

ORGANOKŘEMIČITÉ SLOUČENINY V BIOPLYNU A JEJICH NEGATIVNÍ VLIV NA MOTORY KOGENERAČNÍCH JEDNOTEK

Alice Procházková, Veronika Vrbová, Karel Ciahotný, Tomáš Hlinčík

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: alice.prochazkova@vscht.cz,

Došlo 17. 5. 2012, přijato 11. 6. 2012

Problematika výskytu siloxanů v bioplynu se v několika posledních letech stala velice aktuálním tématem, zejména pro mnoho provozovatelů bioplynových stanic a kogeneračních jednotek. Siloxany jsou látky velice často se vyskytující v různých produktech používaných v průmyslovém měřítku, ale i v domácnostech. Jedná se o čisticí prostředky, šampóny, deodoranty a různé druhy kosmetiky. Většina nízkomolekulárních siloxanů vytéká rychle do atmosféry, některé siloxany však skončí v odpadních vodách či na skládkách odpadů, když spotřebitel vymývá či zlikviduje použitý produkt nebo jeho obal. Jelikož nejsou siloxany nikterak škodlivé ani nebezpečné, mnoho pracovníků čistíren odpadních vod či skládek o nich nikdy neslyšela. Avšak v případě využití bioplynu pro energetické účely, se siloxany staly jedním z nejvíce sledovaných a kontrolovaných kontaminantů v bioplynu. Při spalování bioplynu v motorech kogeneračních jednotek se siloxany oxidují na velmi jemný prášek tvořený hlavně SiO_2 , který se vylučuje na vnitřních kovových plochách spalovacích prostor v motorech kogeneračních jednotek. Uvolnění nánosů SiO_2 může způsobit nedozírné následky pro provoz motoru a v mnoha případech může vést až k havárii motoru či ke zničení celého bloku motoru.

Klíčová slova: organokřemičité sloučeniny, siloxany, bioplyn, kogenerační jednotky

1. Úvod

Výskyt křemíku v bioplynech různého původu lze přisoudit stále se zvyšující spotřebě látek obsahujících křemík. Tyto látky nesoucí obecně zažitý název silikony jsou běžně využívané organokřemičité látky v průmyslu, ale také ve spotřební sféře. Jedná se o mnohačetné druhy kosmetických výrobků, mazadel, ale také čisticích prostředků [1].

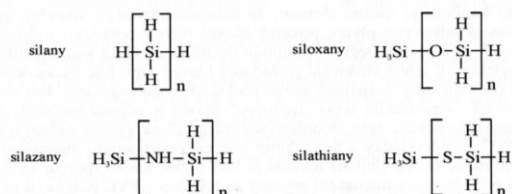
Název „silikony“ je však již zažitý u populace, proto jeho používání těžko vytěsní pravý chemický název „siloxany“. Pojmenování těchto látek jako silikony vzniklo dříve, než byla známa jejich přesná chemická skladba. Nepřesný název vychází z mylného předpokladu, že při výrobě těchto látek hydrolyzou dialkyl-dichlorsilanů se tvoří látky podobné ketonům tak, jako při hydrolyze dichloralkanů vznikají ketony (ketON - silikON). Při detailním studiu celého procesu se však přišlo na to, že se jedná o látky s chemickým názvem siloxany, které však nejsou oproti uvedené analogii silikonů ke ketonům schopny vytvářet dvojnou vazbu [1].

2. Teoretická část

2.1. Organokřemičité sloučeniny

Organokřemičité sloučeniny, hojně využívané v průmyslu i spotřební sféře, lze rozdělit do 4 skupin, které se od sebe liší příslušným vestavěným heteroatomem, jak je patrné z obr. 1 [1].

Díky svým fyzikálním i chemickým vlastnostem jsou siloxany využívány v mnoha odvětvích. Tyto látky mají výbornou přilnavost k různým typům materiálů.



Obr. 1. Přehled organokřemičitých sloučenin.

Jejich chemická vazba zaručuje, že siloxan drží pevně na povrchu, přilnavost a soudržnost siloxanů odolává kyselým i zásaditým chemikáliím, vodě i organickým rozpouštědlům. Využití těchto vlastností je použito ve velkém množství produktů, také v automobilovém průmyslu či letectví [2].

„Silikony“, resp. siloxany hrají také důležitou roli v ochraně a izolaci elektrotechnických zařízení. Methylové skupiny, pravidelně rozložené uvnitř makromolekuly, jsou nepolární a nedovolují vést elektrický proud. Siloxany jsou proto rovněž nevodivé a jsou výbornými elektrickými izolátory. Elektrické kabely jsou vrstveny pomocí „silikonu“ a chráněny skleněným lemováním, impregnovaným silikonovým elastomerem. Silikonové izolace jsou však stabilní pouze do teplot přibližně 250 – 300 °C, pak dochází k jejich rozkladu [3, 4].

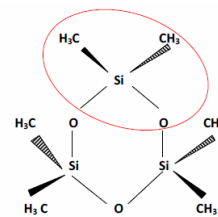
Také „silikonová“ mazadla, kapaliny, pasty či maziva jsou navržena k redukci tření mezi místy, které jsou v kontaktu, jako např. plasty, guma, kovy či sklo. Musí vydržet extrémní tepelnou zátěž a mechanický tlak [5].

Povrchově aktivní látky (dále PAL) obsahující křemík jsou dobře známé a aplikují se v různých oblastech, jako například při výrobě polyuretanové pěny, v textilním průmyslu, v kosmetice, jako pomocné látky v zemědělství a nátěrová aditiva. Jedinečnost siloxano-

vých PAL je v tom, že jsou rozpustné, jak ve vodě, tak i v organické kapalině a z toho důvodu mohou redukovat povrchové napětí obou fází, vody i organické kapaliny. Tyto mimořádné kvality siloxanových PAL vystávají ze dvou vlastností: první je jejich flexibilita, která umožňuje získávat tvar potřebné molekuly tak, že má za výsledek vhodnou formaci s různými rozhraními, a druhou vlastností je jejich nízká soudržnost odvozená od větší objemové a průřezové plochy siloxanové jednotky na rozhraní [6, 7].

2.2. Siloxany

Obecná struktura siloxanů nebo-li organokřemičitých sloučenin se základní stavební jednotkou – SiO – může být lineární či cyklická. Nomenklatura siloxanů vychází z dimethylsiloxanové strukturální jednotky (viz. obr. 2.) [8].



Obr. 2. Cyklická struktura siloxanů
(Silicon + oxygen + methane)

Tab. 1 názorně shrnuje siloxanové sloučeniny, jejich přesné názvy a zkratky, které se běžně používají při identifikaci těchto látek. Siloxany s cyklickou strukturou nesou obecnou zkratku D. V případě lineárních siloxanů lze využívat 2 zkratky, a to buď zkratku L s příslušným číselným údajem, nebo zkratku M. Interpretace zkratk spolu s chemickými vzorci, molekulovými hmotnostmi, tenzemi par, body varu a rozpustností těchto látek ve vodě jsou uvedeny v následující Tab. 1 [9].

Tab. 1 Siloxanové sloučeniny.

Název	Vzorec	Zkratka	Molární	Tenze par	Bod	Rozpustnost
			hmotnost			
			g/mol	Pa, 25 °C	°C	mg/l, 25 °C
Hexamethylcyklotrisiloxan	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	D ₃	222	1333,3	135	1,56
Oktamethylcyklotetrasiloxan	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	D ₄	297	173,3	176	0,056
Dekamethylcyklopentasiloxan	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	D ₅	371	53,3	211	0,017
Dodekamethylcyklohexasiloxan	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	D ₆	445	2,7	245	0,005
Hexamethyldisiloxan	C ₆ H ₁₈ Si ₂ O	L ₂ , MM	162	4133,3	107	0,93
Oktamethyltrisiloxan	C ₈ H ₂₄ Si ₃ O ₂	L ₃ , MDM	236	520,0	150	0,035
Dekamethyltetrasiloxan	C ₁₀ H ₃₀ Si ₄ O ₃	L ₄ , MD ₂ M	310	73,3	193	-
Dodekamethylpentasiloxan	C ₁₂ H ₃₆ Si ₅ O ₄	L ₅ , MD ₃ M	384	9,3	220	-

3. Experimentální část

Vzorkování organokřemičitých sloučenin je založeno na absorpčním způsobu zachytu sledovaných látek. Průchodem známého objemu bioplynu o známém průtoku skrze kapalně rozpouštědlo dojde k zachytu siloxanů, které jsou identifikovány díky analýze na plynovém chromatografu s koncovkou hmotnostního detektoru. Ze známého množství plynu a objemu rozpouštědla je pak možné vypočítat množství siloxanů v bioplynu. Jako rozpouštědlo byl pro vzorkování zvolen toluen [12].

Při vzorkování je rozpouštědlo ve dvou, sériově zapojených, promývacích lahvích, kterými prochází bioplyn. Před těmito 2 promývacími lahvemi je zařazena ještě jedna, tzv. vymrazovací lahev, která má zajistit odstranění případné zbylé vlhkosti v plynu. Všechny promývací lahve jsou umístěny v chladicí lázni tvořené směsí ledu a NaCl.

Optimální vzorkovací rychlost je 1 dm³/min. Při této rychlosti by měly být siloxany zachycené v druhé lahvi pod hranici 3 % obsahu v lahvi první. Pro odběr vzorků bioplynu je doporučeno použít co nejmenší objem rozpouštědla, aby získaný roztok byl co nejvíce koncentrovaný. Optimální objem je 20 - 25 ml rozpouštědla. Je však nutné nechat projít rozpouštědly alespoň 100 dm³ plynu. Nevýhodou této metody je zdlouhavý odběr v terénu a nutnost chladit použité rozpouštědlo během celého měření na teplotu blízkou 0 °C. Chlazení se používá pro snížení odparu rozpouštědla do proudu prosávaného bioplynu.

Absorpční roztok, který obsahuje zachycené organické sloučeniny křemíku, je pak následně analyzován metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem, která umožňuje identifikaci jednotlivých organokřemičitých sloučenin a stanovení jejich koncentrací v absorpčním roztoku.

Všechny analýzy absorpčních kapalin obsahujících zachycené siloxany byly prováděny na systému

plynový chromatograf HP 6890 – hmotnostní detektor MSD 5973 (Hewlett-Packard, USA). K řízení přístroje i vyhodnocování dat byl použit software Chemstation.

Získané vzorky byly do plynového chromatografu nastříkovány pomocí autosampleru, nastříkovaný objem byl 1 μl . Jako nosný plyn bylo použito helium. Pro dělení směsi byla použita kolona RESTEK RTX-1 (100 % dimethylpolysiloxan) o délce 30 metrů a vnitřním průměru 0,25 milimetrů. Tloušťka filmu stacionární fáze byla 0,1 μm . Nástrík probíhal v dělicím módu 1:5. Molekulové hmotnosti fragmentů byly skenovány v rozsahu $m/z = 10$ až 400. Teplotní program analýzy byl následující: měření začínalo při teplotě kolony 50 °C s prodlevou 2 minut, dále teplota stoupala rychlostí 10 °C za minutu do 150 °C s prodlevou 1 minuty, poté teplota stoupala dále rychlostí 20 °C za minutu až do 250 °C s prodlevou 2 minuty. Z chromatogramu celkového iontového toku byly separovány ionty 281 (charakteristický ion pro oktamehylcyklotetrasiloxan) a 355 (pro dekamethylcyklopentasiloxan). Porovnáním ploch vybraných iontů s jejich plochami ve standardech obsahujících známé koncentrace obou sledovaných siloxanů byla určena koncentrace siloxanů ve vzorcích. Z množství prošlého plynu a obsahu jednotlivých siloxanů v absorpčním roztoku byla poté vypočtena jejich výsledná koncentrace v bioplynu.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Množství siloxanů v bioplynech různých původů

Mapováním výskytu siloxanů v bioplynech různého původu bylo zjištěno, že obsah těchto sloučenin v bioplynu závisí na zpracovávaném substrátu a podmínkách procesu. V případě bioplynu produkovaného fermentací čistírenských kalů dosahují koncentrace siloxanů hodnot až 80 mg/m^3 bioplynu při použití termofilního procesu (ÚČOV Praha) a hodnot až 10 mg/m^3 při použití mezofilního procesu fermentace (některé další ČOV v ČR). Obsah siloxanů v bioplynu je závislý na množství látek obsahujících organicky vázaný křemík, které vstupují do procesu vyhívání kalu. Mezi siloxany v bioplynu produkovaném z čistírenských kalů má dominantní postavení D_5 , který tvoří asi 90 % celkového obsahu siloxanů v bioplynu. Zbytek připadá na D_4 . Další siloxany v bioplynu z čistírenských kalů identifikovány nebyly. V bioplynu produkovaném na skládkách odpadů byly zjištěny koncentrace siloxanů do 10 mg/m^3 bioplynu. Bylo zde však zjištěno zastoupení jiných organokřemičitých látek. Dominantním siloxanem je v tomto případě D_4 (asi 80 % z celkového množství siloxanů), zbytek pak připadá na D_5 . Ve skládkovém plynu byl dále identifikován také lineární dodekamethylpentasiloxan a cyklický hexamethylcyklotrisiloxan (D_3). V bioplynu vznikajícím fermentací organického materiálu na zemědělských bioplynových stanicích se siloxany vyskytují na hranici stanovitelnosti (v setinách mg/m^3) a

jejich obsah nepředstavuje žádné nebezpečí pro motory kogeneračních jednotek.

4.2. Úsady v motorech kogeneračních jednotek

Majoritní podíl na tvorbu úsad ve spalovacích prostorech motorů kogeneračních jednotek mají siloxany, které se vlivem vysoké teploty uvnitř válce oxidují na velmi jemný prášek oxid křemičitý. Nicméně v laboratořích Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší byly identifikovány další látky, které se zásadním způsobem podílejí na tvorbě úsad a především na korozi spalovacích částí motoru kogeneračních jednotek.

Úsady, které byly získány ze spalování bioplynu z čistírny odpadních vod a skládkového plynu v motorech kogeneračních jednotek byly podrobeny rentgenové fluorescenční analýze. Výsledky analýzy jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab 2. Výsledky analýz úsad vzniklých při spalování bioplynu a skládkového plynu

Oxid	Skládkový plyn	Bioplyn z ČOV
	Obsah [% hm.]	Obsah [% hm.]
SiO ₂	22,15	55,51
SO ₃	37,85	9,83
CaO	29,23	17,72
As ₂ O ₃	0,66	3,41
Sb ₂ O ₃	7,01	6,83
P ₂ O ₅	0,05	2,24

Z rozboru úsad je zřejmé, že hlavní podíl na jejich tvorbě mají sloučeniny křemíku. Tyto sloučeniny jsou v některých případech obsaženy v úsadách v nadpolovičním množství. Sloučeniny křemíku mají původ ve spalovaném bioplynu a jsou skutečným nebezpečím pro bezproblémový chod motoru v kogenerační jednotce. Dalšími složkami obsaženými v úsadách jsou sírany, chloridy, oxid arzenitý a oxid antimonitý. Původ těchto látek je třeba hledat ve spalovaném bioplynu. Sloučeniny arzenu a antimonu jsou nyní sledovány hlavně pro jejich toxicitu.

Na následujících fotografiích (získaných s laskavým souhlasem pracovníků energocentra ÚČOV Praha) je jasně zřetelný nános oxidu křemičitého na celém povrchu hlavy válce, který vzniká oxidací siloxanů přítomných v bioplynu při spalování plynu. Jedná se jen o několik milimetrů silnou vrstvičku depositu, pevností podobného sklu, který se napéká ve spalovacích prostorech motoru. Při spalování bioplynu došlo díky nánosům SiO₂ až k propálení ventilu, což je vyobrazeno detailně na pravé fotografii obr. 3.

Při analýze propáleného ventilu v laboratoři analýzy povrchů VŠCHT Praha bylo zjištěno, že místem iniciace poškození je hrana dosedací plochy, kde jsou viditelné stopy trhlin. Výsledky chemické analýzy poškozeného místa ventilu metodou elektronové spektroskopie jsou uvedeny v Tab. 3.



Obr. 3. Hlava válce a propálený ventil pokrytý vrstvou SiO₂.

Tab. 3 Výsledky chemické analýzy poškozeného místa ventilu metodou elektronové spektroskopie.

Prvkové zastoupení cizorodých látek	Poškození na povrchu	Poškození v hloubce
		(cca 15 nm)
(% hm.)		
C	70,34	62,97
O	21,59	14,42
N	-	1,74
Mg	-	8,58
Na	1,86	1,80
Ca	1,89	3,41
K	-	0,99
Cl	1,33	0,87
S	3,00	3,17
Si	-	2,06

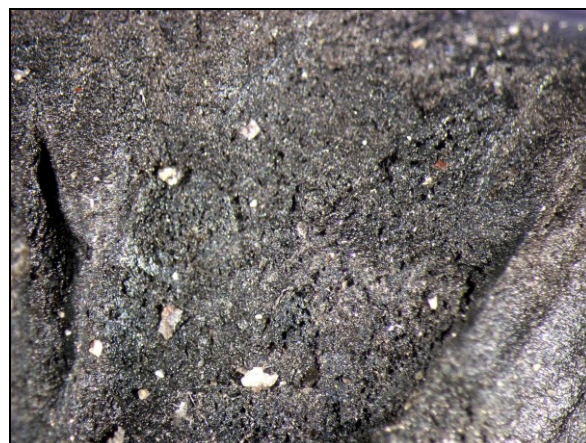
Metodou ESCA byl na poškozeném místě identifikován ve významných koncentracích ještě i chlór v koncentraci až 1,3 % hm. Právě chlór je patrně příčinou hloubkové koroze ventilů spalovacích motorů, které jsou vyrobeny z vysoce kvalitních legovaných ocelí náchylných k chloridové korozi. Legovací přísady v oceli jsou převáděny působením HCl do podoby těkavých chloridů, které za vysoké teploty z materiálu v místě napadení odejdou a zůstane porézní železná houba (viz. obr. 4.), která je dále narušována působením směsi kyselin až do okamžiku úplného rozpadu materiálu a vzniku otvoru, což je doprovázeno ztrátou těsnosti příslušného válce.

Chlór se patrně dostává do bioplynu v podobě organických chlorovaných rozpouštědel, která přitékají spolu s odpadní vodou na čistírnu.

Následující fotografie poškozeného ventilu znázorněná na obr. 4. pořízena stereomikroskopem je jasným důkazem toho, že dochází k chemické korozi ventilu, která kvalitní ocel přemění v porézní houbu.

4.3. Bilance siloxanů v procesech úpravy a spalování bioplynu na ÚČOV Praha

Nutným předpokladem pro správný výpočet je hodnota průtoku bioplynu přicházejícího do úpravního plynu.



Obr. 4. Povrch poškozené části ventilu, tzv. houbovitá struktura.

Bilance byla provedena pro průměrný hodinový průtok bioplynu 2 000 m³. Pro výpočty koncentrací siloxanů v bioplynu byla použita data získána testováním na ÚČOV Praha v roce 2009.

Hmotnostní bilance siloxanů vstupujících do úpravního bioplynu na ÚČOV Praha byla nejprve provedena pro surový bioplyn, který do procesu úpravy plynu přichází z vyhřívacích nádrží 100 % nasycený vodní parou při teplotě přibližně 55 °C.

Tab. 4 Hmotnostní bilance siloxanů v surovém bioplynu.

Časový údaj	Množství celkového organického křemíku v surovém bioplynu
1 hodina	44,7 g/h
1 den	1 072,8 g/den
1 rok	391,6 kg/rok

Dále byla provedena bilance siloxanů v bioplynu za chladiče plynu. Opět byla brána v úvahu průměrná hodnota hodinového průtoku plynu, tj. 2000 m³.

Tab. 5 Hmotnostní bilance siloxanů v bioplynu za chladiče.

Časový údaj	Množství celkového organického křemíku v surovém bioplynu
1 hodina	14,9 g/h
1 den	358,6 g/den
1 rok	130,9 kg/rok

Porovnáním vypočtených hodnot uvedených v obou posledních tabulkách lze vypočítat účinnost odstranění siloxanů průchodem plynu přes chladiče plynu, která činí asi 67 %. Dále lze zjistit množství siloxanů odstraněných v chladičích bioplynu, které činí asi 686 kg/rok, což je při přepočtu na organicky vázaný křemík asi 261 kg/rok.

Průchodem bioplynu přes adsorpční jednotku, tzn. přes 2 sériově zapojené adsorbéry, dojde k dalšímu snížení koncentrace siloxanů v bioplynu na hodnoty pod 1 g organicky vázaného křemíku na 1 m³ plynu.

Tab. 6 Hmotnostní bilance siloxanů v bioplynu za adsorbéry, tj. před vstupem do motorů.

Časový údaj	Množství celkového organického křemíku v surovém bioplynu
1 hodina	0,9 g/h
1 den	21,6 g/den
1 rok	7,9 kg/rok

V adsorpční jednotce se zachytí asi 324 kg siloxanů za rok. Teoretická spotřeba adsorbentu AP 4-60, potřebná pro záchyt tohoto množství siloxanů při adsorpční kapacitě 3,6 % hm., pak činí asi 9 000 kg/rok. Skutečná spotřeba adsorbentu je však mnohem vyšší, protože použitý adsorbent není v celém objemu nasycen až do rovnovážného stavu odpovídajícího ads. kapacitě 3,6 % hm. Těto kapacity nelze dosáhnout z důvodu předepsané úrovně čištění bioplynu na zbytkové koncentrace siloxanů pod 1 mg organicky vázaného křemíku na 1 m³ bioplynu.

Za 1 hodinu provozu kogeneračních jednotek vznikne spálením 2 000 m³ bioplynu 1,93 g SiO₂. Při množství plynu 2 000 m³/h jsou v provozu 4 motory, na každý motor tedy přichází 0,48 g SiO₂/h. Při dalším přepočtu na množství válců, kterých je v jednom motoru 16, dojdeme k hodnotě 7,5 mg SiO₂ za 1 h na 1 válec.

V této souvislosti je však nutné podotknout, že pouze 0,1 – 0,5 % SiO₂ neodchází se spalinami a podílí se na možném vzniku pevného depositu ve spalovacích prostorech motoru kogeneračních jednotek [11].

5. Závěr

S problémy, spojenými s výskytem organokřemičitých sloučenin v bioplynu, se potýkají provozovatelé kogeneračních jednotek již několik let. Siloxany svou přítomností v plynu způsobují vysoké četnosti poruch motorů a zvyšují provozní náklady vlivem neustálých odstávek a oprav motorů a zkrácení intervalů výměny oleje v motoru vlivem vysokého obsahu křemíku v oleji.

Při mapování výskytu siloxanů v bioplynech různého původu bylo zjištěno, že obsah těchto sloučenin závisí na zpracovávaném substrátu, ale také na podmínkách procesu. Z dlouhodobého sledování obsahu siloxanů v bioplynu na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze v letech 2008 – 2011 byla získána informace o pozvolném nárůstu koncentrací těchto látek.

Při spalování bioplynu s přítomnými siloxany se tyto sloučeniny oxidují na velmi jemný prášek tvořený hlavně SiO₂, který se vylučuje na vnitřních kovových plochách spalovacích prostor v motorech kogeneračních jednotek. Pokud dojde k uvolnění nánosů SiO₂ může dojít až k havárii motoru či ke zničení celého

bloku motoru. Z výsledků analýz poškozeného ventilu vyplývá, že dochází k chemické korozi ventilu, která kvalitní ocel přemění v porézní houbu. Chemická koroze se přisuzuje přítomnosti vyšších koncentrací chlóru (patrně ve formě chlorovaných rozpouštědel) v bioplynu. Spálením těchto látek vzniká kyselina chlorovodíková, která spolu s kyselinou sírovou a kyselinou fosforečnou vykondenzuje na místě s úsadami SiO₂ a začne pomalu ventil chemicky napadat.

Proto je důležité sledování chemických látek podílejících se na tvorbě úsad, a to především z důvodu zvýšení spolehlivosti provozu motorů v kogeneračních jednotkách.

Z hmotnostní bilance siloxanů v procesu úpravy a spalování bioplynu vyplývá, že velký podíl na snížení koncentrací těchto látek má ochlazení plynu. Účinnost odstranění siloxanů v tomto případě může dosahovat hodnot až 67 %. K dočištění bioplynu od siloxanů pak dochází v adsorpčním zařízení jejich záchytem na aktivním uhlí.

Závěrem je nutné zdůraznit, že problém výskytu organokřemičitých sloučenin v bioplynu je nemalým problémem pro provozovatele kogeneračních jednotek a i do budoucna se s ním budeme potýkat, pravděpodobně ve stále větším měřítku, z důvodu rostoucí spotřeby materiálů obsahujících křemík. „Křemík“ je využíván k výrobě velkého počtu produktů přinášející do života kvalitu, požitky a komfort.

Poděkování

Dané výzkumné aktivity byly finančně podporovány z výzkumného záměru MSM 6046137304 „Moderní způsoby úpravy, zpracování a využití paliv“, řešeného na VŠCHT Praha. Autoři příspěvku děkují za poskytnutou finanční podporu.

Autoři příspěvku taktéž děkují vedení ÚČOV Praha za možnost provedení měření.

Literatura

1. Straka F. a kol.: Bioplyn – druhé rozšířené vydání, Gas s. r.o., Praha, 2006.
2. Schweigkofler M., Niessner R.: Removal of siloxanes in biogases, Journal of Hazardous Materials B83, 183-196, 2001.
3. Boustead I.: Eco-profiles of Silicones, Executive Summary, Centre Europeen des Silicones, Belgium, November 2002, staženo z: <http://www.silicones-science.com/downloads/Ecoprofiles.pdf>, leden 2011.
4. Ohannessian A., Desjardin V., Chatain V., Germain P.: Volatile organic silicon compounds: the most undesirable contaminants in biogases, Water Science & Technology, 1775-1781, 58.9, 2008.
5. Internetové stránky: <http://www.cyclosiloxanes.eu>, staženo listopad 2010.
6. Wheless E., Pierce J. : Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update, SWANA 25th Landfill Gas Symposium, 2002.

7. Materials for the December 4-5, 2008 Meeting of the California Environmental Contaminant Biomonitoring Program (CECBP) Scientific Guidance Panel (SGP), staženo z <http://oehha.ca.gov/multimedia/biomon/pdf/1208cyclosiloxanes.pdf>, leden 2011.
8. Dewil R., Appels L., Baeyens J.: Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion and Management*, Vol 47, 1711-1722, 2006.
9. Procházková A., Prokeš O., Ciahotný K., Tenkrát D., Čermaková J.: Analýza a možnosti odstraňování siloxanů z biomethanu. *Plyn*, 88:264-267, 2008.
10. Procházková A.: Odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu, disertační práce, VŠCHT Praha, 2012.
11. Tower P.: New technology for removal of siloxanes in digester gas results in Loir maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment, AFT, příspěvek z konference WEFTEC 03, 78th Annual Technical Exhibition and Conference, October 11-15, 2003.
12. Procházková A.: Odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu, disertační práce, Praha 2012

Summary

Alice Procházková, Veronika Vrbová, Karel Ciahotný, Tomáš Hlinčík

Institute of Chemical Technology, Prague

Organosilicon compounds and their negative impact to engines of cogeneration units

The presence of silicone in biogas seems to be in the last years very important topic, especially for many operators of cogeneration units using biogas as fuel. Silicones are substances often found in various products used on an industrial scale, but also in the households. These compounds are the cleaners, shampoos, deodorants and various kinds of cosmetic products. Most low-molecular siloxanes are losing quickly into the atmosphere, however, the rest is transferred into effluents or on the landfill of waste, when the consumer washes or disposes the used product or its packaging.

Siloxanes are not harmful or dangerous, many workers at sewage treatment plants or landfill of them never heard of. However, in the case of the use of biogas for energy purposes, siloxanes are one of the most monitored and inspected contaminants in biogas. By the combustion of biogas in engines of co-generation units, the siloxanes are oxidized to a very fine powder that consists of mainly SiO_2 , which is precipitated on internal metal areas of combustion space in engines cogeneration unit. The release of SiO_2 deposits may cause severe consequences for the operation of the engine and in many cases can lead to a crash of the engine or the destruction of the block of the engine.