

LOS SILOXANOS EN EL BIOGÁS. ORIGEN, EFECTOS Y TRATAMIENTOS. TECNOLOGÍAS EN EL MERCADO

Data de submissão: 22/01/2025

Data de aceite: 05/03/2025

Joaquín Reina Hernández.

Biogas & Gases Technologies. TIND-BGasTech-España
Grupo Tormene

RESUMEN: El biogás procedente de vertederos y depuración de aguas residuales (EDAR) constituye una materia prima para la producción de energía y nuevos productos. El biogás cuando sale del digestor es un gas sucio que presenta componentes perjudiciales para su uso (NH_3 , siloxanos, hidrocarburos halogenados, BTEX, VOCs, H_2S , etc.). Entre los componentes de mayor incidencia, tanto en el aprovechamiento energético del biogás, como en su uso para la producción de Biometano están los siloxanos por los daños que producen, tanto en máquinas para la producción de e energía como en las tecnologías usadas para la producción de Biometano. Actualmente existe en el mercado varias tecnologías para la limpieza del biogás. La tecnología BTS-MPdry-Siloxa. Es una tecnología multipropósito basada en la combinación de operaciones desarrollada por BGasTech para la eliminación de los siloxanos presente en el biogás. La tecnología cuenta

de dos etapas básicas. Una de eliminación gruesa y otra de refinamiento que produce un biogás calidad materia prima con un alto grado de limpieza y bajos operativos (OPEX) que garantiza el uso adecuado del biogás para cualquier fin.

PALABRAS CLAVE: Biogás., Siloxanos., Tecnologías., Limpieza., Máquinas

1 | INTRODUCCIÓN.

El biogás desde un punto de vista técnico es una mezcla de gases, tanto en su composición básica (CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , etc.) como, en sus componentes perjudiciales (NH_3 , siloxanos, hidrocarburos halogenados, BTEX, VOCs, H_2S , etc.). Su composición está íntimamente relacionada con el tipo de materia que se somete al proceso de digestión anaerobia, y con la tecnología que se usa para su producción, de aquí que se puede hablar en termino generales de dos tipos de biogás.

Sistemas no controlados. Biogás de vertedero, rellenos sanitarios, pantanos

Sistemas controlados. Planta de depuración de aguas residuales urbanas (EDAR) y de plantas de digestión anaerobia (alta carga orgánica).

En términos generales se puede plantear que los últimos se caracterizan por tener elevada concentración de H_2S su principal componente contaminante, y en el caso de EDAR la presencia de siloxanos, mientras que en los primeros (vertederos) se caracterizan por la aparición de los siloxanos y los hidrocarburos de alto peso molecular.

Los siloxanos son compuestos creados por el hombre y se aplican en muchos productos de higiene personal e Industriales, por citar ejemplos, en los cosméticos, alimentos, aditivos para plásticos, productos de limpieza, etc.

Un siloxano es un grupo funcional de órgano-silicio con el enlace Si-O-Si. Ejemplos de ellos son $[SiO(CH_3)_2]_n$ (dimetilsiloxano) y $[SiO(C_6H_5)_2]_n$ (difenilsiloxano), donde n suele ser mayor que 4.

Siliconas. Son siloxanos polimerizados (polisiloxanos)

Como se encuentran en muchos productos Industriales y de uso en la sociedad. Los siloxanos se pueden encontrar en aguas residuales o residuos sólidos urbanos (RSU) principalmente. Estos cuando entran al proceso de digestión anaerobia se liberan formado parte de los compuestos orgánicos volátiles presentes en el biogás generado.

Estos componentes producen daños en las máquinas y tecnologías empleadas para su valorización, reduciendo la vida útil de las mismas por el efecto abrasivo y de deposición (incrustación) que producen en las partes internas de éstas, lo que conlleva el mal funcionamiento y rotura de partes y piezas y con ello el aumento del coste de operación por los reiterados cambios y sustitución de aceites y partes interna de las mismas.

En este trabajo se presenta la tecnología BTS-MPdry-Siloxa y su aplicación práctica en el caso de la EDAR Butarque-Madrid como técnica para la eliminación de los siloxanos en el biogás.

2 | DESARROLLO

2.1 Origen de los siloxanos.

Los siloxanos son una familia de compuestos orgánicos formados por cadenas lineales o cíclicas de silicio, oxígeno y grupos metilos. Son fabricados en un abanico de formas, entre los que se incluyen fluidos de alta y baja viscosidad, gomas, elastómeros y resinas, se encuentran en cantidades significativas en una amplia y variada gama de productos domésticos, tales como detergentes, champús, desodorantes, pastas dentífricas, cosméticos, entre otros.

La mayoría de ellos se volatilizan rápidamente a la atmósfera y con el tiempo se degradan en dióxido de carbono, sílice y agua. Pero algunos, no obstante, acaban en las aguas residuales y en los sólidos urbanos de desguace y se produce su inevitable

acumulación en vertederos y depuradores, donde se consideran uno de los contaminantes más difíciles de controlar.

Estos son compuestos orgánicos formados por siliconas, oxígeno y grupos metilos con unidad estructural $-(CH_3)_2SiO$, y peso molecular típicamente en el rango comprendido entre 150 a 600. Su solubilidad en agua decrece con el aumento de su peso molecular y éstos pueden ser volátiles o no.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran la unidad estructural y diferentes tipos de siloxanos que aparecen.

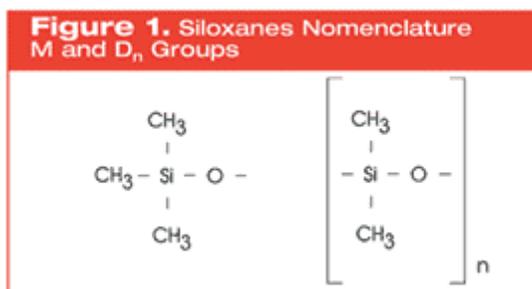


Figura 1. Unidad estructural de los siloxanos.

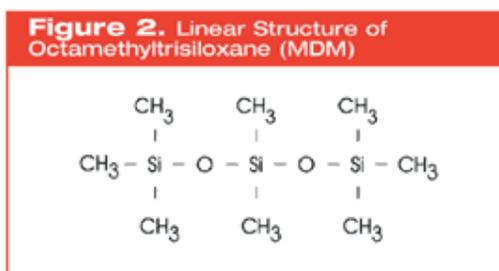


Figura 2. Siloxanos de cadena lineal. Tipo L

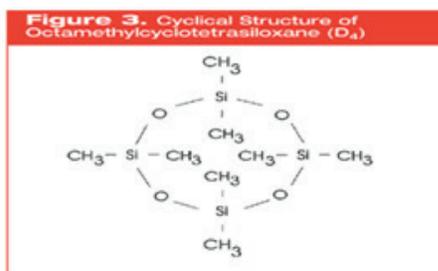


Figura 3. Siloxanos de cadena cíclica. Tipo D

2.2 Efecto.

Las siliconas a diferencias de los sulfuros no reaccionan con el agua para formar ácidos; sin embargo, durante la combustión las moléculas de siloxanos se rompen liberando oxígeno y silicio; esta última se combina con otros elementos formando silicatos, sílice y otros compuestos cristalinos que se depositan en la cámara de combustión (fundamentalmente en la parte alta de la camisa), en las culatas y en las caras de las válvulas.

Estas incrustaciones provocan por un lado el desgaste por abrasión de diferentes partes internas de las máquinas, por otros la perdida de las holguras entre partes fijas y móviles interna de las estas. Las figuras 4, 5y 6 muestra las incrustaciones que causan los siloxanos en diferentes tipos de máquinas.

El contenido de siloxanos permisibles en el biogás para un buen funcionamiento de los motores no debe exceder por lo general $< 3 \text{ mg/Nm}^3$, aunque cada fabricante de

máquina pone sus límites. Un contenido superior indicará posibles problemas de deposición de sílice, y con ello, el quemado de válvulas de escape y pérdida de aceite de lubricación.

Las figuras 4,5 y 6 muestran las incrustaciones producidas por los siloxanos en diferentes tipos de máquinas.



Figura 4. Motor



Figura 5. Caldera



Figura 6. Turbina

2.3 Tratamientos.

Las tecnologías actuales en el mercado para la eliminación de dichos compuestos (siloxanos) pueden ser específicas y combinadas. Por lo general aplican una o dos técnicas de tratamiento, entre las cuales se pueden citar.

1. Enfriamiento. Hasta los 4 °C., Subenfriamiento (enfriamiento hasta -25 °C).
2. Adsorción. Carbón activado., Térmica regenerativa (membranas)., Silicagel.
3. Lavado con ciertos reactivos. Metanol., Aceite de lubricación usado.
4. Combinación de técnicas. BTS-MPdry-Siloxa.

BTS-MPdry-Siloxa. Es una tecnología multipropósito basada en la combinación de operaciones que se fundamenta en el enfriamiento, condensación, lavado, secado y adsorción en carbón activo, que minimiza, tanto el consumo energético, como el de carbón activo. La tecnología cuenta de dos etapas básicas. Una de eliminación gruesa de contaminantes incluyendo los siloxanos tipos D, hidrocarburos por enfriamiento del y acondicionamiento del biogás para entrada a la etapa de refino/pulido por adsorción. Otra de refinamiento (eliminación de siloxanos tipo L y D) vía adsorción en carbón activo. Una parte importante de esta tecnología es el recuperador-lavador que garantiza, por un lado, el acondicionamiento del biogás antes de entrar a la etapa de refino y, por otro lado, minimiza el consumo energético en el proceso de enfriamiento del biogás.

La figura 7 y 8 muestra la tecnología BTS-MPdry-Siloxa desarrollada para la eliminación de siloxanos.

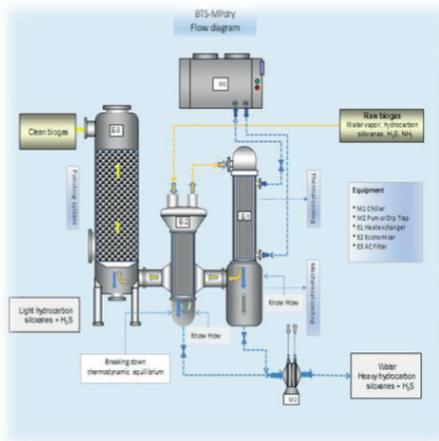


Figura 7. Diagrama de flujo.



Figura 8. Tecnología BTS-MPdry-Siloxa

La tecnología cuenta con dos formas de enfriamiento del biogás. Una por transferencia de calor, enfriamiento térmico, debido al intercambio de energía entre el medio refrigerante aportado por la máquina de refrigeración (agua con glicol) y el biogás y otros por enfriamiento mecánico, debido a la expansión brusca que experimenta el biogás cuando entra al condensador que facilita, a su vez, mayor eficacia, tanto en la operación de condensación, como en la eliminación de los condensados formados.

2.4 Caso de estudio.

Este estudio se realizó en la EDAR Butarque Madrid-España que operaba la empresa Drace-Dragado.

Las condiciones de trabajo se citan a continuación

1. Caudal de biogás = 1.300 Nm³/h.
2. Temperatura biogás entrada tecnología = 38 °C
3. Presión de biogás = 30 mbar.
4. Temperatura de operación de la tecnología = 2 °C.
5. Objetivo. Reducción del nivel de siloxanos en el biogás.

3 | RESULTADOS.

La tabla 1 muestra los resultados alcanzados en la eliminación de los siloxanos y la reducción del silicio en la corriente de biogás antes entrada motor de cogeneración antes y después de aplicar la tecnología BTS-MPdry y el porcentaje de reducción que se alcanza en ambos tipos de componentes.

Siloxanos (mg/m ³)	Silicio (mg/m ³)
2016 sin tratamiento	
1.99	0.75
2017 con tratamiento	
0.06	0.02
% reducción	
96,98	97,33

Tabla 1. Concentración de siloxanos y el silicio en al biogás antes y después de aplicar la tecnología BTS-MPdry

La figura 9 muestra el comportamiento de la concentración de silicio en el aceite del motor de cogeneración antes y después de aplicar la tecnología tecnología BTS-MPdry-Siloxa.

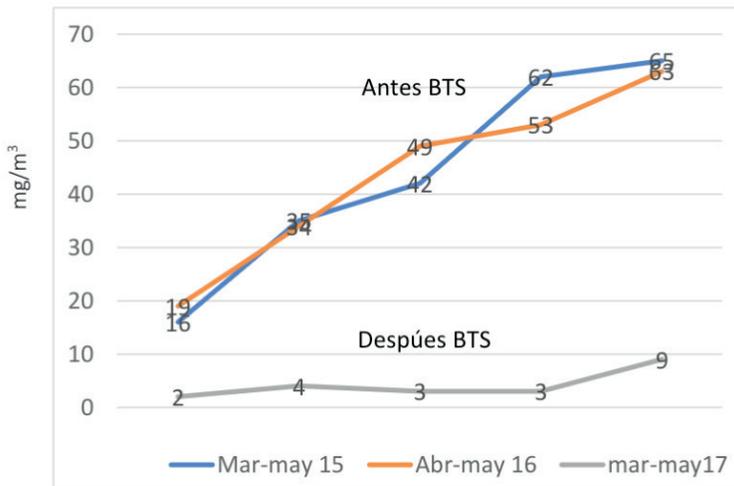


Figura 9. Comportamiento del silicio en aceite de motor antes y después aplicar la tecnología BTS-MPdry

4 | CONCLUSIONES

Como resultados de la aplicación de la tecnología de limpieza se desprenden las siguientes conclusiones.

1. Funcionamiento óptimo de las máquinas usadas en el aprovechamiento energético del biogás (motores, turbinas, calderas, etc.). Cumplimiento de tiempo de vida útil y más.
2. Reducción del coste de mantenimiento (por repuestos, cambio de piezas y aceite) de las máquinas involucradas en este tipo de instalaciones de aprovechamiento energético.

3. Larga vida útil del uso del carbón activo (lecho AC) como sistema de pulido del biogás.
4. La reducción general del OPEX, tanto de la planta de limpieza, como de la planta de generación eléctrica debido, por un lado, a la reducción del consumo energía del proceso y al aumento de la vida útil del carbón activo y, por otro lado, debido a la reducción del silicio en el aceite del motor.

REFERENCIAS

Artículo: R.Huppmann, H.W. Lohoff, H.F. Schröder, Fresenius J. (1996). Cyclic siloxanes in the biological wastewater treatment process-Determination, quantification, and possibilities of elimination, Anal.Chem 354 (66-71).

Congreso: J. Reina. et al (nov. 2002). Plant for biogas treatment for its use as biofuel. 9º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Barcelona- España.

Revista: J. Reina. Humedad y siloxanos en el biogás generado en vertederos y depuradoras. Info enviro. Octubre 2006.

Revista: J. Reina. Biolimp-Siloxa. Planta multipropósito para la limpieza del biogás. Infoenviro. Julio/ agosto 2008.

Artículo: M. Constant, H. Naveau, G.-L. Ferrero and E.-J. Nyns. Biogas end-use in the European community. Commission of the European communities. Elsevier applied science

Boletín: Estibaliz. A, José. I. Ciria. (2004). Siloxanos en motores de gas. Boletín mensual sobre lubricación y mantenimiento

Congress: Jeffrey L. Pierce, P.E. Vice President SCS Energy Long Beach, California. SILOXANE QUANTIFICATION, REMOVAL, AND IMPACT ON LANDFILL GAS UTILIZATION FACILITIES. 8TH ANNUAL LMOP CONFERENCE AND PROJECT EXPO January 10-11, 2005. Baltimore, Maryland.

Revista: J. Reina. Los siloxanos en el Biogás. Origen, Efecto y Tratamientos. Industria Química enero 2015.

Libro: J. Reina. El biogás una ecológica y económica fuente de energía. Instalaciones de captación, limpieza y acondicionamiento del biogás. Máquinas, equipos y tecnologías. Primera edición: noviembre 2020 ISBN: 978-84-1374-304-2. Editorial Circulo Rojo.