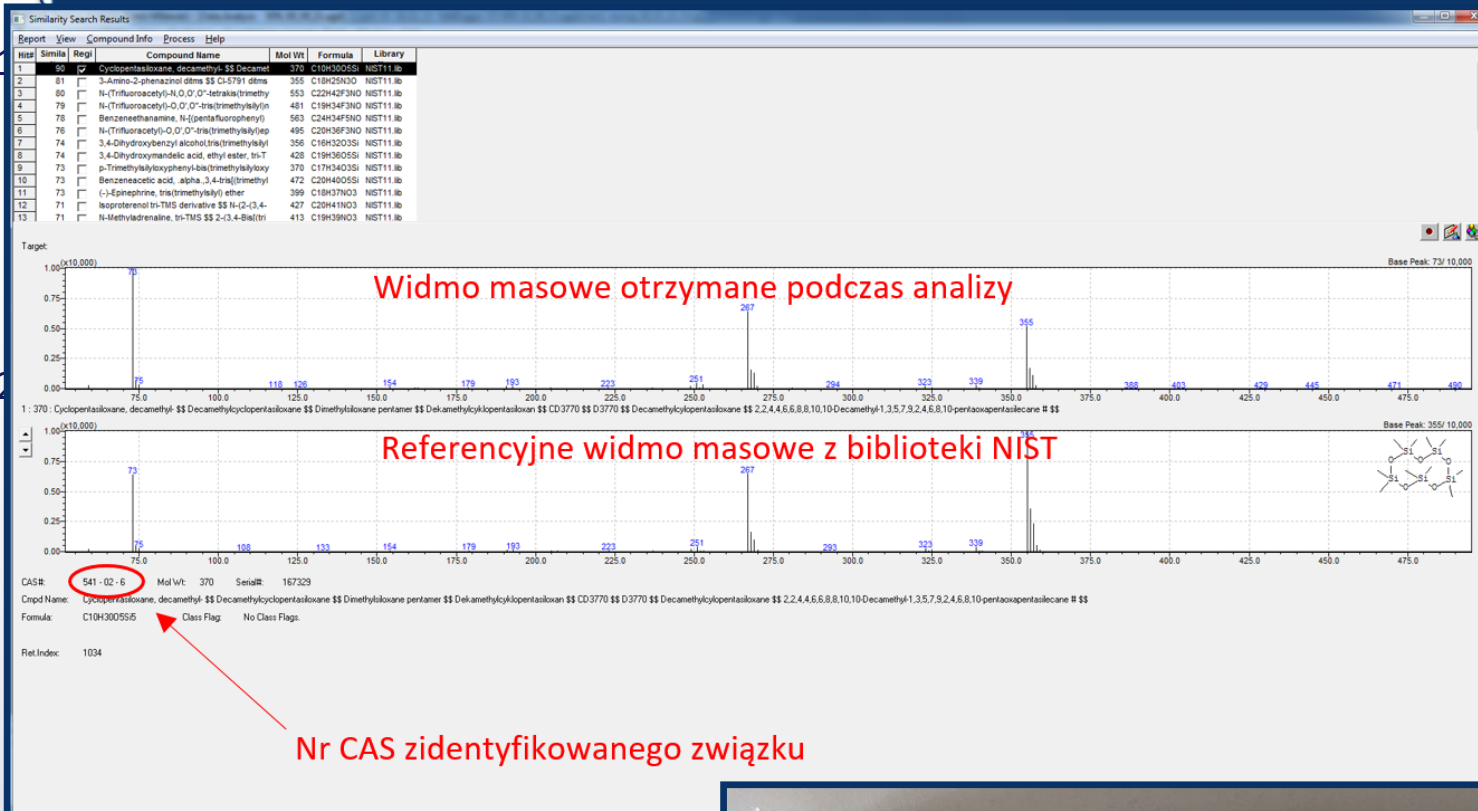
Doświadczenia OŚ w Słupsku (montaż II-stopniowego filtra SILOXA 2 x 1 m³ w II'19)



biogaz - siloksany

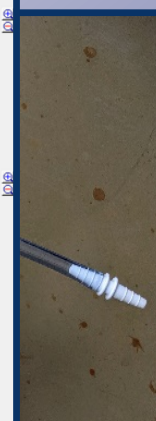
	surowy	50%
2019-05-17	6,1	
2019-12-04		0,4
2020-06-03		2,0
2020-12-30	20,9	
2021-02-08		0,7
2021-09-03		6,2

doświadczenia PEWIK Gdynia - badanie siloksanów we własnym laboratorium

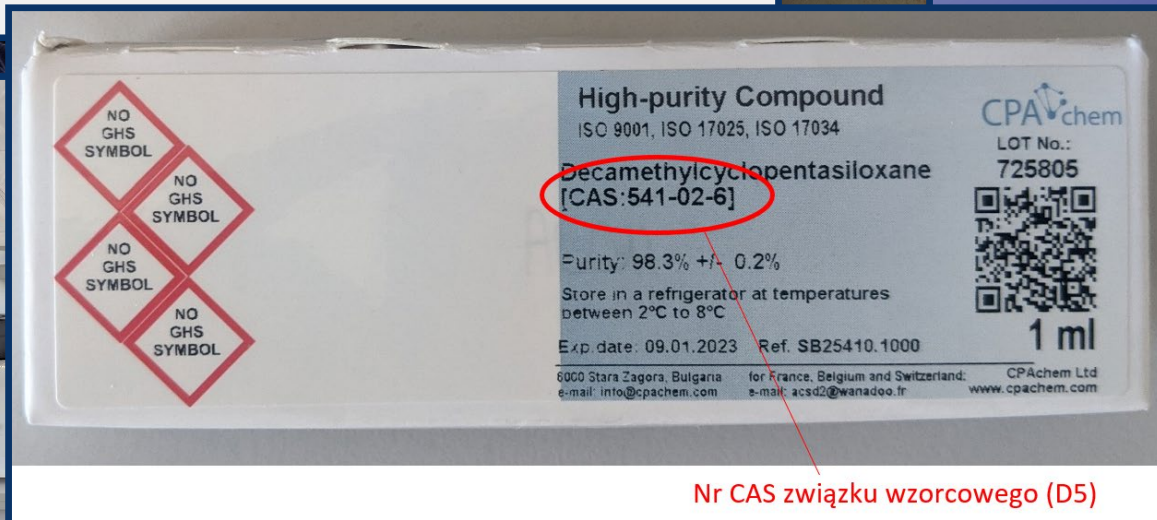


wało własną metodę
adczenia GOŚ Łódź i
waniem systemu tzw.
ku. Chłodzenie ma za
y jest za pomocą

połączonej
legającą na
masowym
iającym w
P2010 Ultra.
go głównym
nej. Istnieje
inny rodzaj



3. Kalibracja
pojawia się
Octan
Octametylcyclopentasiloksan
Decametylcyclopentasiloksan
W w.wym. zakresie
dla wszystkich analiz

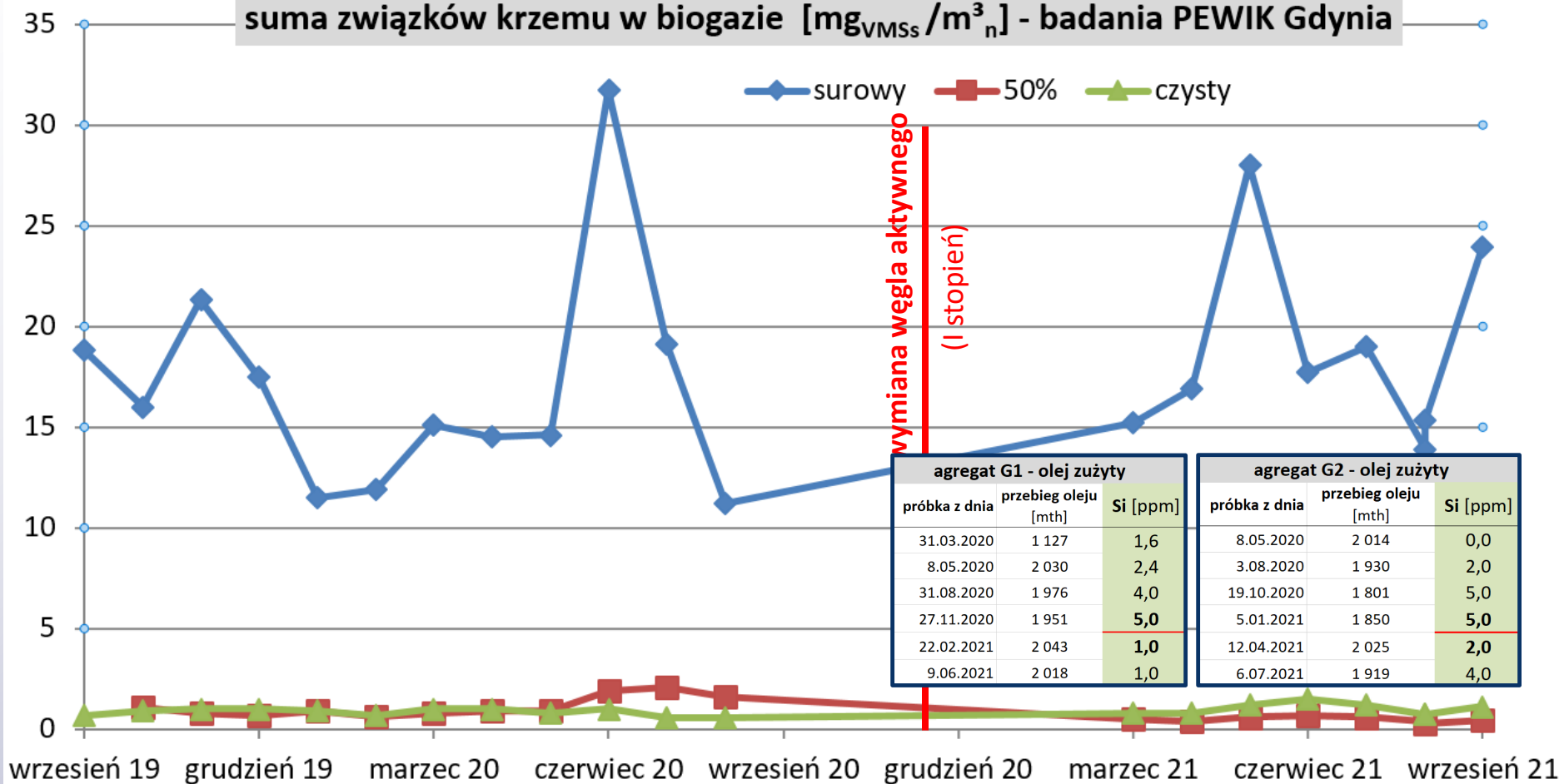


Nr CAS związku wzorcowego (D5)

Monitoring filtra SILOXA 2 x 3 m³ - GOŚ „DĘBOGÓRZE”/PEWIK Gdynia

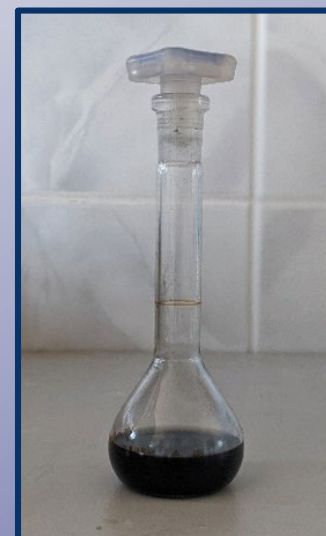
(badania zawartości siloksanów w biogazie, laboratorium PEWIK Gdynia)

suma związków krzemu w biogazie [mg_{VMSS}/m³_n] - badania PEWIK Gdynia



doświadczenia PEWIK Gdynia - badanie **węgla aktywnego** we własnym laboratorium

1. Kontynuując dobre doświadczenia dot. oznaczania zawartości siloksanów w biogazie rozpoczęto próby **badania wypełnienia filtra**, czyli węgla aktywnego, w celu **precyzyjnego określenia momentu jego wymiany**.
2. Jedną z możliwych metod analizy zawartości siloksanów w węglu aktywnym jest **ekstrakcja** tych związków **przy pomocy rozpuszczalnika**, a następnie analiza ekstraktu metodą chromatografii gazowej (analogicznie do badań biogazu).
3. W trakcie prób stwierdzono, że najlepsze wyniki daje ekstrakcja składająca się z następujących etapów:
 - a) **rozdrobnienie próbki** - w moździerzu, zwracając uwagę na to, żeby raczej kruszyć niż rozcierać materiał (ma to na celu przeciwdziałanie dużemu wzrostowi temperatury, i w efekcie - odparowaniu części lotnych związków);
 - b) **ekstrakcja wspomagana ultradźwiękowo** (do odważonej próbki rozdrobnionego węgla dodano metanol i przeprowadzono ekstrakcję z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej);
 - c) **filtracja** (i **analiza ekstraktu**, jak przy badaniu biogazu).



doświadczenia PEWIK Gdynia - badanie **węgla aktywnego** we własnym laboratorium

Monitoring zużycia wypełnienia filtra (oczyszczanie na węglu aktywnym)

1. ze względu na potencjalną niewiarygodność (a także - stosunkowo duży koszt, długie oczekiwanie na wynik) laboratoryjnych metod badania zawartości siloksanów w biogazie często **poszukuje się innych wskaźników do oceny stopnia wyczerpania złoża filtracyjnego**;
2. skutecznym, stosunkowo tanim i szybkim sposobem wydaje się **ocena jakości oleju silnikowego** (pod kątem zawartości krzemu); producenci/dostawcy silników agregatów kogeneracyjnych podają jako **graniczną zawartość krzemu w oleju zużytym** na poziomie **10 ppm (mg/kg)**, po 1.000 mth;
3. niektórzy dostawcy i użytkownicy filtrów węglowych do wstępnej oceny stopnia zużycia zładu stosują prostą metodę polegającą na **ocenie stopnia redukcji stężenia siarkowodoru w biogazie na filtrze**, interpretując spadek redukcji jako pierwszy sygnał wyczerpywania się zdolności adsorpcyjnej węgla;
4. ciekawą i potencjalnie obiecującą, choć w opinii niektórych dostawców filtrów jednak kontrowersyjną metodą może być **ważenie na bieżąco filtra (ON-LINE, tzn. wykorzystując np. czujniki tensometryczne w konstrukcji wsporczej filtra)**, z założeniem, że dopóki ciężar filtra rośnie **zwolennicy tej metody zakładają „wagową chłonność” materiału filtracyjnego nawet do 5÷8%; wydaje się, że realnie może to być jednak wyraźnie mniej: 0,5÷1,5%), to węgiel aktywny adsorbuje zanieczyszczenia, zatrzymanie wzrostu to sygnał do wymiany złoża. Można również rozważyć**

zawartość siloksanów w węglu aktywnym (AC) [mgVMSs/kgAC]

	Gdynia	Słupsk
zużyty (do utylizacji)	8.360 (po 1,9 mln m ³ BG/m ³ AC)	2.850 (po 2,4 mln m ³ BG/m ³ AC)
I stopień filtra	4.050 (dół wypełnienia) <0,1 (góra wypełnienia) <i>w trakcie eksploatacji, po ok. 0,9 mln m³BG/m³AC</i>	<0,1 (świeżo po zasypie)
II stopień filtra	<0,1 (środek wypełnienia) <i>w trakcie eksploatacji, po ok. 0,9 mln m³BG/m³AC</i>	<0,1 (świeżo po zasypie)

PROJEKT „KRZEM”

z patronatem

W ramach projektu przewidujemy:

- pobór 6 próbek biogazu z częstotliwością co 4 tygodnie,
- dostarczenie 6 sztuk woreczków do poboru prób biogazu.

Podczas pierwszego poboru pracownicy firm biorących udział w projekcie będą przeszkoleni w technice poboru prób gazu, by móc w przyszłości samodzielnie pobierać i wysyłać do laboratorium próbki.

Projekt KRZEM



EKODAMAG
Spółka z o.o.

Analizy chemiczne składu biogazu obejmują:

- tlen, % obj.
- związki krzemu:

- tetrametylosilan TMSOH [mg/Nm³]
- trimetylosilan TMS [mg/Nm³]
- heksametylodisiloksan (L2) [mg/Nm³]
- heksametylotrisiloksan (D3) [mg/Nm³]
- oktametylotrisiloksan (L3) [mg/Nm³]
- dekametylotrisiloksan (L4) [mg/Nm³]
- dekametylotetrasiloksan (D5) [mg/Nm³]
- suma organicznych związków krzemu [mg/Nm³]
- suma krzemu [mg/Nm³]

Po uzyskaniu wyniku badania przekazanie uczestnikowi projektu kompletu wyników badań jego biogazu oraz anonimowe zestawienie wszystkich uzyskanych w ramach projektu badań wraz z ich interpretacją.

Koszt uczestnictwa w projekcie:
Analiza 6 próbek biogazu – łącznie koszt 6000,00 PLN netto plus podatek VAT w wysokości obowiązującej w dniu wystawienia faktury.

Przewidujemy 3 okresy fakturowania po 2000,00 PLN netto.

Osoby do kontaktu ze strony Organizatorów badań – po przeprowadzeniu serii dwóch poborów, czyli co dwa miesiące – Jerzy Kędziora, tel. 602 134 361, e-mail: kedziora@ekodamag.pl

Oczyszczalnia

Oczyszczalnia ścieków

Oczyszczalnia ścieków

Oczyszczalnia ścieków

ze znaczną ilością

na dane histo-

ie 2017 r.

od.-kan.

darczej „Wodociągi

osowane do lo-

nych prób i odpo-

oczyszczalniach

W krzemu w biogazie

fermentacyjnego. Powstał więc pomysł, aby w

Dziękuję za uwagę
i zapraszam do dyskusji!

cezaryj@pewik.gdynia.pl