

ÇÖP GAZINDAN GELEN SİLOKSONLARIN ENERJİ ÜRETİMİNDEKİ SINIRLAMALARI VE GAZDAN UZAKLAŞTIRMA METOTLARI

Özge ÖSTÜRK, Orhan SEVİMOĞLU*

Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, 41400, Türkiye
Geliş tarihi: 18.10.2017 Kabul tarihi: 17.11.2017

ÖZET

Siloksanlar, oksijen ve silisyum atomlarından oluşan ve alternatif olarak silisyumun yan zincirlerine hidrokarbon gruplarının bağlandığı bileşiklerdir. Siloksanların özellikle arıtma çamurlarında ve katı atık depolama alanlarında oluşan biyogazda bulunduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, enerji üretimi esnasında çöp gazında bulunan siloksanların oksitlenmesi sonucu oluşan depozitlerin motorun yanma odasının çeperlerinde birikmesi değerlendirilmiştir. Siloksanların oksitlenmesi sonucu gaz motorunun parçalarında oluşan depozit, gaz motorunun işletme maliyetini arttırmaktadır. Bununla birlikte depozit oluşumundan kaynaklı olarak motor parçalarının temizlenmesi ve erken bakımdan dolayı enerji üretiminde kayıplara neden olması söz konusudur. Ayrıca çöp gazında bulunan siloksanların gazdan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan metotlar incelenmiştir. Bu kapsamda, adsorpsiyon yönteminin kullanılan en yaygın metot olduğu görülmüştür. Ancak, adsorpsiyon ve soğutarak uzaklaştırma metotlarının da kullanıldığı yöntemler vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çöp gaz, siloksan, birikinti oluşumu, enerji üretimi, uzaklaştırma

LIMITATIONS OF SILOXANES FROM LANDFILL GAS ON ENERGY PRODUCTION AND REMOVAL METHODS FROM GAS

ABSTRACT

Siloxanes are compounds composed of oxygen and silicon atoms, and bonded to hydrocarbon side chains of silicon. It has been found that siloxanes are found in environments such as biogas from sewage sludge, solid waste storage areas. In this study, accumulation of deposits formed on the wall of the combustion chamber of the gas engine as a result of oxidization of siloxanes in landfill gas during the energy production that was evaluated. The oxidation of siloxanes increases the operating cost of the gas engines by forming deposits on engine parts. However, the deposits cause the loss of energy production due to cleaning of engine parts and early maintenance. In addition, removal methods of siloxanes in landfill gas were investigated. It has been understood that the most common method used in this context is the adsorption. However, it is emphasized that the other methods such as absorption and condensation.

Keywords: Landfill gas, siloxane, deposit formation, energy production, removal

1. Giriş

Son yıllarda, fosil yakıt kaynaklarına ilaveten alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmıştır. Bundan dolayı atıktan enerji üretimi projeleri gün geçtikçe artış göstermektedir. Özellikle, çöp

* e-posta: sevimoğlu@gtu.edu.tr

gazından elektrik enerjisi üretimi son zamanlarda yaygın bir metot olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, çöp gazının enerji üretmek amacıyla yakılması, atmosfere sera gazı salınımının azaltılmasına katkı sağlamaktadır [1]. Bununla birlikte çöp sahaları, gaz çıkarma sistemleri ve enerji üretim sistemleri birçok potansiyel saha ve işletme problemlerine sahiptir. Bu problemler atıktan enerji projelerinde birtakım zorlukları da beraberinde getirmektedir [2]. Enerji üretim tesisleri açısından en önemli problemlerden biri, motor yağı ve çöp gazının yanması esnasında yağdaki elementlerin ve çöp gazındaki organometalik bileşiklerin oksidasyonu sonucu oluşan parçacıkların motorun yanma odası çeperlerinde birikinti oluşturmasıdır [3].

Siloksanlar organik kimyasalların (metil grupları gibi) bağlı olduğu silisyum atomlarından oluşmaktadır [4]. Siloksanlar, yüksek oranda sıkıştırılabilirlik, düşük dereceli yanabilirlik, düşük yüzey gerilimi, su tutmama özelliği, yüksek ısı kararlılık ve bu özelliklerin sıcaklıkla sınırlı etkileşimi gibi sahip oldukları özelliklerinden dolayı kişisel bakım ürünlerinden deterjana, kâğıt endüstrisinden tekstile kadar geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ayrıca siloksanların toksik ve alerjik etkisi oldukça düşük seviyededir ve atmosferde biyolojik olarak parçalandıkları için çevrede kalıcı bir etki yaratmazlar [3]. Ayrıca silikon içeren kaplamaların, aşınmayı ve küf oluşumunu engelleme özelliklerinden dolayı kullanımları gün geçtikçe artmaktadır [5]. Çöp sahalarında siloksanlar, silikoorganik bileşiklerin ayrışması esnasında oluşmaktadır [6].

Yanma odalarında silikat (SiO_2 ya da SiO_3) içeren birikinti oluşumundan dolayı siloksanlar motor aksamalarında hasara neden olmaktadır [7]. Ayrıca oluşan bu silikatlar yanma odasının yüzey sıcaklığını artırarak vuruntu, kontrolsüz yanma ve motorun uzun süre çalışması durumunda piston başlarındaki materyallerin erimesi gibi problemlere yol açmaktadır [8]. Bununla birlikte çöp gazında en yüksek oranda bulunan oktametilsiklotetrasiloksan (D4) yanma odasında yüksek sıcaklık altında formaldehit ve silisit aside dönüşmektedir. Bu bileşikler çok aktif oldukları için piston ve silindir yüzeylerinde motor yağıyla ya da yakma odasının içinde çöp gazından gelen metan ile tepkimeye girmektedir [8].

Daha önce yapılan çalışmalarda, çöp gazında bulunan siloksanların uzaklaştırılarak motor performansı bakımından belirli bir derişim seviyesine indirilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Çöp gazı yüksek miktarda metan içermesine rağmen, içeriğinde bulunan iz bileşenlerin (siloksanlar gibi) oksitlenmesi ve depozit oluşturması motor performansını olumsuz yönde etkilemektedir [9]. Bu kapsamda, siloksanları çöp gazından uzaklaştırmak amacıyla adsorpsiyon, absorpsiyon, soğutma, biyolojik, katalitik ve membran prosesler gibi yöntemlerin kullanıldığı raporlanmıştır [10], [11]. Bu yöntemler arasında yer alan adsorpsiyon metodu, basit ve kullanımı kolay olduğu için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12]. Literatürde en fazla aktif karbon ile adsorpsiyon yapıldığı görülmüştür [13], [14], [15], [16]. Bununla birlikte aktif karbonun adsorpsiyon performansı biyogazın içeriğine ve kullanılan aktif karbonun türüne bağlı olarak değişmektedir. Çöp gazından siloksanların uzaklaştırılması amacıyla kullanılan yöntemler arasında absorpsiyon yöntemi ikinci sırada yer almaktadır. Teoride kimyasal absorpsiyon daha iyi sonuçlar verse de [10], fiziksel absorpsiyonda kullanılan çözücüler gelecek vaat etmektedir [17]. Siloksanları gidermek için yüksek potansiyele sahip diğer teknolojiler ise soğutma ve siloksan seçici membranlar ve katalizörlerdir [11].

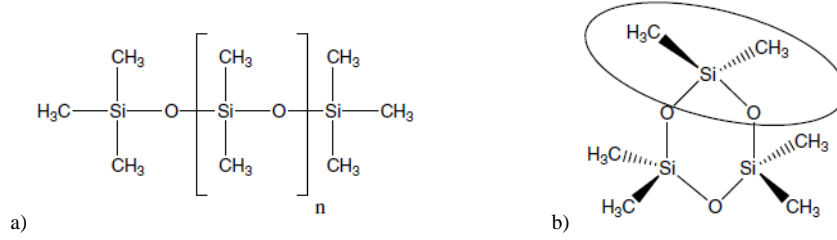
Bu çalışmada, İstanbul Odayeri çöp depolama sahasında kurulu olan, çöp gazından elektrik enerjisi üretimi tesisinde çalışan motorların yanma odasında oluşan birikintilerin sonuçları dikkate alınarak, siloksanların genel özellikleri ile uzaklaştırma teknikleri incelenmiştir.

2. Siloksanların Fiziksel ve Kimyasal Yapısı

2.1. Siloksanların Fiziksel Yapısı

Bir siloksanın yapısı, şekil 1'de görüldüğü üzere doğrusal (L) ya da halkalı (D) olabilmektedir. Doğrusal siloksanların genel formülü $(2n+6)\text{metil}-(n+1)\text{siloksan}$ şeklindedir (Örneğin; $n=1$ için $L=2$).

Halkalı siloksanlarda ise ‘dimetilsiloksan’ birimi (D-birimi) temel alınarak isimlendirme yapılmaktadır (Örneğin; 3 tane D-birimi varsa D3) [3].



Şekil 1. Siloksanların yapısı, a) Doğrusal, b) Halkalı

2.2. Siloksanların Kimyasal Yapısı

Siloksanlar, Si-O-Si bağı içeren ve organosilikon kimyasına ait olan fonksiyonel bir gruptur. İki silisyum atomunun merkezinde yer alan ve silisyum atomlarını birbirinden ayıran oksijen atomları ile meydana gelen siloksanlar (bkz: Şekil 1) dallanmış bileşikler oluşturmaktadır ve bu durum siloksanlara belirli özellikler kazandırmaktadır. Çizelge 1’de en yaygın bulunan siloksanların CAS (Chemical Abstract Service) sayısı ve formülü ile molekül ağırlığı, kaynama noktası, buhar basıncı ve yoğunluğu gibi özellikleri yer almaktadır. Çöp gazındaki siloksanların uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerin etkinliği açısından siloksanların kimyasal özellikleri önem arz etmektedir.

2.3. Analiz Tekniği

Çöp depolama sahalarından gaz örneğinin alınması için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Metal kap ve Tedlar® torbası en yaygın kullanılan gaz numunesi toplama kaplarıdır. Toplanan çöp gazının içerisinde bulunan bileşenlerin gerek miktarı, gerekse niteliği farklı belirleme yöntemleriyle analiz edilmektedir. Bu yöntemler arasında, elektron tutma detektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD), alev iyonlaşma detektörlü gaz kromatografisi (GC-FID), ısıl iletkenlik detektörlü gaz kromatografisi (GC-TCD) ve kütle spektrometrisi detektörlü gaz kromatografisi (GC-MS) yer almaktadır. Bu yöntemlerden biri veya daha fazlası kullanılarak çöp gazının bileşimi analiz edilmektedir. Organik maddelerin ölçülmesi, siloksanlar ile beraber diğer organik madde gruplarını da (Hidrokloroflorohidrokarbon (HCFC), uçucu halojenli hidrokarbonlar (VHH), benzen, tolüen, etil benzen, ksilen (BTEX), florlu maddeler) kapsamaktadır. Bu maddelerin miktarları motor yağının kullanım ömrünü etkilemektedir.

Çizelge 1. Çöp gazından gelen siloksanların özellikleri.

İsim	CAS sayısı	Formül	MA (g/mol)	KN (°C)	P (mmHg)	d (g/cm ³)
Hekzametilsiklotrisiloksan (D ₃)	541-05-9	C ₈ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222,46	134	10	1,02
Oktametilsiklotetrasiloksan(D ₄)	556-67-2	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296,62	175	1,3	0,96
Dekametilsiklopentasiloksan(D ₅)	541-02-6	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370,77	210	0,4	0,96
Dodekametilsikloheksasiloksan(D ₆)	540-97-6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444,92	245	0,02	0,97
Hekzametildisiloksan (L ₂)	107-46-0	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162,38	101	31	0,76
Oktametiltrisiloksan (L ₃)	107-51-7	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236,53	153	3,9	0,82
Dekametiltetrasiloksan (L ₄)	141-62-8	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310,69	194	0,55	0,85
dodekametilpentasiloksan (L ₅)	141-63-9	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384,84	230	0,07	0,88

MA: Molekül ağırlığı, KN: Kaynama noktası, P: Buhar basıncı, d: Yoğunluk

3. Siloksanların Enerji Üretimindeki Sınırlamaları

Çöp gazından elektrik enerjisi üretme yöntemi dünyada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak çöp gazında bulunan kükürt, silisyum ve klor gibi elementlerin oluşturduğu bileşikler, enerji üretiminde birtakım dezavantajlar oluşturmaktadır. Bunların başında, oksitlenen parçacıkların piston başı, motor valfleri, buji ateşleme başları gibi motor parçalarında birikmesi gelmektedir [2], [9], [14]. Bu çalışmada, İstanbul Odayeri çöp depolama sahasında kurulu olan, çöp gazından elektrik enerjisi üretim tesisinde çalışan motorların yanma odasında oluşan birikintilerin, morfolojik yapısı incelenerek literatürde siloksanları çöp gazından uzaklaştırmak amacıyla kullanılan yöntemler araştırılmıştır.

Çöp gazı yakıldığında gazın içerisinde bulunan siloksanlar oksitlenerek silikatlara dönüşürken diğer elementler de oksitlenmektedir. Silikatlar ile diğer oksitlenmiş bileşikler Şekil 2 (a) ve (b)'de görüldüğü üzere, yanma süresince motorun silindir başlarında ve bujilerde birikmektedir. Oluşan bu birikinti neticesinde, motor aksamları zarar görmekte ve giderek işlevini kaybetme, dahası gerekli bakım yapılmaz ise üretim durma noktasına gelmektedir. Bu durumda gaz motorlarının belirlenen süreden önce bakıma alınması söz konusudur. Motorun belirlenen süreden önce bakıma alınması üretim kaybına neden olmakta ve enerji üretim tesisinin işletme maliyetini arttırmaktadır. Sonuç olarak çöp gazından gelen siloksanlar gaz motorunun parçalarında birikerek motor performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Gaz motorlarında biriken depozitin içeriğinde, çöpün kaynağına bağlı olarak değişmesine rağmen, ortalama %21 oranında silisyum olduğu göz önünde bulundurulduğunda siloksan kaynaklı oluşan birikintinin yüksek bir orana sahip olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır [9], [14].



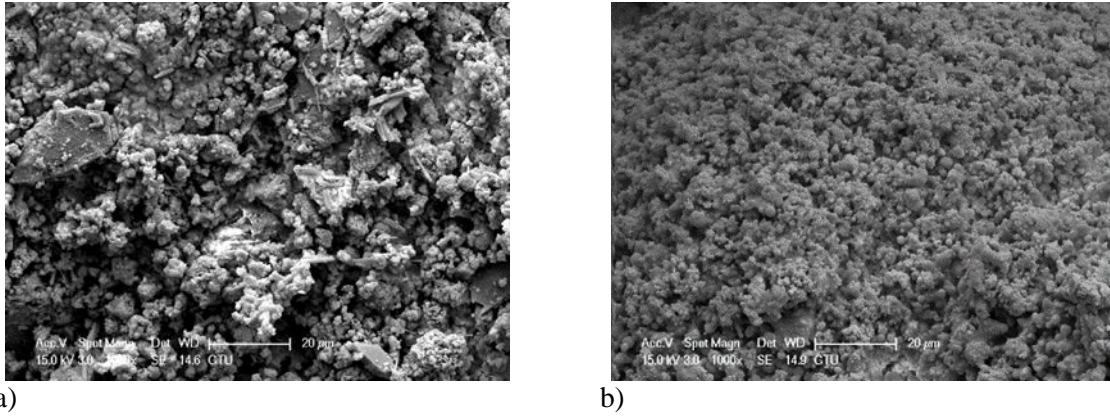
a)



b)

Şekil 2. Motor aksamlarında birikinti oluşumu, (a) Motorun baş kısmı, (b) Bujiler.

Çöp gazının gaz motorlarında yakılması neticesinde motor aksamlarında oluşan birikinti analiz edilmektedir. Bu kapsamda Enerji Dağılımlı İzge ölçümlü (EDS) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gibi metotlar kullanılarak motorun farklı kısımlarında oluşan birikintinin kimyasal bileşimi ile morfolojik özellikleri incelenmektedir [18]. İstanbul Odayeri Çöp Depolama Sahası'nda Kurulu olan biyogazdan enerji üretimi tesisinde çalıştırılan gaz motorlarının silindir başından ve piston başından alınan birikinti örneklerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3 (a) ve (b)'de yer almaktadır. Burada, SEM kullanılarak motor parçalarında oluşan depozitlerin morfolojisi ve mikro ölçekte analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında, motorun piston başından alınan örneğin silindir başından alınan örneğe göre daha homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, elementsel analiz sonuçlarına göre depozitin içerisinde karbon, oksijen, silisyum ve fosfor elementlerinin yanı sıra az miktarda kükürt, kalsiyum ve demir elementlerinin bulunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Motor parçalarından alınan birikinti örneklerinin SEM görüntüsü, a) Silindir başı, b) Piston başı.

4. Siloksanları Çöp Gazından Uzaklaştırma Yöntemleri

Çöp gazında, metan (CH_4) ve karbondioksit (CO_2) ek olarak hidrokarbonlar, siloksanlar, uçucu organik bileşikler ve hidrojen sülfür gibi birçok bileşen yer almaktadır. Bu ek bileşenlerin, gaz motoru ekipmanlarına zarar verdikleri için çöp gazından uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Çöp gazının içerisinde bulunan siloksanların uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler ile bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2’de verilmiştir. Siloksanlar parçacık formunda olmadıkları için filtre edilememektedir. Bundan dolayı siloksanlar adsorpsiyon, adsorpsiyon ve soğutma gibi yöntemler kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Siloksanları tutma özelliğine sahip malzemelerden oluşan yüzeyler kullanılarak, siloksanların biyogazdan uzaklaştırıldığı adsorpsiyon yöntemi bilinen en yaygın yöntem olmasının yanı sıra birtakım dezavantajlara sahiptir. Bunların başında kullanılan adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinin olmaması gelmektedir. Çöp gazındaki siloksanları uzaklaştırmak amacıyla kullanılan mevcut teknolojilerde karşılaşılan sorunlar neticesinde, biyolojik, membran ve katalitik prosesler gibi yeni teknolojiler geliştirilmiştir. Ancak laboratuvar ölçeğinde olan bu yöntemlerin saha ölçeğinde uygulanabilirliğinin olması için daha ileri araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Çizelge 2. Siloksanları çöp gazından uzaklaştırma metotları [4], [17], [19].

Kullanılan metot	Avantajları	Dezavantajları
Aktif karbon ile adsorpsiyon	Aktif karbon ucuz ve çeşitliliği fazla Gaza ön kurutma yapıldığında uzaklaştırma veriminde artış olmaktadır	Endüstriyel uygulamalarda aktif karbonun değiştirilmesinden kaynaklı aksaklık ve ek maliyet oluşmakta Çöp gazı için düşük adsorpsiyon kapasitesi
Silika jel ile adsorpsiyon	Tekrar kullanılabilirlik	Yaygın olarak kullanımı az
Fiziksel adsorpsiyon	Düşük toksik etki ve kolay uygulanabilirlik	Uçucu siloksanların desorpsiyonu mümkün Kimyasal adsorpsiyona göre düşük etkinlik
Kimyasal adsorpsiyon	Kullanılan güçlü asit ve bazlar ile yüksek sıcaklıklarda siloksanların tamamen uzaklaştırılması mümkün	Güvenlik ve korozyon kaygıları İnsan sağlığı ve çevre üzerine olumsuz etki Düşük sıcaklıklarda uzaklaştırma etkinliği az Kullanılan bazların karbonat oluşturması sonucu ekipmanlarda hasar oluşumu
Biyolojik prosesler	Düşük maliyetli Gazın koku kontrolü ve H_2S 'in uzaklaştırılması için uygun	Sadece düşük derişimdeki UMS'lerin uzaklaştırılmasında etkin

Katalitik prosesler	Biyogazın ön arıtımı için uygun	Daha fazla araştırma gerekli
Membran prosesler	İşletimi kolay ve maliyeti düşük	İşlem esnasında büyük oranda metan kaybı Siloksanların giderimi için daha fazla araştırma gerekli
Soğutma	Biyogazdan hem su hem de siloksanların uzaklaştırılması mümkün	Yüksek enerji tüketiminden dolayı maliyeti fazla Kirliliklerin giderilmesinde yetersiz

4.1. Adsorpsiyon

Çöp gazında bulunan siloksanların gaz motorlarında yakılmadan önce uzaklaştırılması silikat oluşumunu engelleyecektir. Katı adsorban ile yapılan adsorpsiyon, kullanılan en yaygın bertaraf yöntemleri arasındadır. Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak siloksanların uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 3’de verilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere silika jel ve alümina gibi organik katılar ya da polimerik reçineler ilginç sonuçlar verse de, kullanılan en yaygın katı adsorban aktif karbondur [20]. Siloksanların aktif karbon ile adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörler şunlardır: i) farklı aktif karbonların kullanımı, ii) çöp gazında bulunan diğer kirleticiler, iii) bir siloksan çeşidinin diğerine göre derişiminin fazla olması, iv) sıcaklık ve nem oranları [10]. Çizelge 3’de yer alan çalışmalar incelendiğinde, 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 bağlıdır.

Çizelge 3. Literatürde adsorpsiyon metodu kullanılarak siloksanların uzaklaştırılması için gerçekleştirilen çalışmalar

Çalışmanın yapıldığı yer	Siloksan derişimi	Sıcaklık	Adsorban	Bulgular	Referans
Laboratuvar ölçeğinde, Fransa	D4=30 ppmv	Oda sıcaklığı	Aktif karbon, silika jel ve zeolit	D4’ün uzaklaştırılmasında silika jel daha etkin	[23]
Laboratuvar ölçeğinde, Fransa	D4=400 ppmv	27°C 45°C	Aktif karbon, silika jel ve zeolit	D4’ün uzaklaştırılması için kullanılan adsorbanlar arasında silika jel en etkin Sıcaklığın 27°C’den 45°C’a artırılması neticesinde silika jelin adsorpsiyon kapasitesinde %15 oranında azalma %70 oranında nemli olan gazın adsorpsiyon kapasitesinde kuru gaza kıyasla %90 oranında azalma	[22]
Laboratuvar ölçeğinde, İspanya	1000 ppm	-	On iki farklı aktif karbon	D4’ün adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde aktif karbonun dokusuna ait özelliklere bağlı	[15]
Tesis ölçeğinde, Türkiye	9,5 mg/m ³	Standart sıcaklık	Aktif karbon	Aktif karbon ile muamele sonrası silikon miktarında önemli ölçüde azalma, sülfür miktarında 2,5 kat artış	[14]
Laboratuvar ölçeğinde, Kore	L2=5,71 mg/L D4=7,14 mg/L D5=7,15 mg/L	30°C	Üç farklı aktif karbon, Silika jel ve Alümina	Karbon tabanlı adsorbanlar L2’nin uzaklaştırılmasında, karbon tabanlı olmayan adsorbanlar D4 ve D5’in uzaklaştırılmasında daha etkin	[13]

Mikro gözeneklere sahip karbon tabanlı 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 uygundur [13]. Ayrıca adsorban olarak silika jelin kullanılması önemli avantajlar sağlamaktadır. Bunlar: i) adsorbanın tekrar kullanılabilir olması, ii) aktif karbona kıyasla siloksanların yükleme kapasitesinde %50 artış sağlamasıdır [17]. Ayrıca silika jelin yüzey kimyasının siloksanlar ile benzerlik göstermesi adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir [21]. Sigot vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada D4'ün uzaklaştırılması için aktif karbon, silika jel ve zeolit kullanılmış ve bu üç adsorban arasında silika jel en etkin sonuçları vermiştir. Ancak silika jel yaygın olarak nem giderici madde olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak gazın nemli olması silika jelin adsorpsiyon kapasitesini %90 oranında azaltmaktadır. Ayrıca sıcaklığın 27°C'den 45°C'ye artırılması neticesinde adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir [22]. Sigot vd. (2016) tarafından yapılan başka bir çalışmada biyogazda bulunan D4'ün uzaklaştırılması için yine aynı adsorban kullanılmıştır. Ancak bununla birlikte, adsorbanın kimyasal ve yapısal özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. D4'ün uzaklaştırılmasında silika jelin daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır [23].

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. Çöp gazında bulunan siloksanlar hidrofobik ve zayıf polar organik bileşikler oldukları için, hidrofobik yüzeyli aktif karbonun kullanılması siloksanların adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Aktif karbonun alkali karakteri genellikle hidrofobiziteyle ilişkilidir. Termal işlem ile karboksil grupların derişimi azaltılırken aktif karbonun alkali özelliği artırılmaktadır. Böylelikle D4'ün adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır [15], [16]. Gerçekleştirilen bir çalışmada, D4 siloksanının uzaklaştırılması için 12 farklı aktif karbon kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında, siloksanların uzaklaştırılması için 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 [24].

Çizelge 4'de, İstanbul Odayeri çöp depolama sahasında kurulan, çöp gazından elektrik enerjisi üretim tesisinde kullanılan çöp gazında tayin edilen siloksan derişimleri verilmiştir. Burada çoğunluğu L2, D4 ve D5'den oluşmak üzere çöp gazındaki toplam siloksan derişimi $9.5 \pm 0.4 \text{ mg/m}^3$ olarak tayin edilmiştir. Çöp gazı, aktif karbon sistemi ile arıtıldıktan sonra siloksanların derişimleri önemli ölçüde azalmıştır. Ancak bununla birlikte, gazdaki iyileştirme esnasında aktif karbonun tutulan kükürdü salmasından dolayı, birikintinin içindeki kükürt miktarının arttığı gözlemlenmiştir [14]. Sonuç olarak aktif karbon ile uzaklaştırma laboratuvar ölçeğinde iyi sonuçlar verse de, saha uygulamalarında ilave bazı sorunlar yaratmaktadır. Bu sorunların başında, maliyet, işçilik ve motorlarda oluşan ilave bakım masrafları gelmektedir. Bütün bu nedenlerden dolayı aktif karbonlu arıtma sistemi kullanımından vazgeçilmesine karar verilmiştir

Çizelge 4. Aktif karbon muamelesinden önce ve sonra çöp gazındaki siloksan derişimi [14].

Bileşik	Çöp gazının derişimi ^a (mg/m ³)	
	Aktif karbon muamelesinden önce	Aktif karbon muamelesinden sonra
L2	1,6 ± 0,1	<0,5
L3	<0,5	<0,5
L4	<0,5	<0,5
D3	<0,1	<1,0
D4	5,0 ± 0,2	<0,5
D5	2,9 ± 0,1	<0,5
D6	<1,0	<1,0
Toplam siloksan	9,5 ± 0,4	0,5 ± 0,5

a: Standart sıcaklık ve basınç altında

Atıktan enerji projelerinde karşılaşılan problemler ve gazda bulunan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan adsorpsiyon yöntemi ile ilgili çalışmaların derlendiği Kuhn vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada adsorbanın geri dönüştürülebilirliğini sağlamak için moleküler tasarımın oldukça ilgi çekici olduğu vurgulanmıştır. Bununla birlikte daha temiz gaz elde etmek için kullanılan metotların, beraberinde yüksek işletme maliyeti getirdiği belirtilmiştir. Bundan dolayı gazı saflaştırmak ve dönüştürmek için tümlşik ve çok fonksiyonlu yöntemlerin gerekli olduğu vurgulanmıştır. Sonuç olarak atıktan enerji projeleriyle ilgili gelecek yıllarda olası yenilikler arasında; kompozit adsorbanların yenilenme yeteneğine sahip olması, proses izleme ve kontrolünün geliştirilmesi, yan ürünlerin sentezi ve tekno-ekonomik analiz ile uygulanabilirliğin doğrulanması yer almaktadır [25].

4.2. Absorpsiyon

Absorpsiyon yöntemi, çöp gazından kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan yöntemlerin arasında yer almaktadır. Fiziksel ve kimyasal absorpsiyon olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. Absorpsiyon prosesi kullanılarak siloksanların uzaklaştırılması için gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 5’de verilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere siloksanların absorpsiyonu için çeşitli sıvılar (yağlar, asitler ve su) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte siloksanların uzaklaştırılması için kullanılan organik çözücüler arasında yer alan Selexol™ gelecek vaat eden bir absorbandır. [17]. Uçucu metil siloksanların su ile absorbe edilmesi başarılı olmasa da trimetilsilanol içeren ve suda çözünen kirlilikler bu yolla uzaklaştırılabilir. Dolayısıyla suyla yapılan absorpsiyon siloksanların biyogazdan uzaklaştırılmasından ziyade yaygın olarak adsorpsiyonun etkinliğini artırmak amacıyla ön basamak olarak kullanılmaktadır. Kimyasal absorpsiyonda kullanılan asit ve bazlar ise siloksanların giderilmesinde en etkin absorbanlardır. Ancak çevre ve insan sağlığı açısından güvenli bir yöntem olmaması ve korozyona sebebiyet vermesi nedeniyle işletme maliyetini artırmaktadır [7].

Halkalı ve doğrusal siloksanlar kimyasal ve biyokimyasal bozunmaya karşı dayanıklı bileşiklerdir. Ancak kullanılan güçlü asit ve bazlar Si-O bağlarının kırılmasını kolaylaştırmaktadır [26]. Biyogazdaki CO₂ içeriğinin yüksek olması bazik absorbanların kullanımını kısıtlamaktadır. Çünkü bazların CO₂ ile tepkimeye girerek oluşturdukları karbonatlar absorpsiyon birimlerinde birikerek birtakım problemlere neden olmaktadır [4]. Bundan dolayı siloksanların uzaklaştırılmasında sülfürik asit, fosforik asit, nitrik asit gibi asidik çözeltiler kullanılmaktadır.

Kimyasal absorpsiyon yöntemiyle, çöp gazında bulunan L2 ve D5 siloksanları 60°C’de %95 oranında gazdan uzaklaştırılmıştır. Sıcaklık 20°C’nin altındayken uzaklaştırma veriminin önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Kimyasal absorpsiyonda kullanılan asitlerin uzaklaştırma verimi yüksek olsa da, bu asitler insan sağlığı ve çevre üzerine potansiyel risk oluşturdukları için dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır [19].

Siloksanların fiziksel absorpsiyonu, yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücüler, su ve mineral yağlar kullanılarak yapılmaktadır [27], [28]. L2 ve D4 siloksanlarının absorpsiyonu için en iyi absorbanın, motor yağı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca uçucu metil siloksanların absorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması işleminde, yüksek sıcaklıkların uygun olmadığı rapor edilmiştir. Bununla birlikte absorpsiyon etkinliğinin, absorbanın özelliğine ve gazda bulunan siloksan derişimine bağlı olarak değiştiği gibi, kalma süresi ve sıcaklık gibi işletme koşullarına bağlı olarak da değiştiği vurgulanmıştır [28]. Fiziksel absorpsiyon yönteminin başlıca dezavantajı, siloksanların tamamen uzaklaştırılmasının zor olmasıdır. Çünkü uçucu siloksanlar, yüksek gaz akış hızlarında çözücüden büyük oranda ayrılmaktadır. Eğer siloksanlar kimyasal olarak absorplanırsa, bu problemin ortadan kalkacağı düşünülmektedir [19].

Çöp gazında bulunan siloksanların absorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması kapsamında kullanılan bir diğer teknoloji ise su yıkamalı kuledir. Finlandiya’da bulunan pilot tesiste yapılan çalışmaya göre su yıkamalı kule kullanılarak çöp gazında fazla miktarda bulunan D5 halkalı siloksanı ve trimetilsiloksanlar (TMS) sırasıyla %76,6 ve %90,8 oranında uzaklaştırılmıştır. Bununla birlikte başlangıç derişimine kıyasla L2 ve L3 siloksanlarının derişimleri sırasıyla %67 ve %108 oranında

artmıştır. Bu iki durum göz önünde bulundurulduğunda çöp gazındaki siloksanların toplamda %16,6 oranında uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Aynı çalışmada sisteme ticari bir gaz kurutma sistemi eklenerek çöp gazından kirliliklerin uzaklaştırılması üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak gaz kurutma sisteminin kullanımıyla çöp gazında bulunan siloksanların %99,1 oranında giderildiği gözlemlenmiştir [29].

Absorpsiyon yönteminin birçok açıdan daha detaylı açıklanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Yani gaz ile çözücünün temas süresi, gazdaki siloksanların difüzyon katsayısı, gazın boyutu, siloksanların absorpsiyon sıvısındaki çözünürlüğü gibi kinetik faktörlerin araştırılması gerekmektedir [30]. Ayrıca absorpsiyon, etkinliği yüksek bir yöntem olmasına rağmen saha çalışmalarında dikkatli bir şekilde uygulanmalıdır.

Çizelge 5. Literatürde absorpsiyon yöntemi kullanılarak siloksanların uzaklaştırılması için gerçekleştirilen çalışmalar

Çalışmanın yapıldığı yer	Siloksan derişimi	Sıcaklık	Absorban	Bulgular	Referans
Laboratuvar ölçüğünde, Almanya	L2: 1,1-4,4 g/m ³ D5: 1,0-4,3 g/m ³	20°C 60°C	H ₂ SO ₄ (%95-97), HNO ₃ (%65), H ₃ PO ₄ (%85)	Yüksek sıcaklıklarda gazda bulunan siloksanların %95 oranında giderimi	[26]
Laboratuvar ölçüğünde, Fransa	500 mg/m ³	Oda sıcaklığı	Silikon yağı, Seriola, Polialfaolefin	Siloksanları uzaklaştırma etkinliği bakımından en iyi absorban silikon yağı	[19]
Laboratuvar ölçüğünde, Fransa	L2: 800-4800 mg/m ³ D4: 800 mg/m ³	25°C 50°C 90°C	Motor yağı, kesme yağı, su-kesme yağı karışımı	L2 ve D4 için absorpsiyon kapasitesi en iyi olan absorban motor yağı Absorpsiyon prosesi absorbanın doğasına ve kalma süresi, sıcaklık gibi işletme koşullarına bağlı VMS'lerin absorpsiyonu için yüksek sıcaklıklar uygun değil	[28]
Pilot tesis, Finlandiya	3,31 mg/m ³	-	Su	%16,6 oranında toplam siloksan giderimi Gaz kurutma sisteminin kullanımıyla %99,1 oranında siloksan giderimi	[29]

4.3. Soğutma

Biyogazda bulunan eser miktardaki uçucu bileşenlerin uzaklaştırması için hem kuru hem de yağ temas teknikleri kullanılmaktadır. Genellikle gaz ön muamele işlemlerinde ilk aşama, bir yoğunlaştırucu vasıtasıyla gazda bulunan su buharı ile diğer yoğunlaşmış sıvıların azaltılması veya tamamen yok edilmesidir.

Bu işlemin etkin bir şekilde yapılabilmesi için gaz sıcaklığının yaklaşık olarak -40°C olması gerekmektedir. Çünkü düşük sıcaklıklar uçucu metil siloksanların (UMS) uzaklaştırılması için uygun değildir. Daha uçucu siloksanların yoğunlaştırılması daha zordur. Dolayısıyla L2, D3 ve L3 gibi uçuculuğu yüksek olan siloksanların (bkz. Çizelge 1) biyogazdaki başlangıç derişimlerinin, soğutma yöntemiyle daha düşük değerlere düşürülmesi güçtür. D5, L4 ve D4 gibi siloksanların derişimlerini

kabul edilebilir seviyelere düşürmek içinse, sıcaklığın sıfırın altında 55°C-70°C aralığında olması gerekmektedir [10]. Bununla birlikte, daha yüksek uzaklaştırma verimine ulaşmak için yoğunlaştırma işlemi daha yüksek basınçlarda yapılmalıdır.

Çöp gazından UMS'lerin soğutma yoluyla uzaklaştırılması için gazın yoğunlaştırılması ve ardından soğuk gazın gaz motorlarında yakılmadan önce belli bir sıcaklık değerine ısıtılması işlemleri işletme açısından ek yatırım ve maliyet gerektirmektedir. Diğer saflaştırma teknolojilerine göre yüksek yatırım ve işletme maliyeti olmasından dolayı soğutma işleminin sadece yüksek akış hızlarında ve yüksek siloksan yüklerinde ekonomik olarak uygun olacağı kabul edilmektedir [7]. Sonuç olarak, hem kirlilikleri uzaklaştırma performansı yeterli olmadığı için, hem de pahalı bir işlem olduğu için soğutmayla kirliliklerin uzaklaştırılması tercih edilmemektedir.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, çöp gazından gelen siloksanların enerji üretimindeki sınırlamaları ile gazdan uzaklaştırma yöntemleri incelenmiştir. Bu kapsamda, gazın içerisinde bulunan organometalik ve siloksanların motor aksamlarında oluşturduğu birikintinin, motor sistemini etkilediği ve enerji üretimindeki başlıca problemler arasında olduğu anlaşılmıştır. Literatür incelendiğinde meydana gelen bu birikintinin önemli bir kısmının siloksanlardan kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte oluşan birikintiden dolayı, motorun bakım periyodunun kısalacağı ve dolayısıyla işletme maliyetinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca motor aksamlarının zarar görmesiyle beraber, motorun istenilen performansta çalışmadığı vurgulanmıştır.

Gaz toplama kuyularından çıkarılan gazın bileşenlerinin derişimleri farklı olduğundan dolayı gaz motorun performansı etkilenmektedir. Günümüzde bu problemin bertaraf edilebilmesi amacıyla enerji üretim tesislerinde gaz balonları (depoları) kullanılmaktadır. İstanbul Odayeri çöp depolama sahasında kurulu olan çöp gazından elektrik enerjisi üretimi tesisinde sahadan gelen gazın bileşenlerinin dengelenmesi için çift balonlu gaz deposu kullanılmıştır. Bu sayede gaz toplama kuyularından çıkarılan çöp gazı, metan derişimi ve diğer bileşikler açısından homojen hale getirilmekte ve gaz motorlarında sürekli olarak aynı özelliğe sahip çöp gazı yakılmaktadır.

Atıktan-Enerji projelerinde karşılaşılan motorlarda birikinti probleminin çözülmesi amacıyla çöp gazından gelen siloksanların uzaklaştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Kullanılan en yaygın uzaklaştırma yöntemleri arasında adsorpsiyon, absorpsiyon ve soğutma ağırlıklı olarak yer almaktadır. Bu yöntemlerin yanı sıra biyolojik, membran ve katalitik prosesler gibi istenmeyen maddeleri ayırma teknolojilerinin kullanıldığı az da olsa belirtilmiştir. Ancak laboratuvar ölçeğinde olan bu teknolojilerin saha ölçeğinde uygulanabilirliğinin olması için daha ileri araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu yöntemler incelendiğinde, soğutma ile siloksanların uzaklaştırılmasının hem pahalı olduğu hem de etkin bir yöntem olmadığı gerekçesiyle çok fazla tercih edilmediği anlaşılmıştır. Ayrıca absorpsiyon yöntemi ile siloksanların tamamen uzaklaştırılmasının zor olması nedeniyle siloksanların giderilmesi için önerilen en uygun bertaraf yönteminin katı adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon yöntemi olduğu belirtilmiştir. Bu noktada katı adsorban olarak aktif karbonun kullanıldığı sistemler öne çıkmaktadır. Ancak aktif karbon ile muamelenin laboratuvar ölçeğinde iyi sonuçlar vermesiyle beraber pratikte uygulanmasının bazı sorunlar yarattığı vurgulanmıştır. Bu sorunların başında; i)aktif karbonun kükürt salmasından dolayı birikintideki kükürt miktarının artması, ii) turbo şarj gibi motor parçalarının zarar görmesi, iii) aktif karbonun değiştirilmesi esnasında sistemde aksama ve motorlarda oluşan ilave bakım masrafları, iv) aktif karbon uygulamasından dolayı fazladan maliyet ve işçilik gelmektedir.

Sonuç olarak, çöp gazından gelen siloksanların uzaklaştırılması için yapılması gereken, gazın içeriğinin belirlenmesi ve buna uygun pilot tesis yapılarak kullanılan yöntemin uzaklaştırma verimi, motor performansına olan etkisi ve ekonomisinin araştırılmasıdır. Bu işlemlerden sonra uygun arıtma metotları seçilerek ve tasarlanarak uygulamaya konabilir.

Kaynaklar

- [1] Zamorano M., Perez J.I.P., Paves I.A., Ridao A.R., Study of the energy potential of the biogas produced by an urban wastelandfill in Southern Spain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5), 909-922, 2007.
- [2] Sevimoğlu O., Assessment of limiting factors for potential energy production in waste to energy projects. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(7), 2362-2373, 2015.
- [3] Devil R., Appels L., Baeyens J., Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion and Management*, 47, 1711-1722, 2006.
- [4] Huppmann R., Lohoff H.W., Schröder H.F., Cyclic siloxanes in the biological wastewater treatment process-determination, quantification and possibilities of elimination, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354(1), 66-71, 1996.
- [5] Tansel B., Surita S.C., Differences in volatile methylsiloxane (VMS) profiles in biogas from landfills and anaerobic digesters and energetics of VMS transformations, *Waste Management*, 34(11), 2271-2277, 2007.
- [6] Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F., Gayan P., de Diego L.F, Progress in chemical-looping combustion and reforming Technologies, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 215-282, 2012.
- [7] Urban W., Lohmann H., Gomez J.I.S., Catalytically upgraded landfillgas as a cost-effective alternative for fuelcells, *Journal of Power Sources*, 193(1), 359-366, 2009.
- [8] Florez-Alvarez J., Egusquiza E., Analysis of damage caused by siloxanes in stationary reciprocating internal combustion engines operating with landfill gas, *Engineering Failure analysis*, 50, 29-38, 2015.
- [9] Sevimoğlu O., Tansel B., Effect of persistent trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: A case study, *Waste Management*, 33(1), 74-80, 2013.
- [10] Ajhar M., Travasset S., Yüce S., Melin T., Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview. *Bioresource Technology*, 101, 2913-2923, 2010.
- [11] Rasi S., Lantela J., Rintala J., Trace compounds affecting biogas energy utilization – A review, *Energy Conversion and Management*, 52, 3369-3375, 2011.
- [12] Arnold L., Reduction and monitoring of biogas trace compounds, VTT Technical Research Centre of Finland, 2009.
- [13] Nam S., Namkoong W., Kang J.H., Park J., Lee N., Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test, *Waste Management*, 33(10), 2091-2098, 2013.
- [14] Sevimoğlu O., Tansel B., Composition and source identification of deposits forming in landfill gas (LFG) engines and effect of activated carbon treatment on deposit composition, *Journal of Environmental Management*, 128, 300-305, 2013.
- [15] Cabrera-Codony A., Montes-Moran M.A., Sanchez-Polo M., Martin M.J., Gonzalez-Olmos R., Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal, *Environmental Science and technology*, 48, 7187-7195, 2014.
- [16] Gong H., Chen Z., Fan Y., Zhang M., Wu W., Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption, *Renewable Energy*, 83, 144-150, 2015.
- [17] Wheless E., Pierce J., Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update, SWANA 27th Landfill Gas Conference, San Antonio , North America; 2004.
- [18] Surita S.C., Tansel B., Preliminary investigation to characterize deposits forming during combustion of biogas from anaerobic digesters and landfills, *Renewable Energy*, 80, 674-681, 2015.
- [19] Schweigkofler M., Niessner R., Removal of siloxanes in biogases, *Journal of Hazardous Materials*, 83(3), 183-196, 2001.
- [20] Finocchio E., Montanari T., Garuti G., Pistarino C., Federici F., Cugino M., Busca G., Purification of biogases from siloxanes by adsorption: on the regenerability of activated carbonsorbents, *Energy & Fuels*, 23, 4156-4159, 2009.
- [21] Varaprath S., Stutts D.H., Kozerski G.E., A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels-challenges and artifacts – a review, *Silicon Chem*, 3:79-102, 2006.

- [22] Sigot I., Ducom G., Benadda B., Laboure C., Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification, *Fuel*, 135, 205-209, 2014.
- [23] Sigot I., Ducom G., Benadda B., Laboure C., Comparison of adsorbents for H₂S and D₄ removal for biogas conversion in a solid oxide fuel cell, *Environmental Technology*, 37:1, 86-95, 2016.
- [24] Yu M., Gong H., Chen Z., Zhang M., Adsorption characteristics of activated carbon for siloxanes, *Environmental Chemical Engineering*, 1, 1182-1187, 2013.
- [25] Kuhn J.N., Elwell A.C., Elsaed N.H., Joseph B., Requirments, techniques, and costs for contaminants removal from landfill gas, *Waste Management*, 2017 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.001>).
- [26] Gilbert A.R., Kantor S.W., Transient catalysts for the polymerization of organosiloxanes, *Journal of Polymer Science*, 40(136), 35-58, 1959.
- [27] Ghorbel L., Tatin R., Couvert A., Relevance of an organic solvent for absorption of siloxanes, *Environmental Technology*, 35:3, 372-382, 2014.
- [28] Devia C.R., Subrenat A., absorption of a linear (L₂) and a cyclic (D₄) siloxane using different oils: application to biogas treatment, *Environmental Technology*, 34:23, 3117-3127, 2013.
- [29] Lantela J., Rasi S., Lehtinen J., Rintala J., Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling, *Applied Energy*, 92, 307-314, 2012.
- [30] Piechota G., Iglinski B., Buczkowski R., Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes, *Energy Conversion and Management*, 68, 219-226, 2015.