

Introducción

Gases de vertedero, de aguas residuales y biogás son generados por la fermentación de sustancias orgánicas en ausencia de oxígeno y utilizados como fuente alternativa para motores de combustión interna (figura 1). Estos gases son producidos a partir de residuos agrícolas, residuos domésticos, plantas, aguas residuales o lodos así como residuos vegetales o restos de comida. El gas de vertedero, el biogás del lodo de la depuradora y otros biogases especiales contienen principalmente metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Debido a la presencia en los residuos de materiales que contienen silicio, que proceden de fuentes tal como detergentes para ropa, productos para el cuidado de la piel / cabello o materiales impermeables, se forman siloxanos. Los siloxanos contienen silicio (Si), oxígeno (O) y grupos metilo (CH_3 -) y se generan tanto en su estructura molecular cíclica como lineal. Los siloxanos típicos que se encuentran en el gas de vertedero / biogás de las aguas residuales son el hexametildisiloxano (L2) o el decametilciclopentasiloxano (D5).

Si los desechos contienen cítricos (por ejemplo, naranjas), coníferas (por ejemplo, pino), o hierbas (por ejemplo, romero, laurel, tomillo, menta y eucalipto) los terpenos son liberados durante el proceso de fermentación. Terpenos bien conocidos son: cimeno, limas y pinos.

Formación técnica

El gas de vertedero, el biogás del lodo de la depuradora o gases similares pueden ser procesados e introducidos en la red de gas natural o quemados como combustible en las plantas de generación de energía. Los problemas surgen cuando la cantidad de siloxanos en la corriente de gas excede un nivel crítico. Durante el proceso de combustión en los motores, el silicio puede precipitar como arena de SiO_2 , que se adhiere a las superficies internas de los motores y especialmente a las partes móviles como válvulas y / o pistones y los daña.

Por tanto, la concentración de siloxanos en el gas debe controlarse y mantenerse por debajo de un valor máximo. Los criterios de calidad del gas están especificados en la norma EN 16723-1 & 2 con un contenido máximo para la cantidad total de silicio (Si) de 0,3-1 mg / m³.

Además de los siloxanos, es igualmente importante evitar los terpenos en el biogás. La razón de esto es que éstos enmascaran el olor de los odorizantes tales como el THT, que son añadidos al gas natural utilizado en los hogares.

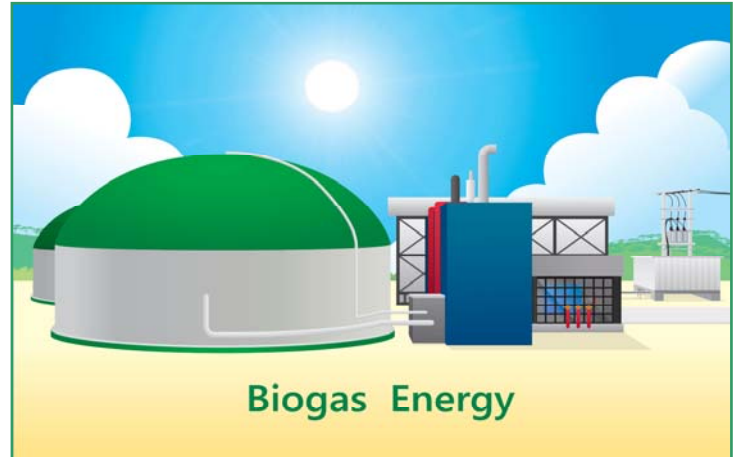


Figura 1: Esquema de la planta de biogás

Para determinar el momento óptimo para cambiar el filtro, el GC-IMS-SILOX es el dispositivo de medición apropiado, ya que determina la cantidad de siloxanos „Total Si“ y terpenos en modo monitorización 24/7. Esto permite al usuario observar un aumento de las concentraciones de las sustancias de forma muy temprana y, por lo tanto es un instrumento muy útil para evitar caídas del sistema con un coste mínimo.



Ventajas del GC-IMS-SILOX para un análisis preciso e in situ de siloxanos::

•Sensibilidad:

- Doble separación: GC e IMS
- Umbral de detección siloxanos: ~0,03 mg/m³

•Reproducibilidad y precisión:

- Múltiples participaciones exitosas en ensayos de intercomparación

•Fácil de manejar:

- Mediciones manuales con un solo “clic”
- Monitoreo en línea completamente automático (24/7)
- Transferencia automática de datos

•Corto tiempo de medición:

- Entre 20 y 60 minutos

•Bajos costes operativos:

- Requiere solamente electricidad y N₂ (5.0)

• Patente de la EU

EP 2 798 343 B1

Hasta ahora, el método habitual para controlar la cantidad de silicio ha sido tomar una muestra de gas con una bolsa de muestra y analizarla en un laboratorio utilizando desorción térmica más cromatografía de gases-espectrometría de masas (TD GC-MS) de acuerdo con EN ISO 16017-1: 2000. Sin embargo, estas pruebas de laboratorio son extremadamente ineficaces ya que los operadores sufren un retraso significativo en la información relacionada con el estado del filtro y la calidad del gas. Debido al alto coste de los materiales de los filtros, éstos deben usarse al máximo. Las decisiones respecto a los cambios de filtro deben tomarse en cuestión de horas para proteger los motores y para que el sistema funcione en el rango especificado respecto a la calidad del gas.

El GC-IMS-SILOX de G.A.S. (Figura 2) permite medir muestras de gas de forma simple y fiable in situ, garantizando el monitoreo en línea 24/7 de siloxanos o "Si total" (Si) incluso en las concentraciones más bajas. Además permite controlar las concentraciones de terpenos.



Figura 2: GC-IMS-SILOX

Configuración / Set-up

Con el GC-IMS-SILOX es posible controlar siloxanos in situ (Figura 3) usando un bypass que está conectado directamente al conducto de gas. La muestra es succionada por el dispositivo mediante una bomba integrada y pasa a través de una válvula de 6 vías hacia el bucle de muestra. Cuando la válvula cambia automáticamente, el gas portador introduce la muestra en la columna cromatográfica donde tiene lugar la primera separación (matriz), para después de ésta pasar al IMS donde tiene lugar la segunda separación (los compuestos que eluyen al mismo tiempo aquí son separados). Esta estructura garantiza la determinación exacta incluso a las concentraciones más bajas. El tiempo de ejecución total para el análisis depende de la sustancia y puede durar hasta un máximo de 60 minutos (tiempos de análisis típicos son de 20 a 40 minutos).



Figura 3: GC-IMS-SILOX in situ en una planta de gas de vertedero

El sistema es calibrado con gases de ensayo, que son generados mediante tubos de permeación certificados en un horno y que además se verifican dos veces con otro gas de ensayo certificado de una bombona de gas. Para los requisitos de precisión más altos, el sistema también dispone de una función de calibración de un punto integrada y fácil de usar. El cliente puede recalibrar el sistema in situ con gas de prueba certificado. Los terpenos no están calibrados y se dan en "unidades arbitrarias" (UA). Los parámetros de medida del GC-IMS-SILOX se enumeran en la Tabla 1.

Tecnología	Cromatografía de gases – Espectrometría de movilidad iónica (GC-IMS)
Ionización	Tritio - Por debajo del límite de exención en la licencia de EURATOM / US NRC
Gas de operación	Nitrógeno 5.0
Gas portador Gas de deriva	5 - 15 mL/min. (Rampa de flujo) 150 mL/min.
Columna-GC	MXT 5: (5% Diphenyl, 95 % dimethyl polysiloxane) 30m x 0.32mm x 1.0µm
Temperatura de columna Temperatura-IMS	80°C 65°C
Volumen de bucle de muestra	1000 µL
Bomba	150 mL/min

Tabla 1: Configuración / Set-up

Manejo y resultados

El GC-IMS-SILOX se limpia permanentemente con nitrógeno (calidad 5.0), proveniente de una bombona o un generador de nitrógeno, para garantizar su limpieza y, por lo tanto, su sensibilidad. Todos los resultados de la medición se muestran en la pantalla táctil (Figura 4). El modo de monitoreo en línea disponible permite que las mediciones se establezcan y se activen automáticamente a intervalos de tiempo definidos por el usuario. Como regla general, el "Si total" (silicio total) se transmite a una sala de control a través de un bucle de corriente o MODBUS (TCP) para la supervisión del proceso.

Evaluación de datos

Cada siloxano individual se caracteriza por tener un tiempo de retención en la columna y un tiempo de deriva específicos en los espectros del IMS (Fig. 5). El GC-IMS-SILOX mide el contenido de siloxanos individuales y el contenido total de silicio en la muestra de gas, que se calcula de acuerdo con la masa molar específica. La calibración multipunto disponible en el sistema (Fig. 6) garantiza una conversión exacta de las señales IMS de áreas definidas en el cromatograma en concentraciones de siloxanos. Bajo petición, el limoneno y la suma de terpenos también se pueden determinar y reportar en 'unidades arbitrarias (UA) (Fig. 4). La Figura 7 muestra tres huellas dactilares GC-IMS, de las cuales la primera a la izquierda es una mezcla de gas de ensayo de L2, L3, D4, L4 y D5 diluida en N₂. En el diagrama topográfico los rectángulos rojos contienen los siloxanos o donde deberían aparecer. Además de esta muestra de laboratorio, se presentan los resultados de muestras reales de biogás, que se midieron después de la purificación de gases, la condensación de siloxanos y la filtración con carbón activo. Gracias a la alta sensibilidad del detector, los siloxanos restantes se pueden identificar y cuantificar. Las dos muestras reales se tomaron con una diferencia de 10 días y del mismo residuo orgánico. Todas las señales de los siloxanos (marcados en rojo) y terpenos (marcados en amarillo) fueron separadas de otras sustancias volátiles. En particular, el aumento de D4 muestra que el filtro está saturado y a punto de romperse.

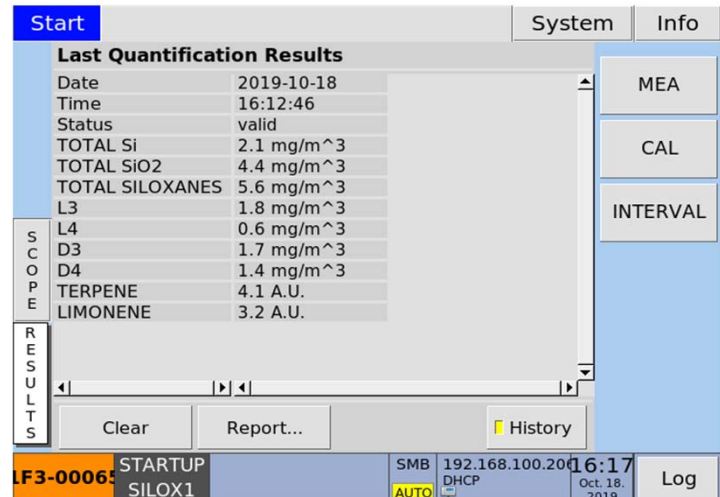


Figura 4: GC-IMS-SILOX Visualización de resultados. L2, L4, D4 y D5 son mostrados como también su suma total, dióxido de silicio y silicio total. Las concentraciones de terpenos y limoneno son dadas en unidades arbitrarias, A.U.

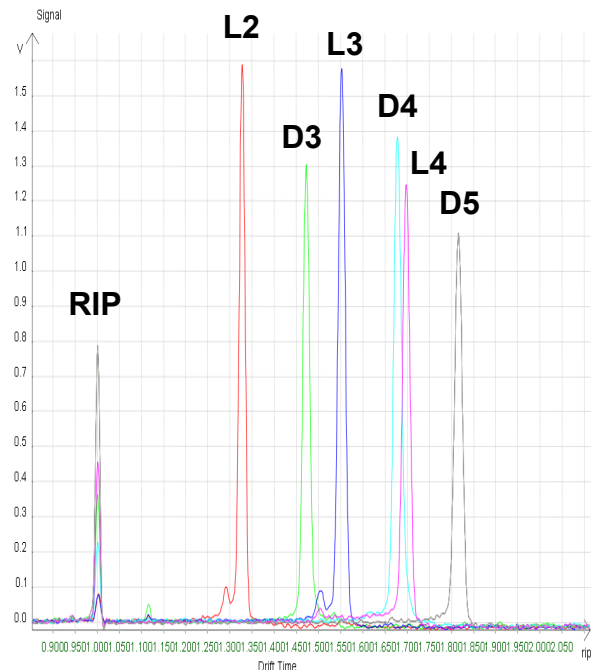


Figura 5: Espectros IMS de siloxanos individuales

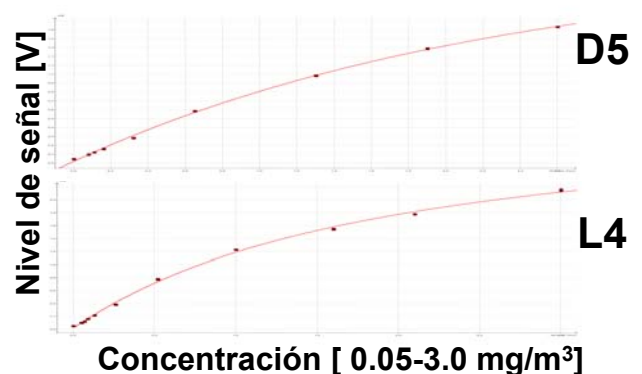


Figura 6: Mediante el uso de instrumentos y tubos de permeación certificados, se generan diluciones de gas definidas, mediante las cuales se crean calibraciones multipunto de, por ejemplo, D5, L4.

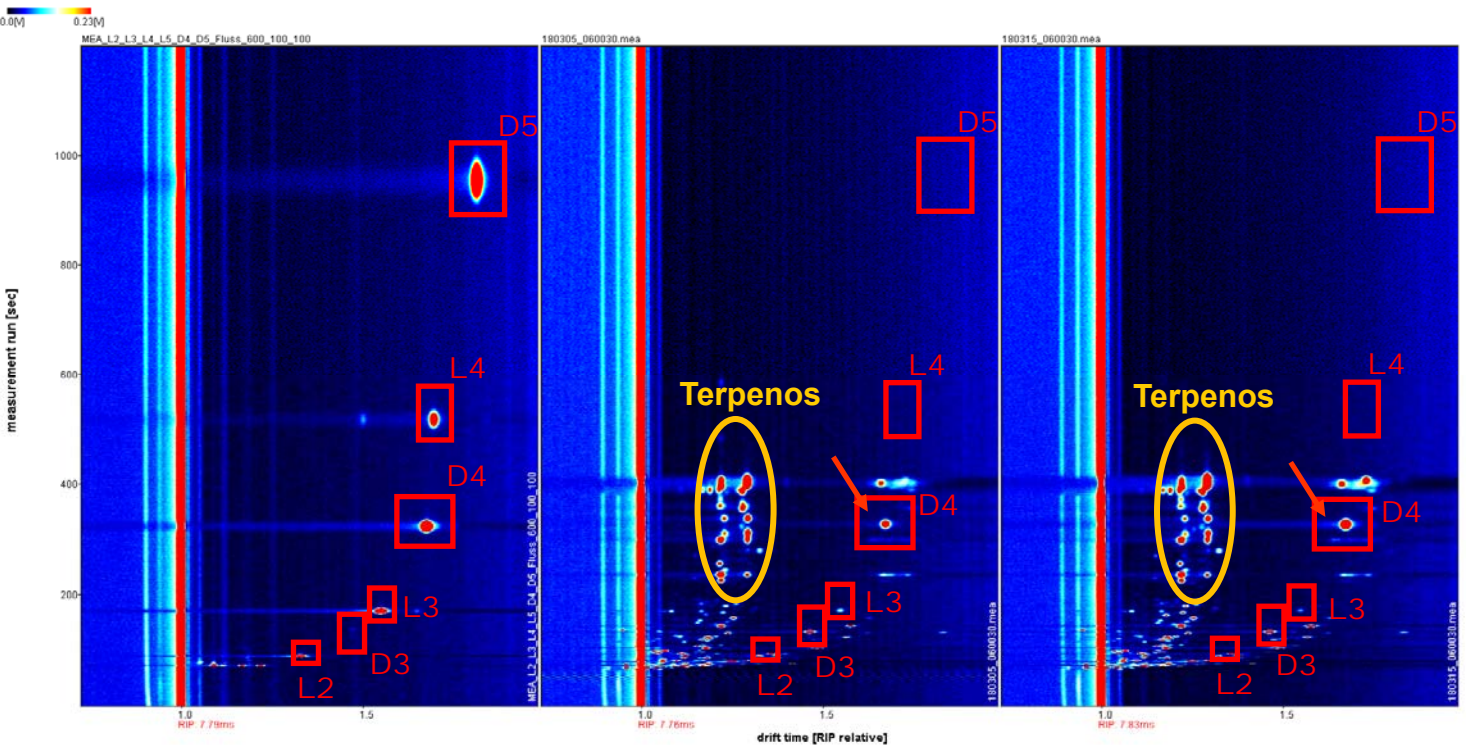


Figura 7: Cromatogramas GC-IMS de gas de calibración certificado (matriz de N2) (izq.) y mediciones de gas de vertedero (medio/dcha.)

El cromatograma del medio muestra la prueba tomada 10 días antes de la prueba de la derecha. La concentración de D4 aumentó de 0,1 a 0,8 mg / m3. Otros “marcadores” también aumentaron, lo que indica la inminente ruptura del filtro.

Prueba de aptitud

En los últimos años se han realizado considerables esfuerzos para desarrollar estándares de medición para el contenido de siloxanos en biometano y biogás procesado. Estos esfuerzos han motivado al Instituto Meteorológico Holandés, VSL, a organizar pruebas comparativas. VSL es un instituto de normalización internacional en los Países Bajos. Estas pruebas tienen como objetivo evaluar los resultados de los laboratorios que determinan el contenido de siloxanos en biometano y biogás procesado.

Ensayo de interlaboratorios 2019: La prueba se llevó a cabo de acuerdo con ISO / IEC 17043.

Se preparó y analizó varias veces por GC-FID una mezcla de gases que contenía los siloxanos L2, L3, D3, D4 y D5. La concentración de cada siloxano individual estaba entre 0,4 y 3,0 ppm. La calidad de los resultados de los laboratorios se evaluó mediante Z-Scores. Definición: "Un Z-Score es la medida estadística de la relación de una puntuación con la media de un grupo de puntuaciones".

Un total de siete laboratorios participaron en esta prueba de aptitud, incluido G.A.S. con el GC-IMS-SILOX. La Tabla 2 ofrece una descripción general de los Z-Scores para cada uno de los 7 laboratorios. La tabla muestra que los resultados obtenidos por G.A.S. son satisfactorios para todos los siloxanos examinados.

Lab ID	L2	L3	D3	D4	D5
L001	0.13	-0.13	0.37	0.32	1.04
L002	-0.98	1.24	4.18	3.60	6.33
L003	3.46	1.96	0.86	-0.20	0.95
G.A.S.	-0.62	0.97	1.30	0.01	0.48
L005	-0.15	3.10	2.97	4.12	3.76
L006	0.56	0.84	7.15	0.03	-0.53
L007	0.16	3.47	3.21	6.77	2.44

$|Z| < 2$ Resultado satisfactorio
 $2 < |Z| < 3$ Resultado dudoso
 $|Z| > 3$ Resultado insatisfactorio

Tabla 2: Resultados Z-Score del ensayo de interlaboratorios por participante y siloxano

Resumen:

- El GC-IMS-SILOX es una herramienta de análisis con una excelente selectividad y sensibilidad de 0,03 mg / m³ (5 ppb) para la cuantificación exacta de los siloxanos individuales L2, L3, L4, D2, D3, D4 y D5 de gases de vertederos / aguas residuales (D6 y otros compuestos que contienen silicio bajo petición).
- Calibraciones del sistema respecto al contenido total de silicio están disponibles de 0,1 a 5 mg / m³ y, por lo tanto, cubren el rango relevante de 0,3 a 1,0 mg / m³ (según EN 16723-1 & 2). Se pueden implementar otros rangos de medición bajo petición.
- Limoneno y otros terpenos son dados en unidades arbitrarias (UA).
- El sistema opera tanto manualmente con un menú de un clic o de forma totalmente automática. Es robusto y adecuado para ser instalado directamente in situ. Esto permite la monitorización continua (24 horas al día, 7 días a la semana) del contenido de siloxanos en el gas de vertedero o biogás procedente de lodos de depuradora y puede indicar una rotura del filtro en una fase muy temprana mediante registros convencionales.
- De esta forma, se puede prolongar la vida útil de los grupos electrógenos y evitar costosas inversiones y tiempos de inactividad. El material del filtro se puede utilizar en su totalidad y se pueden evitar cambios prematuros.

Contacto:

G.A.S. Gesellschaft fuer analytische Sensordysteme mbH, Otto-Hahn-Str. 15, 44227 Dortmund, Alemania
Phone : +49 231 9742 6550, Mail: info@gas-dortmund.de , Website: www.gas-dortmund.de