

Biyogaz Akımı İçerisindeki Siloksan Bileşiklerinin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin Araştırılması

¹Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA*,

ymeltema@pau.edu.tr

²Vedat UYAK

uyakv@itu.edu.tr

¹Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 20160 Denizli, Türkiye

²İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye

Özet

Küresel ısınmanın gündemde olduğu bu dönemde alternatif enerji kaynaklarına olan eğilim gün geçtikçe artmaktadır. Biyogaz, enerji gereksiniminin sağlanması noktasında en etkili teknolojilerden biri olarak görülmektedir. Söz konusu bu gaz yakıtın enerji verimliliğinin yüksek olması için içerisinde bulunan CO₂, H₂S ve siloksan gibi safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir. Biyogaz akımı içerisinde bulunan siloksan bileşiklerinin enerji üretimi sırasında motor aksamlarında oluşturduğu hasarlardan dolayı bu bileşiklerin giderilmesi öncelikli hale gelmiştir. Biyogaz içerisinde bulunan siloksanlar yakıldığında, camsı mikrokristal silika formunda beyaz bir toz oluşturmakta ve bu beyaz toz, gaz motorlarında probleme yol açmaktadır. Günümüzde uygulamada en geçerli siloksan giderim teknolojileri adsorpsiyon, absorpsiyon, soğutma/yoğunlaştırma iken bunların dışında asit ile bozundurma, membran filtrasyon gibi teknolojilerde son zamanlarda uygulanmaya başlamıştır. En yaygın kullanılan siloksan giderim teknolojisi ise katı adsorbanlar ile adsorpsiyon olup aktif karbon en fazla tercih edilen adsorban olarak değerlendirilmektedir. Kullanılan adsorbanın yüzey alanı, mezo ve mikro gözenek hacmi, adsorbanın rejenerasyon kapasitesi ve biyogaz kompozisyonu adsorban seçiminde en önemli parametreler olarak görülmektedir. Bu çalışmada, katı atık düzenli depolama sahalarında ve atıksu arıtma tesisleri anaerobik çamur çürütücülerinde oluşan biyogaz içerisindeki uçucu metil siloksan bileşiklerinin yarattığı problemler ve giderim yöntemleri hakkında bilgiler derlenmiş ve aynı zamanda siloksanların örnekleme ve adsorpsiyon prosesi ile siloksan giderim mekanizmaları detaylı bir şekilde araştırılmış ve ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, biyogaz verimliliği, enerji, siloksan giderim yöntemleri, uçucu metil siloksanlar

Investigation of the Removal of Siloxane Compounds in Biogas by Adsorption Method

¹Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA*,

ymeltema@pau.edu.tr

²Vedat UYAK

uyakv@itu.edu.tr

¹Pamukkale University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 20160 Denizli, Turkey

²İstanbul Technical University, Faculty of Civil, Department of Environmental Engineering, 34469, İstanbul, Turkey

Abstract

In this period when global warming is on the agenda, the tendency towards alternative energy sources is constantly increasing. Biogas is one of the most effective technologies in terms of providing energy requirements. In order to increase the energy efficiency of this gas fuel, the CO₂, H₂S, and siloxane impurities must be removed. The elimination of siloxane compounds in the biogas stream due to the damage caused by engine components during energy production has become a priority. When the siloxanes in the biogas stream are burned, the glassy microcrystalline silica forms a white powder, which leads to problems in gas engines. Today, the most applicable siloxane removal technologies in practice, adsorption, absorption, cooling/condensation, also acid degradation, membrane filtration has

recently been applied technologies. The most widely used siloxane removal technology is adsorption with solid adsorbents and activated carbon is considered as the most preferred adsorbent material. The surface area, meso and microporous volume of the adsorbent used, regeneration capacity of the adsorbent and biogas composition is seen as the most important parameters in the adsorbent selection. In this study, the problems and removal methods of volatile methyl siloxane compounds in biogas formed in anaerobic sludge digesters in solid waste landfills and wastewater treatment plants were compiled and siloxane removal and adsorption process and siloxane removal mechanisms were investigated in detail.

1. Giriş

Konvansiyonel enerji kaynaklarının tükenmesi ve küresel ısınmanın etkisinin kuvvetlenmesi ile birlikte, alternatif enerji kaynaklarına olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Biyogaz, enerji gereksiniminin sağlanması yolunda en etkili teknolojilerden birisi olarak görülmektedir. Biyogaz anaerobik çürütücü gazı ve deponi gazı içeren yeşil, çevresel, yenilenebilir ve değerli bir yakıt olarak nitelendirilmektedir. Ana bileşenleri, metan (CH_4 ; hacimce % 47-65) ve karbondioksitten (CO_2 ; hacimce % 30-40) oluşmaktadır. Bunun dışında, biyogaz içerisinde düşük miktarlarda hidrojen sülfür (H_2S), hidrojen (H_2), azot (N_2), oksijen (O_2), karbon monoksit (CO), amonyak (NH_3) gibi farklı gaz bileşikleri, uçucu organik siloksanlar, doymuş/halojenli karbonhidratlar ve su (H_2O) içeriğinin bulunması da söz konusudur (Chen vd., 2015; Aydın Kızılkaya ve Uyak, 2021)

Biyogazın enerji üretiminde verimliliğini yükseltme noktasında biyogazdaki safsızlıkların giderilmesi ve yapılan iyileştirmelerle CH_4 miktarının da artırılması gerekmektedir. Özellikle ısı verimliliği için kabul edilebilir olması açısından biyogazdaki safsızlıkların giderilmesi için yapılan bu iyileştirme ile CH_4 miktarının %88'den fazla olması beklenmektedir (Huertas vd., 2011). CO_2 , H_2S ve diğer safsızlıkların biyogazdan uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalar ve uygulamalar gün geçtikçe artmakta ve daha iyi duruma gelmektedir. Günümüzde biyogaz saflaştırmada çeşitli teknolojiler mevcuttur. Uygulanan başlıca temel işlemler, adsorpsiyon, absorpsiyon, kriyojenik ayırma ve membran ayırma yöntemleridir (Chen vd., 2015).

Biyogaz küresel ısınmanın engellenmesi noktasında yüksek enerji içeriği ile katkıda bulunmaktadır; ancak içeriğinde bulunan siloksan gibi safsızlıklar enerji geri kazanım sistemleri-

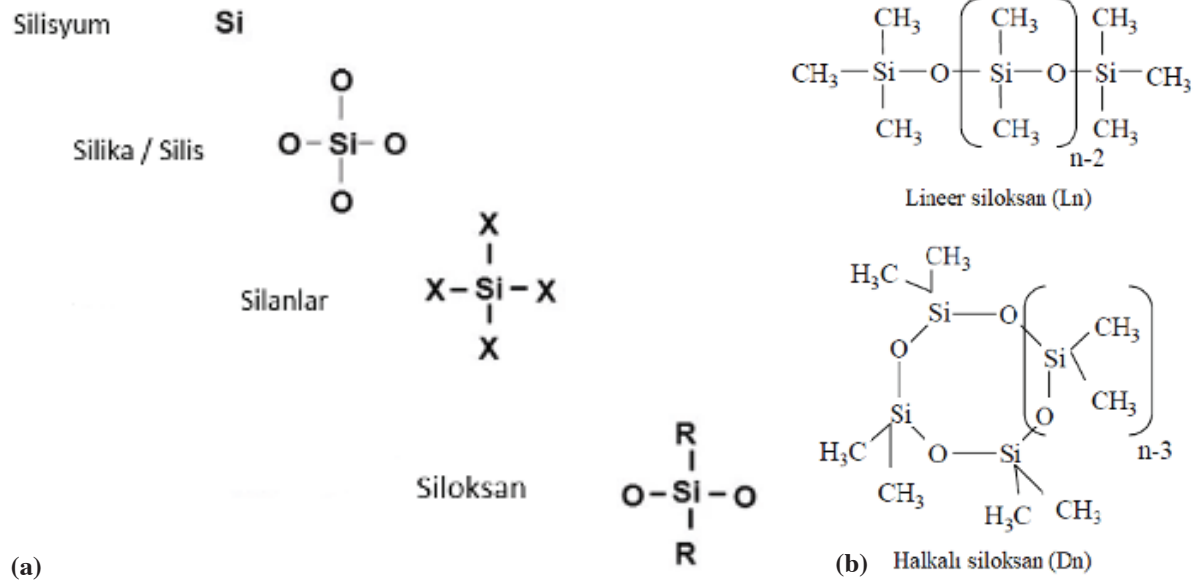
ni olumsuz etkileyerek ekipmanlarda hasarlara sebep olmaktadır. Ekipmanlara girmeden önce biyogazdaki siloksan konsantrasyonlarının azaltılması bu noktada önem kazanmaktadır. İstenmeyen bu silikon bileşiklerinin biyogazdan giderilmesi için uygulanan en geçerli teknolojiler ise adsorpsiyon, absorpsiyon, soğutma/yoğunlaştırma olarak gösterilmektedir (Jiang vd., 2016).

2. Biyogazda Siloksanlar ve Konsantrasyonları

Siloksanlar "Si-O-Si" bağları ile karakterize edilen organometalik bileşiklerin sınıfını ifade ederler. Siloksanlar, organik kimyasalların (metil grupları gibi) bağlı olduğu silisyum atomlarından oluşmaktadır (Şekil 2.1(a)). Bu bileşikler temiz, renksiz ve kokusuz olup, genellikle düşük toksisite ve düşük alerjik içeriğine sahiptirler. Su buharı ve oksijene nüfuz etme eğilimi gösterirler. Mikroorganizma gelişmesine yardımcı olmazlar. İnert olup reaktif değildirler. Bu uçucu bileşikler, sıcaklık (-100 – 250°C aralığı), atmosferik koşullar, nem, oksidasyon, UV radyasyonu, bozunma özelliklerine karşı kararlılık gösterirler. Yüksek oranda sıkıştırılabilirlik, düşük derecelerde yanabilirlik, düşük yüzey gerilimi, su tutmama özelliği, yüksek ısı kararlılık ve doğal kaynaklardan rahatlıkla temin edilebilirlik gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok geniş ölçekte kozmetik bileşenler ile uyumludurlar (Shen vd., 2018). Genellikle tıbbi cihazlar, kişisel bakım ürünleri (şampuan, kozmetik, deodorant vb.), havacılık ve otomotiv endüstrileri, farmasötikler, kâğıt endüstrisi, tekstil, mürekkepler, yapıştırıcılar, yağlayıcılar ve ısı transfer akışkanlarına kadar çok çeşitli tüketici ürünlerinde ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Dewil vd., 2006; Mojsiewicz-Piekowska ve Krenczkowska, 2018).

Biyogaz akımında en yaygın gözlemlenen siloksanlar, her bir silikon atomuna (sp^3 hibridizasyonu) bağlı iki metil grubuna sahip olan halkalı yapı (D) ve lineer yapı (L) olan uçucu metilsiloksanlar (UMS) bileşikleridir (Şekil 2.1(b)). Halkalı yapı (D) olan türler hekzametilsiklotrisiloksan (D3), oktametilsiklotetrasiloksan (D4), dekametilsiklopentasiloksan (D5) dodekametilsikloheksasiloksan (D6) ve lineer yapı (L) olanlar ise hekzametildisiloksan (L2), oktametiltrisiloksan (L3) dekametiltetrasiloksan (L4), dodekametilpentasiloksan (L5) olarak gözlemlenmektedir (Tablo 2.1) (Ruiling vd., 2017). Uçucu olmayan siloksanların ise biyogazda bulunmaları beklenmemektedir (Dewil vd., 2006; Appels vd., 2008).

UMS, kimyasal ve termal stabilitesi, düşük viskozite ve suda çok düşük çözünürlük (genellikle < 1 mg/L) ile karakterize edilir ve bu özellikleri bozunma reaksiyonlarına dayanan giderim yöntemlerinin siloksanların gideriminde etkili olmayacağını göstermektedir (Huppman vd., 1996; Varaprath vd., 1996; Latimer vd., 1998; Kochetkov vd., 2001). Silikon-oksijen bağının yüksek ayrışma enerjisi Tablo 2.2’de gösterilmiştir (Lowry ve Richardson, 1987; Soreanu vd., 2011). Siloksanın, uyarıldığı koşullar altında koloidal dağılımlar oluşturma özelliğine sahip olduğu ve neticesinde siloksanın sulu çözünürlüğünün artmasıyla sonuçlandığı belirtilmektedir (Soreanu vd., 2009). Siloksan gideriminde bu durum göz önünde bulundurularak uygun bir giderim mekanizması düşünülmelidir.



Şekil 2-1 (a) Silisyum isimlendirme dizini (b) Siloksanların yapısı (Oshita vd., 2010).

Biyogazda bulunan siloksanların kaynaklarını katı atık depolama tesisleri ve atıksu arıtma tesisleri (AAT) anaerobik çamur çürütücüleri oluşturmaktadır. AAT ve depolama sahalarında siloksanların çevresel akibeti ve biyogaz içerisinde oluşumları Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Depolama sahalarında bulunan siloksan bileşiklerinin çeşitliliği sahadan sahaya farklılık göstermektedir. Bunu etkileyen en önemli faktörler atık karakteristiği, deponi sahasının yaşı, deponi sahasının durumu ve iklim koşullarıdır.

Depolama sahalarında en sık görülen bileşikler D3, D4, D5, L2, L3 olup D4 içeriği tüm siloksan içeriğinin yaklaşık %60’ını oluşturmaktadır. Siloksanlar dışında, dimetilsilanediol (DMSD) ve trimetilsilanol (TMSOH) da toplam silikon içeriğinin %50’sini oluşturmaktadır (Shen vd., 2018). Atıksu arıtma proseslerinde siloksanlar aktif çamur üzerinde birikme eğilimindedirler. Bu birikme mekanizması siloksanların atıksudan uzaklaştırılmasındaki ana mekanizmadır (Accetola vd., 2008). Bletsou vd. (2013) tarafından siloksanların AAT’de taşınım mekanizması üzerine

yapılan bir çalışmada, siloksanların yaklaşık %68'inin çamurda kaldığını kalanının ise buharlaşma ve deşarj ile kaybedildiğini göstermiştir. Anaerobik çürüme esnasında siloksanlar UMS ve organosilikonlara ayrılır. UMS biyogaza karışırken organosilikonlar ise çamur fazında kalır. Siloksanların uçuculuğu fermentasyon, sı-

caklık, substrat bekleme süresi, köpüklenme gibi faktörlere bağlı olarak değişir. AAT çürütücü biyogazında bulunan D4 ve D5 ana siloksan bileşenlerdir. Su fazında çözünme eğilimi fazla olduğundan L2, L3 ve silanoller eser miktarda bulunabilmektedir (Shen vd., 2018).

Tablo 2.1 Biyogazda gözlemlenen uçucu metil siloksan türleri ve özellikleri.

Bileşik Adı	Kısaltmalar	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mm Hg) (25°C)	Yoğunluk (g/cm ³) (25 °C)	Yapısı
Hekzametilsiklotrisiloksan	D3	C ₈ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222,5	134	9,5	1,02	
Oktametilsiklotetrasiloksan	D4	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296,6	172	1,67	0,96	
Dekametilsiklopentasiloksan	D5	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370,8	210	0,23	0,96	
Dodekametilsikloheksasiloksan	D6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444,9	245	0,03	0,97	
Hekzametildisiloksan	L2	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162,4	100	31,3	0,76	
Oktametiltrisiloksan	L3	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236,5	153	3,9	0,82	
Dekametiltetraasiloksan	L4	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310,7	194	0,55	0,85	
Dodekametilpentasiloksan	L5	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384,8	230	0,07	0,88	

Tablo 2.2 Siloksan bağları ayrışma enerjileri (Lowry ve Richardson, 1987; Soreanu vd., 2011).

Bağ Tipi	Si-O, C-H > C-O, C-C > Si-H, Si-C > Si-Si
Bağ enerjileri (kkal/mol)	103 , 100 > 84, 81 > 72, 69 > 45

* Siloksan molekülünde yer alan bağlar koyu olarak gösterilmiştir.

Pierce, 2004). Bu nedenle, yanma motorlarına ulaşmadan önce biyogaz içerisinde siloksanların uzaklaştırılması gerekmektedir (Ruiling vd., 2017).

Anaerobik çürütücülerde proses sıcaklığının depolama alanlarındaki sıcaklıktan daha yüksek olmasından dolayı çürütücü gazı içerisindeki siloksan konsantrasyonlarının, deponi gazına oranla nispeten daha fazla olduğu ifade edilmektedir (Shen vd., 2018). Tower (2003) tarafından ABD’de 50 farklı atıksu arıtma tesisi çürütücü biyogazından alınan sonuçlarda ortalama siloksan konsantrasyonunun 38 mg/m^3 olduğu belirtilmektedir. 4 farklı ülkenin AAT çürütücü biyogaz örneklerinin incelendiği bir çalışma da ise 16 ile 400 mg/m^3 arasında siloksan çok farklı konsantrasyon aralığında gözlemlenmiştir. Deponi biyogazındaki diğer D4’ün daha yüksek konsantrasyonda olduğu; ancak çürütücü biyogazında ise D5’in baskın olduğu gözlemlenmiştir (Shen vd., 2018).

Tablo 2.4’te atıksu arıtma tesisleri ve katı atık depolama sahalarında incelenmiş biyogaz örneklerinde tespit edilen uçucu metil siloksan konsantrasyon değerleri sunulmuştur.

3. Siloksan Örneklemeye Yöntemleri ve Enstrümantal Analizi

Biyogaz içeriğinin ve içerisindeki bileşimlerin konsantrasyonunun belirlenmesi için aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyon, gaz toplama torbaları, gaz toplama konteynerleri ve sıvı adsorpsiyon uygulamaları en çok uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır (Tablo 3.1). Biyogazdan siloksan örnekleme için ise genellikle termal desorpsiyon tüpleri, solvent (aseton, hekzan, metanol vb) dolu gaz yıkama şişeleri (impinger), metal kaplar

(canister), ve gaz toplama torbaları (tedlar) kullanılmaktadır. Bu uygulamaların performans kıyaslaması Tablo 3.2’de verilmektedir. Su içeriği kütlece %50-70 seviyelerinde olan biyogazın nem içeriği adsorpsiyon prosesini etkileyebileceği gibi örnekleme düzenek üzerinde bulunan kütle akış ölçer ekipmanlarında ve pompa aksamalarında hasara da neden olabilmektedir. Bu nedenle biyogaz örnekleme öncesinde içerisindeki nem içeriğinin soğutma kondenseri, MgSO_4 gibi nem tutucu kimyasallar kullanılarak elimine edilmesi sağlanmalıdır (Zhang, 2009).

Toplanan gazın içerisinde bulunan bileşenlerin gerek miktarı, gerekse niteliği farklı belirleme yöntemleriyle analiz edilmektedir. Bu yöntemlerden biri veya daha fazlası kullanılarak gazın bileşimi analiz edilmektedir. Bu yöntemler arasında:

- elektron yakalama detektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD),
- alev iyonlaşma detektörlü gaz kromatografisi (GC-FID),
- ısı iletkenlik detektörlü gaz kromatografisi (GC-TCD) ve
- kütle spektrometrisi detektörlü gaz kromatografisi (GC-MS) yer almaktadır.

Piechota vd. (2012) bir ATT prosesi biyogazında bulunan UMS örneklerini belirlemek için solvent adsorpsiyon metodunu kullanmış ve siloksanların adsorpsiyonunda en fazla kullanılan üç solvent olan metanol, hekzan ve aseton ile çalışmışlardır. Örneklemeye sonuçlarında en iyi adsorpsiyon performansının aseton ile sağlandığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda siloksan analizlerini GC-MS ve GC-FID kullanarak gerçekleştirmiş ve her ikisinden de yüksek performans çıktılarını almışlardır.

Tablo 2.4 Biyogaz kaynaklarında siloksan konsantrasyonları (mg/m³)

Biyogaz Kaynağı	Çalışılan Siloksan Türleri										Kaynaklar
	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6			
Katı Atık Depolama Tesisi	0,38 - 1,31	0,03 - 0,05	< 0,01	-	0,01 - 0,45	4,24 - 8,84	0,40 - 1,09	t.e.	Schweigkofler ve Niessner (1999)		
Katı Atık Depolama Tesisi	0,00 - 0,22	0 - 0,05	0 - 2,30	-	0,6 - 2,29	0,21 - 4,30	0,60 - 1,31	-	Arnold ve Kajolinna (2010)		
Katı Atık Depolama Tesisi	0,03-0,63	< 0,01	-	-	<0,1	<0,67	< 0,30	-	Rasi vd. (2011)		
Katı Atık Depolama Tesisi	6,07	0,32	t.e.	-	0,49	12,5	4,73	-	Accettola vd. (2008)		
Katı Atık Depolama Tesisi	0,7 - 0,9	t.e.	t.e.	-	0,4 - 0,44	4,8 - 5,1	0,60 - 0,65	-	Schweigkofler ve Niessner (2001)		
Katı Atık Depolama Tesisi	3,10 - 5,00	t.e.	< 0,10	-	0,5 - 0,84	10,6 - 15	3,00 - 3,30	-	Urban vd. (2009)		
Katı Atık Depolama Tesisi	0,12 - 0,87	t.e.	-	-	0,08 - 0,81	1,21-5,03	0,40-3,33	t.e.	Zhang (2009)		
Atıksu Arıtma Tesisi	0,01 - 0,05	0,02 - 0,03	0,02 - 0,15	-	0,14 - 0,20	2,87 - 6,98	2,75 - 9,65	t.e.	Schweigkofler ve Niessner (1999)		
Atıksu Arıtma Tesisi	0 - 0,09	0,03 - 0,20	0,51 - 1,29	-	0 - 0,06	0,10 - 1,21	0,90 - 27,1	-	Arnold ve Kajolinna (2010)		
Atıksu Arıtma Tesisi	0 - 0,03	0,03	0 - 0,08	0	0,33 - 0,74	2,91 - 4,12	36,7 - 45,8	0,01-1	Zhang (2009)		
Atıksu Arıtma Tesisi	<0,05-0,08	t.e.	t.e.	-	0,24-0,42	6,30 - 8,20	9,40- 15,5	-	Schweigkofler ve Niessner (2001)		
Atıksu Arıtma Tesisi	0 - 0,01	<0,2	<0,04	-	< 0,04	0,03 - 0,87	0,10 - 1,27	-	Rasi vd. (2011)		
Atıksu Arıtma Tesisi	0,02	0,02	t.e.	-	0,04	0,93	6,03	-	Accettola vd. (2008)		
Atıksu Arıtma Tesisi	-	-	-	-	t.e.	3,25	4,84	-	Marine vd. (2012)		
Atıksu Arıtma Tesisi	-	0,66±0,20	0,96±0,38	0,52±0,20	0,19±0,13	3,07±0,66	4,67±1,02	0,89±0,23	Aydın Kızılkaya, (2021)		

t.e.: tespit edilemedi

Tablo 3.1 Biyogaz örnekleme teknikleri (Dewil vd., 2006).

Örnekleme yöntemleri	Kullanılan materyaller	Dezavantajları	Avantajları
Aktif karbon adsorpsiyonu	Aktif karbon	Zayıf geri kazanım	
İyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyon	XAD 2, XAD 4	Zayıf geri kazanım	
Gaz toplama torbaları	Gaz torbaları	Gaz torbaları silikon septa ile kapatılır ve yapıştırılır; blank sonuçları oldukça yüksek.	
Gaz toplama konteynerleri	Cam konteynerler	Cam yüzeylere siloksanların yoğunlaşma ve adsorpsiyon etkisi	Kolay uygulama
Sıvı absorpsiyon	Çeşitli sıvılar (metanol, hekzan, aseton); gaz yıkama şişeleri	Metanol, hekzan ve aseton soğutulmalıdır.	Tüm siloksanlar nicel olarak algılanabilir.

Tablo 3.2 Siloksan örnek toplama tekniklerinin performans karşılaştırılması (Hayes vd., 2002).

Performans Kriteri	Canister	İmpinger	Sorbent tüpü
Uygulaması kolay	Mükemmel	Zayıf	İyi
Temsili örnek	İyi/Zayıf	Mükemmel	İyi
D4/D5 siloksan geri kazanımı	İyi	Mükemmel	İyi/Zayıf

4. Siloksan Giderim Yöntemleri

1990'ların sonlarında, kamu sübvansiyonlarıyla biyogaz kullanımının giderek artmasıyla birlikte siloksan problemi daha belirginleşmiş ve daha fazla önem kazanmıştır. Bu sebeple, son yıllarda yayınlarda ve patentlerdeki artışın da gösterdiği gibi biyogazdan siloksanların giderimine yönelik çalışmalara ilgi artmaktadır.

Biyogaz içerisinde bulunan siloksanların

gaz motorlarında yakılmadan önce uzaklaştırılması ile silikat oluşumu engellenmektedir. İstenmeyen bu silikon bileşiklerinin biyogazdan arındırılması için uygulanan en geçerli teknolojiler katı adsorpsiyon, absorpsiyon ve soğutma/yoğunlaştırma olarak gösterilmektedir. Bu yöntemler arasında katı adsorbanlar ile siloksanların adsorpsiyonu; basitliği, siloksan uzaklaştırma performansının yüksek olması, yüksek rejenerasyon özelliği, paralel veya yeni gelişmiş adsorbanlarda çoklu kolonlar

ile yüksek performans verimine sahip olması yönünden en yaygın kullanılan bertaraf yöntemidir (Soreanu vd., 2011; Jiang vd., 2016; Shen vd., 2018). Bu teknolojilere ek olarak asit degradasyonu, biyolojik teknolojiler ve katalitik prosesler de siloksanların gideriminde kullanılmaktadır (Ruiling vd., 2017).

4.1. Adsorpsiyon yöntemi ile siloksan giderimi

Biyogazdan siloksanların uzaklaştırılmasında en sık kullanılan katı adsorbanlar aktif karbon, silika jel ve zeolittir. Siloksanların adsorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılması gerek gazda bulunan siloksanların çeşidine ve derişimine, gerekse kullanılan adsorbanın gözenek boyutu, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı gibi özelliklerine gerekse sıcaklık ve bağıl neme bağlıdır. Siloksanlar arasında, halkalı yapıları fonksiyonel gruplarının etkinliği ve büyük molekül boyutları sebebiyle giderimi daha zordur. Mikro gözeneklere sahip karbon bazlı adsorbanlar, silika jel ve alüminaya kıyasla L2'nin uzaklaştırılmasında daha etkindir. Mezo ve makro gözeneklere sahip silika jel ve alümina ise L2'nin giderilmesinde yetersiz olsa da D4 ve D5 için daha uygun adsorbanlar olarak değerlendirilmektedir (Whelles ve Pierce, 2004; Nam vd., 2013). Ayrıca silika jelin adsorban olarak kullanılması; adsorbanın tekrar kullanılabilir olması, aktif karbona kıyasla % 50'den fazla siloksan yükleme kapasitesinde artış sağlaması gibi önemli avantajlara sahiptir (Whelles ve Pierce, 2004). Bununla birlikte silika jelin yüzey kimyasının siloksanlar ile benzerlik göstermesi adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorbanın aktif bölgeleri su buharını ve diğer kirleticileri tutacak olması nedeniyle, siloksanların aktif karbon adsorpsiyon kapasitesi, biyogazın bağıl nemi ile ters orantılıdır. Bu nedenle, aktif karbon adsorpsiyonu öncesinde genellikle bir ön arıtma ile gazın nemi içeriği azaltılmaktadır. Siloksanların adsorpsiyon kapasitesini gösteren literatür derlemesi alıntısı Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Siloksan adsorpsiyonunda aynı zamanda biyogaz içerisinde önemli miktarlarda bulu-

nan H₂S ve diğer organik bileşiklerin varlığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin uçucu olmayan, kükürt içeren veya halojenli bileşiklerin varlığı, siloksanla adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltabilir. Bu durum da aktif karbonun yeniden kullanılabilirlik potansiyelini azaltmaktadır (Urban vd., 2009).

Biyogazdan siloksanların uzaklaştırılmasında kullanılan diğer adsorbanlar arasında moleküler elekler ve polimer tanecikleri adsorban malzeme olarak gösterilmektedir. Schweigkofler ve Niessner (2001) polimer tanecikleri, silika jel ve aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon materyallerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesini gerçekleştirmiş ve deneylerinde, tüm adsorbanlar D5 için en büyük adsorpsiyon kapasiteleri sergilemiştir. Silika jel, hem nemin giderilmesi hem de gaz arıtımında uygulama için uygun maliyetli umut verici bir adsorban olarak gösterilmektedir. Çalışmada, aktif karbon ile karşılaştırıldığında, silika jel rejenerasyonda daha yüksek performans göstermiştir. Silika jel için desorpsiyon etkinliği, 20 dakika boyunca 250°C'ye ısıtıldığında % 95 seviyelerine ulaşmaktadır. Montanari vd. (2010) L2 gideriminde silika jel ve moleküler elekleri kullanmış ve silika jelin daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu sonucuna ulaşmıştır.

Sigot vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada D4'ün uzaklaştırılması için aktif karbon, silika jel ve zeolit kullanılmıştır. Çalışmada adsorbanın kimyasal ve yapısal özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir ve bu üç adsorban arasında silika jel en etkin adsorban olarak tespit edilmiştir. Aynı araştırmacı tarafından yapılan başka bir çalışmada ise biyogazda bulunan D4'ün uzaklaştırılması için yine aynı adsorbanlar kullanılmış, D4'ün uzaklaştırılmasında silika jelin daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak gaz akımı içerisinde nemin varlığında silika jel nem giderici madde olarak da işlev görmesi durumunda, nemin silika jelin adsorpsiyon kapasitesini %90 oranında azalttığı gözlemlenmiştir (Sigot vd., 2016).

Silika jel ve alümina gibi inorganik katılar

ya da polimerik reçineler olumlu sonuçlar verse de, en yaygın kullanılan katı adsorban madde aktif karbondur (Finocchio vd., 2009). Farklı aktif karbonların kullanımı, biyogazda bulunan diğer kirleticiler, bir siloksan çeşidinin diğerine göre derişiminin fazla olması, sıcaklık ve nem oranları siloksanların aktif karbon ile adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerdir (Ajhar vd., 2010). Siloksanların adsorpsiyonu üzerine aktif karbonun yüzey kimyası ve gözenek yapısı önemli bir etkiye sahiptir. Bu kapsamda siloksanların adsorpsiyon kapasitenin iyileştirilmesi amacıyla, aktif karbon çeşitli yöntemlerle (alkali, asit ve termal işlem) modifiye edilmektedir. Biyogazda bulunan siloksanlar hidrofobik ve zayıf polar organik bileşikler oldukları için, hidrofobik yüzeyli aktif karbonun kullanılması siloksanların adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Aktif karbonun alkali karakteri genellikle hidrofobisiteyle ilişkilidir. Termal işlem ile karboksil grupların derişimi azaltılırken aktif karbonun alkali özelliği artırılmaktadır (Gong vd., 2015).

Gerçekleştirilen bir çalışmada, D4 bileşiminin giderimi için 11 farklı aktif karbon kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında, siloksanların uzaklaştırılmasında büyük BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alanı ile yüksek miktarlarda süper mikro gözeneklere (gözenek çapı $< 1,7$ nm) ve küçük mezo gözeneklere (gözenek çapı $> 3,0$ nm) sahip olan aktif karbonların uygun olduğu belirtilmiştir (Yu vd., 2013). Ersan vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, organik kirleticilerin grafen nano levhalar, grafen oksit, karbon nano tüpler ve granüler aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon çalışmaları incelenmiştir. Çalışmalar bu adsorbanlar ile organik kirletici gideriminde adsorpsiyon kapasitesinin, organik kirleticinin fizikokimyasal özellikle-

rine ve moleküler yapılarına bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca doğal organik materyalin türünden çok karbon nanomateryallerinin özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesinde daha etkili olduğunu belirtmiştir.

Cabrera-Codony vd. (2014) bir çalışmasında toplam 12 ticari aktif karbon (AC), farklı taşıyıcı gazlar ile D4 uzaklaştırılması için dinamik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiştir. Bu çalışmanın bulgularından biri, D4 adsorpsiyon kapasitesini belirleyen ana parametrenin, aktif karbonların toplam gözenek hacmi olması olarak ortaya konmuştur. Bir aktif karbonun toplam gözenek hacmini bilmenin parametreler arasındaki regresyonun yüksek olmasından dolayı siloksanın giderim performansını tahmin ettirebileceğini göstermiştir. Öte yandan, H_3PO_4 aktivasyonu ile odun esaslı aktif karbonlarda elde edilen yüksek gözeneklilik gelişiminin siloksan adsorpsiyon kapasitesini artırdığını vurgulamıştır. Polimerizasyon, doymuş aktif karbonların termal rejenerasyonunu engelleyebildiğinden dolayı istenmeyen bir olgudur. Yüksek gözenek hacimlerine ve düşük oksijen içeriğine, özellikle de düşük karboksilik ve fenolik grup muhtevasına sahip olan aktif karbonlar, yüksek giderim kapasitelerine ulaşmak ve adsorbanın termal rejenerasyonunu kolaylaştırmak için siloksan gideriminde önerilmektedir.

Öte yandan genellikle siloksanların desorpsiyonunun zor olmasından dolayı çoğu durumda aktif karbonlar rejenere edilemez. Bu durumda yatak malzemenin sürekli değiştirilmesine neden olup işletme maliyetini de artırmaktadır. Pratikte ucuz işletme maliyeti sağlamak için kakao kabuğu ve bitümlü karbon gibi malzemeler de adsorban olarak kullanılmaktadır (Ruiling vd., 2017; Yang vd., 2013).

Tablo 4.1 Siloksan adsorpsiyon kapasitesi literatür derlemesi (Kuhn vd., 2017).

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi	Kaynak
Aktif karbon	570 mg/g AC	Finocchio vd. (2009)
Silika jel	230 mg/g	Finocchio vd. (2009)
Fojasit zeolit	276 mg/g	Finocchio vd. (2009)
Çeşitli aktif karbonlar	300-400 mg siloksan/g AC	Ricaure-Ortega ve Subrenat (2009)
Çeşitli aktif karbonlar	56-192 mg D4/g AC	Matsui ve Imamura (2010)
Çeşitli aktif karbonlar	4-77 mg D4/g AC	Matsui ve Imamura (2010)
Silika jel	104 mg D4/g	Matsui ve Imamura (2010)
Zeolit	51 mg D4/g 52 mg D5/g	Oshita vd. (2010)
Aktif karbon	404 mg D4/g	Oshita vd. (2010)
Çeşitli aktif karbonlar	531 mg D5/g	Cabrera-Codony vd. (2014)
Aktif karbon	249-1732 mg D4/g	Cabrera-Codony vd. (2014)
Silika jel	897 mg D4/g	Sigot vd. (2014)
Aktif karbon	52-53 mg D4/g	Sigot vd. (2014, 2016)
Aktif karbon	4 mg siloksan/g	Whelles ve Pierce (2004)
Modifiye mezofor silika	686 mg D4/g	Jafari vd. (2015)
Mezofor alüminosilikat	>105 mg D4/g	Jiang vd. (2016)
Süperhidrofobik mezo-gözenekli polimerik adsorban	>2370 mg D4/g	Jiang vd. (2015)

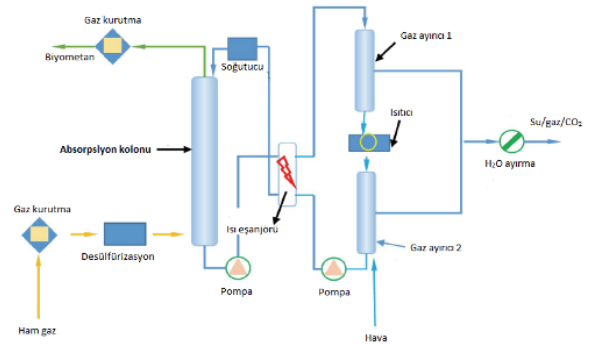
4.2. Diğer yöntemler

Siloksan gideriminde adsorpsiyondan sonra en çok uygulanan ikinci yöntem absorpsiyon olarak gösterilmektedir. Absorpsiyon ile siloksan giderimi hem fiziksel hem de kimyasal absorpsiyon ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel absorpsiyonda su, organik solventler ve mineral yağlar kullanılmaktadır. Özellikle organik çözücü Selexol™ (polietilen glikolün dimetil eterleri) pilot ölçekli uygulamalarında %99 siloksan giderim verimi gösteren güçlü bir absorbandır (Whelles ve Pierce, 2004). Bunun dışında tetradekan ile D4 gideriminde %97, hidrokarbon yağı ile siloksan gideriminde %60 giderim verimleri elde edilmiştir (Stoddart vd., 1999; Yu vd., 2013). Fiziksel adsorpsiyondaki en büyük engel siloksan konsantrasyonundaki azalma ya da gaz debisindeki artışın yüksek uçuculuktaki siloksanların desorpsiyonuna neden olabileceği olmasıdır. Eğer kimyasal absorpsiyon sağlanırsa bu desorpsiyon olayı mümkün olmayacaktır. Kimyasal absorpsiyon ile kuvvetli asit ve bazlar kullanılarak Si-O bağlarının koparılması sağlanır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş çalışmalarda genellikle sülfürik asit, nitrik asit, fosforik asit gibi kuvvetli bazlarda %95'den fazla siloksan giderim verimlerine ulaşılmıştır (Schweigkofler ve Niessner, 2001). Ancak kimyasal absorpsiyonun geniş ölçekli uygulamalarında teknik ve ekonomik problemlerin varlığı söz konusu olup, güvenlik ve korozyon bakımından bu absorbentler tehlike arz etmektedir (Urban vd., 2009; Ruiling vd., 2017). Şekil 4.1'de kimyasal absorpsiyon ile biyogaz saflaştırma örneği gösterilmiştir.

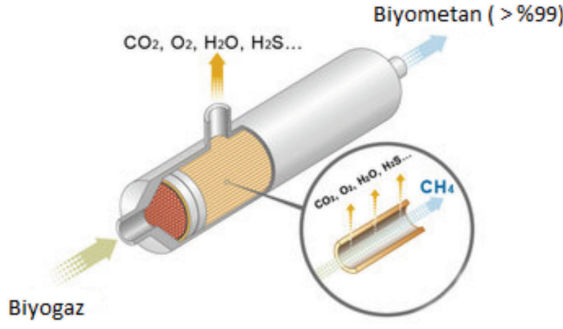
Siloksan gideriminde tercih edilen üçüncü bir uygulama da biyogazın sıcaklığının düşürülerek gaz içerisindeki siloksanların yoğunlaştırılmasını sağlamaktır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde biyogazın sıcaklığını düşürdükçe giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Hagman vd. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada biyogaz sıcaklığı 25°C düşürüldüğünde UMS giderimi %30 seviyesinde iken sıcaklık 70°C olduğunda bu verim %99,3 mertebelerine ulaşmıştır. Ancak bu proses için de işletme maliyetlerinin çok yüksek olabileceği gerçeği unutulmamalıdır.

Membranlar ise basitliği, büyük yüzey alanları ve küçük hacimleri ile biyogazdan siloksan gideriminde gelecek vaat eden prosesler arasında gösterilmektedir. Membran ayırma işleminin temel avantajları düşük enerji gereksinimi ve yüksek metan saflığıdır. Membran ayırma işlemi yüksek siloksan/metan seçiciliği gösteren bir teknolojidir. En iyi siloksan/metan seçiciliği en az metan kaybı ve enerji gereksinimi ile mümkün olmalıdır. Bu nedenle, bu proseste geçirgenlik ve seçicilik, işletme ve yatırım maliyetlerini etkileyen en önemli parametreler arasındadır ve diğer teknolojiler ile karşılaştırıldığında membran prosesler nispeten daha maliyetli olarak gösterilmektedir (Shen vd., 2018). Ajhar ve Melin (2006) geliştirdikleri polidimetilsiloksan (PDMS) polimerik membran ile çözelti ve difüzyon yoluyla seçici siloksan geçirgenliğini % 80'e kadar sağlayabilmişlerdir. Biyogaz saflaştırmada uygulanan membran ayırma yöntemine ait bir örnek Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Biyolojik prosesler, biyogazdan H₂S uzaklaştırılmasında da kullanılan ekonomik ve çevre dostu uygulamalar olarak gösterilmektedir. Bu proseste aerobik veya anaerobik koşullarda spesifik mikroorganizma yetiştirilmesi ile siloksan giderimi sağlanabilmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda elde edilen verimler ile henüz istenilen değerlere ulaşamamıştır. Damlatmalı filtrelerin uygulamasında siloksan giderimi %50-70 seviyelerine ancak gelebilmektedir (Soreanu vd., 2011).



Şekil 4.1 Kimyasal absorpsiyon ile biyogaz saflaştırma örneği (Awe vd., 2017)



Şekil 4.2 Biyogaz saflaştırmada membran ile ayırma örneği (URL-1, 2020).

Siloksan gideriminde maliyet göz önünde bulundurulduğunda maliyetin proses kapasite-

si, uygulanan teknoloji, gazın kompozisyonu ve gazın içindeki siloksan konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu vurgulanmıştır (Yang vd., 2013). Ruiling vd. (2017) Avrupa’da birkaç tesiste hem atıksu biyogazında hem de deponi biyogazında kullanılan siloksan giderim teknolojilerine göre maliyet araştırmaları yapmışlardır. Çalışma sonuçları inşaat, ilk yatırım maliyetleri ve işletme maliyetleri göz önünde bulundurularak toplam maliyet olarak sunulmuştur (Tablo 4.1). En yüksek toplam maliyet yoğunlaştırma/adsorpsiyon prosesinde gözlenmiştir. Reçine adsorpsiyonunda maliyet değerleri incelendiğinde her iki biyogaz kompozisyonunda farklı maliyet sonuçlarının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. En düşük maliyet ise reçine adsorpsiyon prosesinin uygulandığı deponi biyogazında görülmüştür.

Tablo 4.2 Siloksan giderim maliyeti (Ruiling vd., 2017).

Uygulanan teknoloji	Biogaz kompozisyonu	Toplam maliyet (Euro/m ³)
Aktif karbon adsorpsiyonu	ATT biyogazı	0,50
Grafit filtre	Deponi biyogazı	0,35
Reçine adsorpsiyonu	ATT biyogazı	0,70
Reçine adsorpsiyonu	Deponi biyogazı	0,10
Yoğuşurma adsorpsiyon	ATT biyogazı	2,50
Soğutma /adsorpsiyon	Deponi biyogazı	0,50

5. Sonuçlar ve Tartışmalar

Siloksan giderim çalışmalarında, katı adsorbanlar ile (aktif karbon, moleküler elek, silika jel vb.) yapılan çalışmalarda %90-95 oranlarında siloksan giderim verimleri elde edilmiş olup işletme maliyetleri orta seviyelerde gösterilmiştir. Katı adsorbanlar ile adsorpsiyonun avantajları; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek oranda rejenerasyonun sağlanabilmesi (termal işlemler ve solventler ile), paralel olarak birden fazla kolon aracılığıyla giderim performansının artırılabilirliği, biyogazla kurutma için kullanılabilir olması (aktif karbon hariç), sistemin basitliği ve düşük-orta maliyetle kullanılabilir olması olarak ifade edilmiştir. Öte yandan bu katı adsorbanlar, rejenerasyon işlemi ile adsorpsiyon materyalinin kaybı, işletmede en az iki ünite gerekliliği (ikincisi rejenerasyon aşamasında iken bir tane kullanılır), sistemin basınç düşmesinden etkilenmesi ve nemli gazlar için uygun olmama (aktif karbon) hususları

dezavantajlı hususlar olarak belirtilmiştir.

Siloksan arıtma işleminde, sıvı absorpsiyonu ile %97-99 arasında siloksan giderim verimleri elde edilebilmektedir. Sıvı absorpsiyonun avantajı temas ettiği bölgenin (ters akım) türüne göre arıtma veriminin artmasıdır. Buna karşın yüksek işletme maliyeti, yüksek solvent toksisitesi, çevresel etkileri, rejenerasyon için gereken yüksek enerji (ısıtma veya damıtma) ve solventlerin yanabilirliği gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Soğutma ve yoğunlaştırma prosesi ile de %95’e kadar siloksan arıtma verimleri elde edilmiştir. Bu prosesin en büyük dezavantajı çok yüksek enerji tüketimine neden olması olarak gösterilirken, basitliği, düşük reaktif maliyeti, toksik olmaması, biyogaz kurutma için kullanılabilirliği ve bertaraf için bir medya olmaması gibi avantajları da vardır.

Bunların dışında asit ile parçalama, katalitik prosesler ve biyolojik giderim prosesleri de siloksan gideriminde geliştirilebilir ve tercih edilebilir prosesler arasında gösterilmektedir. Günümüzde siloksan gideriminde en fazla tercih edilen yöntem ise rejenere edilebilir aktif karbon ile adsorpsiyonu olarak görülmektedir.

Gelecekteki çalışmaların;

- (i) rejeneryonda adsorbanların özellikleri ve siloksanları seçiciliklerinin artırılması,
- (ii) biyolojik proseslerin siloksan gideriminde uygulanabilirliğinin etkinleştirilmesi,
- (iii) membran prosesler ve katalizörler gibi gelecek vaad eden uygulamaların geliştirilmesi,

(iv) siloksanlar gibi istenmeyen safsızlıkların gideriminde en az CH₄ kaybının sağlanması üzerine odaklanması beklenmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1002 – Hızlı Destek Programı tarafından 119R011 nolu proje ve Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2018FEBE053 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Accettola F., Guebitz GM., Schoeftner R. (2008). Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10, 211–218.
- Ajhar M., Bannwarth S., Stollenwerk KH., Spalding G., Yüce S., Wessling M., Melin T. (2012). Siloxane removal using silicone-rubber membranes, *Separation and Purification Technology*, 89, 234-244.
- Ajhar M., Travesset S., Yüce S., Melin T. (2010). Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview, *Bioresource Technology*, 101, 2913-2923.
- Ajhar M., Melin T. (2006). Siloxane removal with gas permeation membranes, *Desalination*, 200, 234–235.
- Alvarez-Florez J., Egusquiza E. (2015). Analysis of damage caused by siloxanes in stationary reciprocating internal combustion engines operating with landfill gas, *Engineering Failure Analysis*, 50, 29-38.
- Appels L., Baeyens J., Dewil R. (2008). Siloxane removal from biosolids by peroxidation, *Energy Conversion and Management*, 49, 2859–2864.
- Arnold, M., Kajolinna, T. (2010). Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas, *Waste Management*, 30, 1011-1017.
- Awe OW., Zhao Y., Nzihou, A., Minh, DP., Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies, *Waste and Biomass Valorization*, 8, 267-283.
- Aydın Kızılkaya YM. (2021). Biyogaz akımı içerisindeki siloksan bileşiklerinin giderimi. *Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi*, 130 sayfa.
- Aydın Kızılkaya YM., Uyak V. (2021). Adsorptive purification of volatile methyl siloxanes in a digester biogas stream. *J Chem Technol Biotechnol*, DOI:10.1002/jctb.6860.
- Bletsou AA., Asimakopoulos AG., Stasinakis AS., Thomaidis NS., Kannan K. (2013). Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece, *Environmental Science & Technology*, 47, 1824–1832.
- Cabrera-Codony A., Montes-Morán MA., Sánchez-Polo M., Martín MA. (2014). Biogas upgrading: optimal activated carbon properties for siloxane removal, *Environmental Science & Technology*, 48, 7187–7195.
- Chen XY., Vinh-Thang H., Ramirez AA., Rodrigue D., Kaliaguine S., (2015). Membrane gas separation technologies for biogas upgrading, *Royal Society of Chemistry*, 5, 24399-24448.
- Dewil R., Appels, L., Baeyens, J. (2006). Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion Management*, 47, 1711–1722.
- Ersan G., Kaya Y., Apul OG., Karanfil T. (2016). Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions, *Science of the Total Environment*, 55, 811-817.
- Finocchio E., Montanari T., Garuti G., Pistarino C., Federici F., Cugino M., Busca G. (2009). Purification of biogases from siloxanes by adsorption: On the regenerability of activated carbon sorbents, *Energy Fuels*, 23, 4156–4159.
- Gong H., Chen Z., Fan Y., Zhang M., Wu W. (2015). Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption, *Renewable Energy*, 83, 144-150.
- Hagmann, Hesse E., Hentschel P. (2001). Purification of biogas removal of volatile silicones, *Eight international waste management and landfill symposium*, CISA, 641–644, Sardinia.
- Hayes HC., Saeed S., Graening GJ., Kao S. (2002). A Summary of Available Analytical Methods for The Determination of Siloxanes in Biogas, *Technical notes*, Air Toxics Ltd.
- Huertas JI., Giraldo N., Izquierdo S. (2011). Removal of H₂S and CO₂ from Biogas by Amine Absorption, *Editör: Markos J., Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, 133–135.
- Huppmann R., Lohoff HW., Schröder HF. (1996). Cyclic siloxanes in the biological wastewater treatment process-determination, quantification and possibilities of elimination, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, 66-71.
- Jafari T., Jiang T., Zhong W., Khakpasha N., Delljoo B., Aindow M., Singh P., Suib SL. (2016). Modified mesoporous silica for efficient siloxane capture, *Langmuir*, 32, 2369–2377.

- Jiang T., Poyraz AS., Iyer A., Zhang Y., Luo Z., Zhong W. (2015). Synthesis of mesoporous iron oxides by an inverse micelle method and their application in the degradation of orange II under visible light at neutral pH, *The Journal of Physical Chemistry*, 119, 10454–10468.
- Jiang T., Zhong W., Jafari T., Du S., He J., Fu YJ., Singh P., Suib SL. (2016). Siloxane D4 adsorption by mesoporous aluminosilicates, *Chemical Engineering Journal*, 289, 356–364.
- Kochetkov A., Smith JS., Ravikrishna R., Valsaraj KT., Thibodeaux L. (2001). Air-water partition constants for volatile methyl siloxanes, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2184–2188.
- Kuhn JN., Elwell AC., Elsaed NH., Joseph B. (2017). Requirements, techniques, and costs for contaminants removal from landfill gas, *Waste Management*, 63, 246–256.
- Latimer LH., Kamens RM., Chandra G. (1998). The atmospheric partitioning of decamethylcyclopentasiloxanes (D5) and 1-hydroxynonamethylcyclopentasiloxane (D4TOH) on different types of atmospheric particles, *Chemosphere*, 36, 2401–2414.
- Lowry TH., Richardson KS. (1987). Mechanism and Theory in Organic Chemistry, *Harper and Row Publishers*, New York,.
- Marine S., Pedrouzo M., Marce RM., Fonseca I., Borrull F. (2012). Comparison between sampling and analytical methods in characterization of pollutants in biogas, *Talanta*, 100, 145–152.
- Matsui M., Imamura S. (2010) Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge, *Bioresource Technology*, 101, S29–S32.
- Mojsiewicz-Piekowska K., Krenczkowska D. (2018). Evolution of consciousness of exposure to siloxanes - Review of publications, *Chemosphere*, 191, 204–217.
- Montanaria T., Finocchia E., Bozzano I., Garutib G., Giordanob A., Pistarinoc C., Busca G. (2010). Purification of landfill biogases from siloxanes by adsorption: A study of silica and 13X zeolite adsorbents on hexamethylcyclotrisiloxane separation, *Chemical Engineering Journal*, 165, 859–863.
- Nam S., Namkoong W., Kang JH., Park J., Lee N. (2013). Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test, *Waste Management*, 33, 2091–2098.
- Oshita K., Ishihara Y., Takaoka M., Takeda N., Matsumoto T., Morisawa S., Kitayama A. (2010). Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas, *Water Science and Technology*, 61, 2003–2012.
- Östürk Ö., Sevimoğlu O. (2017). Çöp gazından gelen siloksanların enerji üretimindeki sınırlamaları ve gazdan uzaklaştırma metotları, *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7, 42–53.
- Piechota G., Haggmann M., Buczkowski, R. (2012). Removal and determination of trimethylsilanol from the landfill gas, *Bioresource Technology*, 103, 16–20.
- Rasi S., Läntelä J., Rintala J. (2011). Trace compounds affecting biogas energy utilisation—A review, *Energ Convers Management*, 52, 3369–3375.
- Ricaure-Ortega D., Subrenat A. (2009). Siloxane treatment by adsorption into porous materials, *Environmental Technology*, 30, 1073–1083.
- Ruiling G., Shikun C., Zifu L. (2017). Research progress of siloxane removal from biogas, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 10, 30–39.
- Schweigkofler M. ve Niessner, R. (2001). Removal of siloxanes in biogases, *Journal of Hazardous Materials B*, 83, 183–196.
- Schweigkofler M., Niessner R. (1999). Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis, *Environmental Science and Technology*, 33 (20), 3680–3685.
- Shen M., Zhang Y., Hu D., Fan J., Zeng G. (2018). A review on removal of siloxanes from biogas: with a special focus on volatile methylsiloxanes, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 30847–30862.
- Sigot L., Ducom G., Benadda B., Labouré C. (2014). Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification, *Fuel*, 135, 205–209.
- Sigot L., Ducom G., Benadda B., Labouré C. (2016). Comparison of adsorbents for H₂S and D4 removal for biogas conversion in a solid oxide fuel cell, *Environmental Technology*, 37, 86–95.
- Soreanu G., Beland M., Falletta P., Edmonson K., Svoboda L., Al-Jamal M., Seto P. (2011). Approaches concerning siloxane removal from biogas – A review, *Canadian Biosystem Engineering*, 53, 8.1 - 8.17.
- Soreanu G., Falletta P., Beland M., Edmonson K., Seto P., (2009). Abiotic and biotic mitigation of volatile methylsiloxanes in anaerobic gas-phase biomatrices, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1235–1240.
- Stoddart J., Zhu M., Staines J., Rothery E., Lewicki R. (1999). Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas, *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, 2, 489–498.
- Tower P. (2003). New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment, *Proceeding of the Water Environment Federation*, 440–447.
- Urban W., Lohmann H., Gomez JIS. (2009). Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells, *Journal of Power Sources*, 193:1, 359–366.
- Varaprath S., Frye CL., Hamelink J. (1996). Aqueous solubility of permethylsiloxanes (silicones), *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 1263–1265.
- Whelles E., Pierce J. (2004). Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update, *27th Annual SWANA LFG Symposium*.
- XEBEC Adsorption Inc. (2007). Treatment Solutions for Landfill Gas Fuel Applications. *Teknik Not*.
- Yang SS., Chen Y., Huang Y., Cao ZR. (2013). Source of siloxane in biogas and its removal, *China Water and Wastewater*, 29, 19–21.
- Yu M., Gong H., Chen Z., Zhang M. (2013). Adsorption characteristics of activated carbon for siloxanes, *Environmental Chemical Engineering*, 1, 1182–1187.
- Zhang N. (2009). An evaluation of onsite siloxane monitoring technique and siloxane adsorption isotherm derivatives, *Yüksek Lisans Tezi, Guelph Üniversitesi, Canada*.
- URL-1. <https://www.airliquideadvancedseparations.com/our-membranes/biogas>, (Erişim tarihi: 30 Aralık 2020).