

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞEKER FABRİKASI ATIK SULARININ CSTR TİPLİ
REAKTÖRDE ARITILMASI İLE ÜRETİLEN BİYOGAZIN
SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Hülya HERDEM**

**Danışman
Prof. Dr. Uğur ŞAHİN**

Doktora Tezi

**Haziran 2024
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞEKER FABRİKASI ATIK SULARININ CSTR TİPLİ
REAKTÖRDE ARITILMASI İLE ÜRETİLEN BİYOGAZIN
SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Hülya HERDEM**

**Danışman
Prof. Dr. Uğur ŞAHİN**

Bu çalışma, TÜBİTAK Teydeb 1501 tarafından 3170663kodlu ve “Firmaiçi Atık Yönetimi ile Şeker Üretim Prosesinden Kaynaklanan Seragazı Emisyonlarının Azaltılması ve Sürdürülebilir Tarıma Katkı Sağlanması” adlı proje ile desteklenmiştir.

**Haziran 2024
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Hülya HERDEM

“Şeker Fabrikası Atık Sularının CSTR Tipli Reaktörde Arıtılması ile Üretilen Biyogazın Saflaştırma Yöntemlerinin Araştırılması” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Hülya HERDEM

Danışman

Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya Bölümü ABD Başkanı

TEŞEKKÜR

Hayatta en hakiki mürşit ilimdir, fendir...

Mustafa Kemal ATATÜRK

Biyogaz, yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir ve benzer fiziksel ve kimyasal özellikleri ile doğal gazın yerini almaya adaydır. günümüzde biyogaz teknolojisi yaygınlaşmaktadır. Biyogaz teknolojisi günümüzde yaygınlaşmaktadır. Bunun nedeni ise, atık ürünlerden enerji üretilerek temiz ve sürdürülebilir bir yaklaşım sağlaması ve fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olmasıdır. Biyogazın arıtılması konusu hem ülkemizde hem de dünyada yenilikçi bir konudur.

Tezin konusunu oluşturan biyogazın suyla yıkanarak arıtılması ve yakıt kazanlarında kullanılması “Firma İçi Atık Yönetimi ve Şeker Üretim Prosesinden Kaynaklanan Sera Gazı Emisyonlarının Azaltılması ve Sürdürülebilir Tarıma Katkı Sağlanması” adlı proje ile 01.04.2018 Tarihinde TÜBİTAK Teydeb 1501 kapsamında desteklenmiştir.

Çalışmalarım sırasında beni sürekli cesaretlendiren, hiçbir aşamada yardımını esirgemeyen, her zaman mütevazı ve yardımsever duruşunu sürdüren çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Uğur ŞAHİN’e,

Doktora konusunda beni cesaretlendiren ve hatta teşvik eden, kendisiyle iki önemli proje gerçekleştirdiğim, bu projelerden birinden makale diğerinden patent çıkarttığımız çok kıymetli hocam Sayın Prof Dr Ahmet Ülgen’e,

Deney sisteminin kurulması ve deneylerin yapılması Kayseri Şeker’de gerçekleştirilmiştir. Bu imkanı bulduğum kurumum Kayseri Şeker’e, çok kıymetli hocam Sayın Halis Deviren’e ve Sayın Gonca Ertuğrul’a,

Hayatımın en değerli varlıkları; başardığım her ne varsa kesin bir etkisi olan, beni sürekli teşvik eden ve motivasyonumu yüksek tutmamı sağlayan, her zaman yanımda ve her zaman destekçim olan hayat arkadaşım, eşim Orhan’a; öğrencilik sürecini birlikte geçirdiğimiz, yeteri kadar annelik yapmaya fırsat bulamayıp, kendime daha çok zaman ayırmam gerektiğinde beni anlayışla karşılayan ve hatta bana destek olan ve makale

yazmamda bana yardım eden oğlum Musa ve kızım Melda'ya sevgileri, sabır ve destekleri için teşekkür ediyorum.

Bu çalışma, Kayseri Şeker Fabrikası ile Erciyes Üniversitesi arasında ortak yürütülen bir projedir. Kayseri Şeker Ar-Ge Merkezi'nde bir araştırma projesi ve Erciyes Üniversitesi'nde ise Doktora programı olarak yürütülmüştür. Aynı zamanda, çalışmamız, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) [hibe numarası 3170663] tarafından finanse edilmiştir.

Hülya HERDEM

Haziran 2024, KAYSERİ

**ŞEKER FABRİKASI ATIK SULARININ CSTR TIPLİ REAKTÖRDE
ARITILMASI İLE ÜRETİLEN BİYOGAZIN SAFLAŞTIRMA
YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Hülya HERDEM

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Haziran 2024
Danışman: Prof Dr Uğur ŞAHİN**

ÖZET

Biyogazın, laboratuvar ölçekli arıtma sisteminde, su scrubbing yöntemi ile, arıtılması çalışılmıştır. 3 grup deneysel çalışma yürütülmüştür. 1. Grup deneysel çalışmada, tasarım ve kurulum ile ilgili sorun giderme ve optimal akış hızlarının tespiti yapılmıştır. Absorpsiyon kolonunda iki tip dolgu maddesi kullanılmış ve 3 bar kolon basıncına çıkılarak biyogaz ölçümleri yapılmıştır. 1. GRUP deneysel çalışmalarımız deney sistemindeki eksiklerin giderildiği hazırlık aşamasını oluşturmuştur. 2. GRUP deneysel çalışmalarda 2 tanesi random 1 tanesi structure tipli olmak üzere 3 tip dolgu maddesi kullanılmıştır. Bunlar biyofix, pall ring ve metal tel sargısı dolgu maddeleridir ve bu dolgu maddeleri ile yüzey etkin alanı ve basıncın biyogaz bileşenleri derişimine etkisinin değişimi incelenmiştir. Gaz ve su akışkanlarının debileri çalışma boyunca sabit tutulmuş, çalışmalar oda sıcaklığında yapılmış, kolon basıncı ise 1-5 bar arasında tutulmuştur. Safsızlıkları oluşturan CO₂ ve H₂S gazlarının metandan ayrılmasında, en iyi performans biyofix ile elde edilmiş, kolon basıncının artırılması ile yüksek metan derişimleri elde edilmiştir. Bu çalışmalrda metan kazanım etkinliği % 28,3 karbondioksit uzaklaştırma etkinliği % 46,0 ve H₂S uzaklaştırma etkinliği % 96,0 olarak hesaplanmıştır. Düşük basınçlarda ve kimyasal kullanmaksızın ılımlı bir gaz arıtma işlemi oldukça zor proseslerdir. Bu tez kapsamında bu zorluğun üstesinden gelmek için çok yüksek yüzey alanlarına sahip yenilikçi dolgu maddeleri ile önerilmektedir. 3. GRUP deneysel çalışmamızda ise, inovatif ve yenilikçi yönü olan, etkin yüzey alanları yüks ek olan biyomedialar kullanılmıştır. Bunlar, biyofix (800 m²/m³), hebei-sinta (1200 m²/m³), pingxiangdır (3500 m²/m³) ve bu dolgu maddelerinin etkisi konvansiyonel dolgu maddesi olan pall ring (217 m²/m³) ile karşılaştırılmıştır. Çalışmalar üç farklı absorpsiyon sıcaklığı (5, 13, 17°C) ve 5 farklı absorpsiyon basıncında (3, 4, 5, 6, 7 bar) 60 deney yapılarak gerçekleştirilmiştir. Beklenildiği gibi,

düşük sıcaklıklarda metan derişimi artmış ve karbondioksit derişimi düşmüştür. Basıncın yükselmesi de aynı etkiyi göstermiştir. En iyi metan kazanım etkinliği ($\%27,7 \pm 0,3$) ve en iyi karbondioksit uzaklaştırma etkinliği ($\%42,1 \pm 0,7$) değerlerine pingxiang dolgu maddesi ile ve 5°C sıcaklık ve 7 bar kolon basıncı olan absorpsiyon koşullarında ulaşılmıştır. Bu koşullar altında H_2S derişimi 78 ppm'den 8 ppm'e düşmüştür. Deneylerimizde gaz yıkama sularının pH'ı 7,5'ten 4,5'e düşmüş ve asidik özellikli su elde edilmiştir. Su ve gaz fazların akış hızlarının oranı 0,02'de sabit tutulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Biyogaz Saflaştırma, Karbon Dioksit, Metan, Dolgu Maddesi, Su Scrubbingi,

**INVESTIGATION OF PURIFICATION METHODS OF BIOGAS GENERATED
BY TREATMENT OF SUGAR FACTORY WASTEWATER IN CSTR TYPE
REACTOR
Hülya HERDEM**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
PhD Thesis, June 2024
Supervisor: Prof. Dr. Uğur ŞAHİN**

ABSTRACT

The purification of biogas by water scrubbing method in a laboratory scale treatment system has been studied. Three groups of experimental studies were carried out. In the 1st group experimental study, troubleshooting of the design and installation and determination of the optimal flow rates were carried out. Two types of packing materials were used in the absorption column and biogas measurements were made by increasing the column pressure of 3 bar. Our 1st GROUP experimental studies constituted the preparatory stage in which the deficiencies in the experimental system were eliminated. In the 2nd GROUP experimental studies, 3 types of packing materials were used, 2 of which were random and 1 of which was structure type. These are biofix, pall ring and metal wire wrap fillers, and the effect of these packings on the surface active area and pressure on the concentration of biogas components has been investigated. The flow rates of gas and water fluids were kept constant throughout the study, the studies were carried out at room temperature, and the column pressure was kept between 1-5 bar. In the separation of CO₂ and H₂S gases, which constitute impurities, from methane, the best performance was obtained with biofix, and high methane concentrations were obtained by increasing the column pressure. In these studies, the methane recovery efficiency was calculated as 28.3%, the carbon dioxide removal efficiency as 46.0% and the H₂S removal efficiency as 96.0%. Moderate gas purification at low pressures and without the use of chemicals is a very difficult process. In this thesis, innovative packing materials with very high surface areas are proposed to overcome this challenge. In our 3rd GROUP experimental study, biomedias with innovative and innovative aspects and high effective surface areas were used. These are biofix (800 m²/m³), hebei-sinta (1200 m²/m³), pingxiang (3500 m²/m³) and the effect of these fillers is compared with the conventional packing material, pall ring (217 m²/m³). The studies were carried out by performing 60 experiments at three different absorption

temperatures (5, 13, 17°C) and 5 different absorption pressures (3, 4, 5, 6, 7 bar). As expected, the methane concentration increased and the carbon dioxide concentration decreased at low temperatures. The increase in pressure also had the same effect. The best methane recovery efficiency ($27.7\pm0.3\%$) and carbon dioxide removal efficiency ($42.1\pm0.7\%$) were achieved with pingxiang filler and absorption conditions at 5°C temperature and 7 bar column pressure. Under these conditions, the H₂S concentration decreased from 78 ppm to 8 ppm. In our experiments, the pH of the gas washing waters decreased from 7.5 to 4.5 and acidic water was obtained. The ratio of the flow rates of the water and gas phases was kept constant at 0.02.

Keywords: Biogaz Purification, Methane, Karbon Diokside, Packing Material, Water Scrubbing

İÇİNDEKİLER

ŞEKER FABRİKASI ATIK SULARININ CSTR TIPLİ REAKTÖRDE ARITILMASI İLE ÜRETİLEN BİYOGAZIN SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Problem Durumu	3
1.2. Araştırmanın Önemi	3
1.3. Tezin Amacı ve Önemi	4
1.4. Tez Çalışmasının Yöntemi	5

2. BÖLÜM

KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Atıksu Arıtımı Tesisi ve Biyogaz Üretimi.....	9
2.1.1. Kayseri Şeker Atıksu Arıtım Tesisi.....	10
2.1.2. Biyogaz Üretim Sistemi/Anaerobik Metan Reaktörü (CSTR).....	12
2.1.3. Biyogaz ve Biyogaz Yakma Ünitesi	13
2.2. Biyogaz Bileşenleri ve Biyogazın Arıtımı	13
2.2.1. Biyogazın Bileşenleri.....	13
2.2.2. Biyogaz Arıtma Yöntemleri.....	15
2.2.2.1. Su ile Yıkama ve Fiziksel Absorpsiyon Teknolojisi.....	18
2.2.2.2. Kimyasal Absorpsiyon Teknolojisi	20

2.2.2.3. Basınç Değişimli Adsorbsiyon Teknolojisi (PSA)	24
2.2.2.4. Aktif Karbon ile Ayırma Teknolojisi	26
2.2.2.5. Kriyojenik Yöntemler ile Ayırma Teknolojisi	26
2.2.2.6. Biyolojik Yöntemlerle Ayırma Teknolojisi	27
2.2.2.7. Membran ile Ayırma Teknolojisi	28
2.2.2.8. Demir ve Bileşikleri Kullanılarak Ayırma Teknolojisi	30
2.2.3. Kurutma.....	31
2.2.3.1. Yoğunlaştırarak Kurutma.....	31
2.2.3.2. Adsorbsiyon Kurutması	31
2.3. Gaz Adsorpsiyonu	32
2.3.1. Gaz Adsorpsiyonunda Çözeltiler.....	33
2.3.1.1. İdeal Olan Sıvı Çözeltiler.....	33
2.3.1.2. İdeal Olmayan Sıvı Çözeltileri	34
2.3.2. Adsorpsiyon Sistemlerinde Termodinamik Denge İlişkileri	34
2.3.3. Gazların Çözünürlüğü.....	35
2.3.4. Çözücü Seçimi.....	37
2.3.5. Adsorpsiyonda Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri.....	37
2.3.5.1. Kademeli Gaz Adsorpsiyonu Kolonları	37
2.3.5.2. Dolgulu Gaz Adsorpsiyonu Kolonları	39
2.3.6. Yapılan Çalışmalar ve Bulgular	48
2.4. Dolgulu Kolon	51
2.5. Dolgu Maddesi.....	52

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deney Sistemi Kurulumu ve Çalıştırılması	54
3.2. Deney Sisteminde Kullanılan Ölçü Kontrol Cihazları.....	57
3.2.1. Akışölçerler	57
3.2.2. Manometreler	58
3.2.3. Gaz Analizörü	58
3.3. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri.....	59
3.3.1. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri (1. Grup)	59
3.3.2. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri (2. Grup)	60

3.3.3. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri (3. Grup)	61
---	----

4. BÖLÜM

DENEY VE BULGULAR

4.1. Deney Sisteminin Çalıştırılması.....	63
4.2. Deneysel Çalışma ve Bulgular (1. Grup)	64
4.2.1. Bulgular (1. Grup)	66
4.2.1.1. Temas Süresinin Biyogaz Arıtımına Etkisi	69
4.2.1.2. Kolon Basıncının Biyogaz Arıtımına Etkisi	71
4.2.1.3. Dolgu Maddesinin Biyogaz Arıtımına Etkisi	72
4.2.2. Deneysel Çalışma ve Bulgular (2. Grup).....	74
4.2.2.1. Biyogaz Arıtımında Metan Kazanım Etkinliği	74
4.2.2.2. CO ₂ Uzaklaştırma Etkinliği.....	81
4.2.2.3. H ₂ S giderme etkinliği.....	84
4.2.3. Deneysel Çalışma ve Bulgular (3. Grup).....	87
4.2.3.1. Absorpsiyon sıcaklığının metan derişimine etkisi	89

5. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuç ve Tartışma (1. Grup)	96
5.2. Sonuç ve Tartışma (2. Grup)	98
5.3. Sonuç ve Tartışma (3. Grup)	100
KAYNAKLAR	109
EKLER.....	120
ÖZGEÇMİŞ	121

KISALTMALAR

%	: Yüzde
AMP	: 2-amino-2-metil-1-propanol
CH₄	: Metan
Cm	: Santimetre
CO₂	: Karbon dioksit
CSTR	: Anaerobik Metan Reaktörü
DEA	: Diethanolamin
DGA	: Diglycolamin
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetikasit
H	: Henry Sabiti
H₂S	: Hidrojen Sülfür
HEDTA	: Hidroksi Etilendiamin Triasetikasit
HFCs	: Hidroflorokarbonlar
ICAFEE	: The International Conference series on Alternative Fuels, Energy and Environment: Future and Challenges
kg	: Kilogram
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
m²	: Metrekare
m³	: Metreküp
MDEA	: Methyldiethanolamin
MEA	: Monoethanolamin
MOFs	: Metal Organik Çatılar
N₂O	: Diazotmonooksit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
N_{Fr}	: Froude
NMP	: N-metil-2- pirlidon
NO_x	: Azot Oksit
N_{RE}	: Reynolds
NTA	: Nitrilo Asetikasit
N_{We}	: Weber
°C	: Derece

PBR	: Fotobiyoreaktör
PEI	: Polieterimit
PFCs	: Perflorokarbonlar
pH	: Potansiyel hidrojen
PI	: Poliimit
ppm	: Parts per million
PSA	: Pressure Swing Adsorption
SF₆	: Kükürtheksaflorür
SMR	: Süper Mini ring
SRB	: Sülfat İndirgeyen Bakteriler
TEA	: Triethanolamin
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
Vb	: Ve benzeri
Vd	: Ve diğerleri

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı gazların 20 °C ve 1 Atm basınçta sudaki çözünürlüğü	19
Tablo 2.2.	CO ₂ 'in sudaki çözünme değerleri.....	50
Tablo 2.3.	Karbondioksitin çözünürlüğü, lb CO ₂ /100 lb H ₂ O	50
Tablo 3.1.	Deney Sisteminde Kullanılan Dolgu Malzemeleri spesifikasyonları.....	60
Tablo 3.2.	Deney sisteminde Kullanılan Dolgu Malzemeleri ve Özellikleri (2. GRUP).....	61
Tablo 3.3.	Kullanılan Dolgu Malzemeleri ve Özellikleri (3. GRUP)	62
Tablo 4.1.	Farklı sıcaklıklarda CO ₂ 'in Sudaki Çözünme Değerleri.....	65
Tablo 4.2.	Gaz-sıvı temas süresinin biyogaz bileşenleri derişimine Etkisi.	70
Tablo 4.3.	1 bar kolon basıncında gaz bileşenleri derişimi ve kalorifik değerler tablosu.	71
Tablo 4.4.	2 bar kolon basıncında gaz bileşenlerin derişimi ve kalorifik değerler tablosu.	72
Tablo 4.5.	3 bar kolon basıncında gaz bileşenleri derişimi ve kalorifik değerler tablosu.	72
Tablo 4.6.	Biyogaz bileşenleri tablosu (Pall Ring ve 3 bar kolon basıncı koşullarında).....	73
Tablo 4.7.	2. GRUP Deneysel çalışmalar sonuç tablosu.	75
Tablo 4.8.	Karbondioksitin Suda çözünürlüğü (m ³ CO ₂ /m ³ H ₂ O) Basınc (barg).	88
Tablo 4.9.	Deneysel çalışma sonuç tablosu (3. GRUP).....	89
Tablo 5.1.	Yüksek CH ₄ zenginleştirme verimliliği için su yıkama performansını gösteren seçilmiş çalışmaların listesi.....	105

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kademeli absorpsiyon kolonu	39
Şekil 2.2.	Dolgulu absorpsiyon kolonu	43
Şekil 2.3.	Doldulu kolonlarda kullanılan dolgu maddeleri örnekleri	45
Şekil 3.1.	Biyogaz Saflaştırma Deney Düzeneği şeması.....	55
Şekil 3.2.	Biyogaz Saflaştırma Deney Düzeneği resmi.....	56
Şekil 3.3.	Gaz debimetresi	62
Şekil 3.4.	Su debimetresi	57
Şekil 3.5.	Kolon basıncı ve biyogaz depolama tankı manometreleri	58
Şekil 3.6.	Gaz analizörü.....	59
Şekil 4.1.	Biyogaz bileşenleri ile net ve brüt kalorifik değerlerin 1 bar kolon basıncında değişimi.....	66
Şekil 4.2.	Biyogaz bileşenleri ile net ve brüt kalorifik değerlerin 1.5 bar kolon basıncında değişimi.....	67
Şekil 4.3.	Biyogaz bileşenleri ile net ve brüt kalorifik değerlerin 2 bar kolon basıncında değişimi.....	68
Şekil 4.4.	Absorpsiyon süresinin biyogaz bileşenlerinin derişimine etkisi.	70
Şekil 4.5.	Biyogaz bileşenlerinin değişimi (Pall Ring ve kolon basıncı 3 bar koşullarında).....	73
Şekil 4.6a.	Kolon basıncının metan derişimine etkisi (biyofix ile).....	77
Şekil 4.6b.	Kolon basıncının metan derişimine etkisi (pall-ring).	82
Şekil 4.6c.	Kolon basıncının metan derişimine etkisi (500 BX).	83
Şekil 4.7a.	Zenginleştirilmiş metan değerleri (Biyofix).....	79
Şekil 4.7b.	Zenginleştirilmiş metan değerleri (Biyofix).....	84
Şekil 4.7c.	Zenginleştirilmiş metan değerleri (500 BX)	85
Şekil 4.8.	Dolgu maddelerinin ve kolon basıncının metan zenginleştirme etkinliğine etkisi.	81
Şekil 4.9a.	Kolon basıncının karbondioksit derişimine etkisi (biyofix).....	82
Şekil 4.9b.	Kolon basıncının karbondioksit derişimine etkisi (Pall ring).....	87
Şekil 4.9c.	Kolon basıncının karbondioksit derişimine etkisi (500 BX).....	88
Şekil 4.10.	Dolgu maddelerinin CO ₂ uzaklaştırma etkinliği (Kolon basıncı: 5 bar).....	84
Şekil 4.11a.	Kolon basıncının H ₂ S derişimine etkisi (Biyofix).....	85

Şekil 4.11b. Kolon basıncının H_2S derişimine etkisi (Pall ring).....	90
Şekil 4.11c. Kolon basıncının H_2S derişimine etkisi (500 BX).....	91
Şekil 4.12. Dolgu maddelerinin 5 bar basınçta H_2S uzaklaştırma etkinliği.	87
Şekil 4.13. Basınç ve dolgu maddesinin metan kazanımına etkisi ($T=5^{\circ}C$).	91
Şekil 4.14. Basınç ve dolgu maddesinin metan kazanımına etkisi ($T=13^{\circ}C$).	91
Şekil 4.15. Basınç ve dolgu maddesinin metan kazanımına etkisi ($T=17^{\circ}C$).	92
Şekil 4.16. Dolgu maddesi yüzey alanının metan kazanımına etkisi ($T=5^{\circ}C$).	93
Şekil 4.17. Basınç ve dolgu maddesinin karbondioksit uzaklaştırmaya etkisi ($T=5^{\circ}C$).	94
Şekil 4.18. Basınç ve dolgu maddesinin karbondioksit uzaklaştırmaya etkisi ($T=5^{\circ}C$).	94
Şekil 4.19. Basınç ve dolgu maddesinin karbondioksit uzaklaştırmaya etkisi ($T=5^{\circ}C$).	95
Şekil 5.1. Basınç ve sıcaklığın metan zenginleştirme (biyogaz arıtım etkinliği) üzerine etkisi.....	102
Şekil 5.2. Sıcaklık ve basınç parametrelerine göre CO_2 ve H_2S bileşenlerinin çözünürlükleri.....	103
Şekil 5.3. CO_2 giderme verimliliğinin a) $5^{\circ}C$, b) $10^{\circ}C$ ve $15^{\circ}C$ için basınçların bir fonksiyonu olarak etkisi.	106

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

Biyogaz, yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir ve günümüzde biyogaz teknolojisi yaygınlaşmaktadır. Öyleki benzer fiziksel ve kimyasal özellikleri ile doğal gazın yerini almaya adaydır (Tantikhajorngosol vd, 2019). Biyogaz teknolojinin yaygınlaşmasının nedenleri ise, atık ürünlerden enerji üretilerek temiz ve sürdürülebilir bir yaklaşım sağlaması ve fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması, dolayısıyla fiyatlarındaki dalgalanmalardır (Roslan, 2019).

Biyogaz, elektrik, ısı ve yakıt gibi enerji üretim kaynağı olmasının yanı sıra, aynı zamanda ekonomik, çevreci ve iklimi koruma gibi önemli faydaları da barındırmaktadır (Scarlet vd., 2018). Ayrıca, biyogaz üretimi evsel, tarımsal ve hayvansal kökenli organik atıkların anaerobik olarak parçalanması ile oluşur ve sürdürülebilir bir atık yönetimi sunar (Qiang vd., 2012; Parashar vd., 2017).

Biyogazın bileşimi, genellikle metan (%50-75), karbon dioksit (%25-50), su (%2-7), azot (%0-10), oksijen (%0-2), hidrojen ($\leq$ %1), amonyak (%0-1) ve hidrojen sülfür (0-6000 ppm veya %0-3) ve diğer eser gazlardan oluşur (Goswami vd., 2016; Kapdi vd., 2005; Akbulut, 2012). Biyogaz yüksek metan içeriğinden dolayı, temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Roslan, 2019). Dahası, fosil bazlı yakıtlar ve doğal gaza (%75-98 CH₄) alternatif potansiyel bir enerji kaynağıdır (Kapoor, 2017). Biyogaz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kullanımı için çok yönlü bir olanak sunmaktadır ve önemi son yıllarda oldukça artmıştır (Sarker, 2018). Biyogazın bileşimi ve kalitesi üretildiği atıkların kimyasal yapısına bağlı olarak önemli değişiklikler gösterir (Kougias & Angelidaki, 2018). Biyogazın bileşiminde yer alan bu bileşenler, biyogazın kullanım alanlarını sınırlar. Bu bileşenler, metal yüzeylerde korozyon ve bozulmaya yol açar (Rasi vd., 2011). Biyogazdan üretilen enerji çoğunlukla ısı ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır (Angelidaki, 2018).

Biyogazın CO₂ içeriği substrat bileşimi, sıcaklık, pH, basınç ve reaktör dizaynı gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Biyogazın ısı kullanımı için inert yapısından dolayı CO₂'in uzaklaştırılmasına gerek yoktur, ancak doğal gaz hattına verilecekse veya araç yakıtı olarak kullanılacaksa mutlaka uzaklaştırılmalıdır (Edelman, 2002).

Biyogazın kullanım alanlarının genişletilmesi, yakıt kazanlarında ve araç yakıtı olarak kullanılması için kalitesinin iyileştirilmesi gerekir. Çünkü biyogazın bileşiminde bulunan CO₂ ve H₂S gazları onun kalorifik değerini düşürür ve korozyon etkisini artırır (Roslan, 2019). Biyogazın kalitesinin iyileştirilmesi, ısı değerinin artırılması ve korozyon etkisinin azaltılması için içindeki CO₂, H₂S ve suyun uzaklaştırılması gerekir.

Ham biyogazın arıtılması ve doğal gaz kalitesine getirilmesi için metan içeriğinin % 90'ın üzerine çıkarılması gereklidir (Ryckebosch, 2011). Arıtma prosesleri kullanılarak, biyogazın arıtılması ile üretilen gaz literatürde biyometan olarak adlandırılmaktadır. Arıtma prosesleri, biyogazı hem doğal gaz kalitesine getirir hem de sera gazı emisyonlarını azaltır.

Günümüzde çeşitli biyogaz arıtma teknolojileri geliştirmek için araştırmalar yürütülmekte ve geliştirilen teknolojiler ekonomiye kazandırılmaktadır. Bu teknolojilerden kayda değer olanlar; kriyojenik arıtma teknolojileri, membran ile arıtma, basınçlı su ile yıkama, amin ile yıkama ve basınçlı swing adsorpsiyonudur (Roslan, 2019). Eyidoğan biyogazı saflaştırmak için suda çözme, polietilen glikol ile çözme ve membran yöntemlerinin uygulandığından bahsetmiştir (Eyidoğan, 2008). Bunlardan en yaygın olanı, basınçlı su ile yıkama ve basınçlı swing adsorpsiyonudur (Margaretta, 2006).

Suyla yıkama yöntemi, basitliği ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılan olgun ve verimli bir yöntemdir (Paolini vd., 2021; Rasi vd., 2014). Su ile yıkama teknolojisi basit ve ekonomik olması nedeniyle çok çalışılmış ve çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotla biyogazın arıtılması, karbondioksit ve hidrojen sülfür gazlarının metana göre sudaki çözünürlüklerinin çok yüksek oluşuna dayanmaktadır (Cuimei vd., 2018). Bu çalışmalarda, yüksek basınç koşulları, az su kullanımı, optimum CH₄ derişimi konularına ağırlık verilmiştir. Bunların yanı sıra, enerji ve yatırım maliyetlerinin azaltılması için de yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, CH₄, CO₂, H₂S gazlarının suda çözünmelerinden dolayı, bu gazların emisyonları da çalışma

konularını oluşturmuştur. Yöntem, piyasada neredeyse %30 oranında yaygın olarak uygulanan bir teknolojidir (Neveux vd., 2013).

1.1. Problem Durumu

Ülkemizde, şeker pancarından kristal şeker üretimi yapan 33 tane şeker fabrikası bulunmaktadır (Türk şeker, 2020). şeker fabrikaları atık suları içerdikleri kirlilik yükü nedeni ile doğaya verilmeden önce arıtılmalıdır ve bu atıksuların kirlilik yüklerinin yüksek olması anaerobik arıtmayı gerektirir.

3000-4000 mg/L KOİ ve 250-300 m³/h debideki atık suların arıtılmasından 200-300 Nm³/h biyogaz oluşmaktadır. Bu biyogaz % 65-75 oranında CH₄, % 20-25 oranındaki CO₂, 1000 ppm H₂S ve nem içermektedir. Bu nitelikteki biyogazın fabrika yakıt kazanlarında kullanılması korozyif etkisinden dolayı mümkün olamamaktadır.

Bu şekliyle kazanlarda kullanımı mümkün olmayan biyogaz, flare ünitesinde yakılarak doğaya verilir. Bu fabrikalarda, biyogazın kullanılmaması önemli ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Biyogazın güvenli bir şekilde kazanlarda yakılarak ekonomiye kazandırılması için, gaz arıtma tekniklerinden teknik ve ekonomik açıdan en uygun yöntemin seçilerek uygulamaya konulması gereklidir.

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik pek çok gaz arıtma metodu mevcuttur. Bunlardan biyogaz için en uygun olabilecek yöntem üzerinde pek çok çalışma yapılmış ve endüstriyel uygulamaya geçmiş yöntemler vardır. Ancak, kullanılan yöntemlerin çevreci, ekonomik ve insan sağlığına duyarlı olması konusunda her geçen gün farklı araştırmalar ve bulgular literatüre geçmektedir. Bu çalışmalardan endüstride kullanılmakta olan su ile absorplama yöntemi için daha ekonomik ve çevreci çalışmaların yapılması gereklidir.

1.2. Araştırmanın Önemi

Biyogaz, atıkları enerjiye dönüştüren, popüler yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. “şeker Fabrikası atık sularının CSTR Tipli reaktörde arıtılması ile oluşan biyogazın saflaştırma yöntemlerinin araştırılması” projesi, enerji ekonomisi, yenilenebilir enerji, sürdürülebilir enerji ve karbon emisyonlarının azaltılması kapsamında değerlendirilen önemli bir konudur. Biyogaz, farklı organik atık

kaynakların anaerobik bir çürütme işlemi ile üretilir ve esas olarak CH_4 , CO_2 , H_2S ve bazı eser gazların bileşiminden oluşur. İçerdiği CH_4 gazı, yanabilir ve yüksek kalori içeriğine sahip olan bir gazdır, ancak CO_2 , H_2S ve diğer gazlar, enerji seyreltici ve korozyif özelliğe sahiptirler. Yüksek saflıkta ve güvenli bir yakıt elde etmek için biyogazın kullanımdan önce temizlenmesi gerekir. Bu nedenle, biyogazın temizlenmesi, iyileştirilmesi ve kullanımı son yıllarda geniş çapta çalışılan önemli bir konu haline gelmiştir. Biyogaz kullanım potansiyelinin yüksek olması, yeni kullanım alanlarının giderek artması ile birlikte araştırma çalışmaları da hızını artırmıştır. Biyogaz kullanımı biyometanol, biyoetanol ve yüksek alkoller gibi kimyasal üretimler geliştirme aşamasındadır ve tartışılmaktadır. Bu tez konusu, çoğu biyogaz kullanım yaklaşımının erken aşamalarında olduğunu ortaya koymaktadır. Alanda daha fazla araştırma gerektiren boşluklar belirlenmiş ve gelecekteki araştırmalar için vurgulanmıştır.

Biyogaz üretimi ile ilgili çalışmalar hız kazanırken ve ekonomiye kazandırılırken biyogazın içerdiği safsızlıklar göz ardı edilmiştir. Ancak, biyogazın kullanımı ile birlikte yaşanan sorunlar ve içeriğin tespiti ile ilgili bilgi artarken arıtmanın önemi de artmıştır. Ülkemiz için ve endüstri açısından son derece yeni bir konu olan biyogazın arıtılması tezin konusunu oluşturmuştur.

Konunun önemi projemizin TÜBİTAK tarafından desteklenmesi ile de pekişmiştir.

1.3. Tezin Amacı ve Önemi

Şeker fabrikaları atık suları içerdikleri kirlilik yükü nedeni ile arıtılmadan doğaya verilmesi yasal olarak mümkün değildir. Bu nedenle anaerobik arıtımla arıtılırlar ve arıtma sonucu enerji değeri yüksek olan biyogaz üretilir. Üretilen biyogaz %20-25 oranındaki CO_2 , 1000 ppm H_2S ve nem içeriği nedeniyle korozyon oluşturur ve yakıt kazanlarında kullanılamaz.

Bu tezin genel amacı, biyogazın içeriğinde bulunan CO_2 , H_2S , nem ve diğer gazların arıtılması için yerli bir biyogaz arıtma teknolojisi geliştirilmesi ve kalorifik değeri artırılan ve korozyif etkisi azaltılan biyometan gazının elde edilmesi ve yakıt kazanlarına verilerek güvenli bir şekilde yakılmasıdır. Bu amacı laboratuvar ölçekli olarak gerçekleştirmek için

- a. Laboratuvar ölçekli basınçlı dolgu kolon tasarlanmış ve yaptırılmıştır.
- b. Teknik ve ekonomik faydayı artırmak için inovatif dolgu maddeleri kullanılarak biyometan üretim parametreleri araştırılmıştır. Araştırılan parametreler; dolgu maddesi, basınç etkisi ve sıcaklık etkisidir. Biyogazın içeriğinde bulunan CO_2 , H_2S , nem ve diğer gazların optimal seviyede ayrıştırılarak biyometan gazının elde edilmesi ve yakıt kazanlarına verilerek güvenli bir şekilde yakılması çalışmanın amacını oluşturur.

1.4. Tez Çalışmasının Yöntemi

Bu çalışmada gazların çözünürlük farklılıklarından yararlanılacaktır. Absorpsiyon işlemi ile CH_4 gazı, CO_2 ve H_2S gazlarından ayrılacaktır. Burada farklı basınçlar uygulanarak basıncın çözünürlüğe etkisi araştırılacak ve en uygun basınç altında çalışan bir absorpsiyon kolonu tasarımı gerçekleştirilecektir. Geriye kalan CO_2 ve H_2S gazları ise desorpsiyon işlemi ile sıvı fazdan ayrılarak doğaya zararsız hale getirilecektir.

Bu çalışmada biyometan üretmek için absorpsiyon ve desorpsiyon kolonları tasarımı yapılacaktır. Tasarımda, en uygun kolon çapı, kolon yüksekliği, kolon tipi, doluluk oranları, dolgu boyutu ve dolgu tipi, optimum gaz basıncı ve gaz hızı ve çözücü hızı parametreleri denenecek ve mevcutlara kıyasla enerji verimliliği yüksek, yatırım maliyetleri düşük bir absorpsiyon kolonu ve desorpsiyon kolonu tasarımı gerçekleştirilecektir.

Bu çalışmada, biyogazdan biyometan üretmek için tasarımı ve kurulumu yapılan bir absorpsiyon kolonunda, basınç altında su ile yıkama yöntemi uygulanacaktır. Bu yöntem basınçlı suyla yıkama yöntemi olarak bilinmektedir ve biyogaz arıtımı için Avrupa'da en çok kullanılan gaz arıtma tekniklerinden biridir. Bu teknik ile CH_4 gazına göre sudaki çözünürlükleri çok daha yüksek olan CO_2 ve H_2S gazları su fazında tutularak zenginleştirilmiş CH_4 gazının sistemi terk etmesi ve absorpsiyon kolonunun üstünden toplanması şeklinde gaz zenginleştirilmesi sağlanacaktır. Çözünmüş gazları içeren sıvı fazdaki gazların en uygun şekilde atılmasını sağlamak üzere ise desorpsiyon kolonu tasarımı yapılacaktır. Bu şekilde arıtımı gerçekleştirilen CH_4 gazı güvenli bir şekilde kazanlarda yakılabilir hale gelecektir.

2. BÖLÜM

KAYNAK ARAŞTIRMASI

Biyogaz, diğer tüm fosil yakıtlar gibi bitkisel ve hayvansal atıklardan oluşan organik maddelerin parçalanması ile oluşur (Arnott, 1985). Bu organik atık maddeler, hayvan gübresi, bitkisel mahsul atıkları, göl ve nehirlerin yanı sıra topraklardan gelen yabancı otlar veya restoranlardan, pazar yerlerinden, mezbahalardan ve fermantasyon işlemi kullanan fabrikalardan gelen organik atıklar olabilir.

Çeşitli endüstriyel, tarımsal ve hayvansal faaliyetler sonucunda oluşan ve atmosfere salınan gazların, atmosfer sıcaklığını artırması, küresel ısınma olarak tanımlanmaktadır ve günümüzün en önemli çevre sorunlarından biridir. Küresel ısınmaya sebep olan bu gazlar, sera gazları olarak bilinir ve karbondioksit (CO_2), metan (CH_4), diazotmonooksit gazları bu sera gazlarındandır (Anon, 1999b, Kyoto Protokolü). Bu sera gazlarından, özellikle karbondioksit gazının, yapılan çalışmalara göre atmosfer sıcaklığını önümüzdeki yüzyıl içinde 1,4 ila 5,8 °C arasında artıracığı öngörülmektedir (IPCC 2001a; Türkeş, 2003; Krich vd., 2005). Atmosfer havasında bulunan karbon dioksit gazının miktarı ortalama % 0,03-0,04'tür (Anon, 1997a). Karbon dioksit gazı için literatürde verilen bu miktar, fosil yakıtların yanması, sanayi işletmelerinin faaliyetleri, yanardağ püskürmeleri, orman yangınları ve canlıların solunumlarından kaynaklanmaktadır. Karbondioksit için günümüzde ölçülen bu miktar giderek artmaktadır, karbondioksit miktarındaki bu artış, fosil yakıt kullanımının artışına karşılık, fotosentez için karbon dioksit harcayan ormanların ve bitkisel planktonların azalması sonucu oluşmaktadır.

Atmosferde karbon çevriminin bir parçası olarak belirli bir miktarda karbondioksit bulunmaktadır. Atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulması ve karbondioksit derişiminin artmasının en belirgin sebebi insan kaynaklı emisyonlardır. Sanayi üretiminin artması atmosferdeki karbon dioksit konsantrasyonunu son yirmi yılda 1,5

ppm/yıl (% 0,4) oranında artırmıştır. 1990'lı yıllarda karbondioksit miktarı 0,9 ppm/yıl'dan 2,8 ppm/yıl'a (% 0,8) yükselmiştir (IPCC, 2001; Türkeş, 2003). Karbon dioksit emisyonunun başlıca sebebi olan fosil yakıtların yakılması ile atmosfere salınan karbon dioksit gazı 32 milyar ton miktarına ulaşmıştır (IPCC, 2001) ve bu miktarın 10 milyar tonu termik santraller tarafından salınmıştır (IPCC, 2001a).

Yerkürenin sürdürülebilirliği kapsamında küresel ısınmayı artıran sera gazlarından olan karbondioksit emisyonlarının azaltılması ve karbon dengesinin sağlanması için çeşitli önlemler alınmaya çalışılmaktadır. Alınan önlemler arasında, yakıt verimliliği sağlayan araçların üretilmesi ve kullanımının özendirilmesi, enerji tasarruflu elektronik cihazların üretilmesi ve kullanımının özendirilmesi, binalarda enerji izolasyonunun sağlanması, kullanımın her anında enerji tasarrufu uygulamaları, yenilenebilir enerji kullanımının kolaylaştırılması ve yaygınlaştırılması gibi uygulamalar bulunmaktadır (Kirch vd., 2005). Karbondioksit emisyonlarının azaltılması için yapılan uygulamalardan biri de karbon dioksit yakalama işlemidir. Bu işlemde karbondioksit kimyasal ya da fiziksel olarak yakalanarak, başka ürünlere dönüştürülür ya da yer altına hapsedilir (Strevett vd., 1995).

Sera gazı etkisinden dolayı küresel ısınmaya sebep olan karbon dioksit, esasında ekonomik değeri olan bir ürüne dönüşebilir. Fosil yakıtlı termik santrallerde ve sanayi tesislerinde yakma sonrasında oluşan baca gazlarındaki karbon dioksit, çeşitli tesislerde % 85-90 oranında tutulabilmektedir (Vijayalekshmy, 1985). Tutulan karbondioksit ise çeşitli sanayi tesislerinde yeniden kullanılabilir. Bunlar için verilebilecek bazı örnekler, gazlı içeceklerin üretilmesi, kuru buz üretimi, yiyeceklerin dondurulması, yangın söndürme sistemleri, amonyum bikarbonat, potasyum bikarbonat, kalsiyum karbonat gibi tuzların çöktürülerek ayrıştırılması ve pek çok üretimde asitliği düzenleyici ajan olarak kullanılabilmesidir (Nalbant, 1984). Karbondioksitin tesis bacalarından yakalanması ve üretimde kullanılması, hem hammadde ihtiyacını karşılayacak hem de karbondioksit salımını azaltacak sürdürülebilir bir geridönüşüm uygulaması olarak değerlendirilebilir.

Baca gazındaki karbondioksiti yakalamak için pekçok teknik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden başlıcaları baca gazının su, amin bazlı çözeltiler, karbonat içeren çözeltiler ve sulu amonyak çözeltileri ile yıkanması, katı ve metal absorbentler

aracılığıyla tutulması, membranlar ile ayrılması ve iyonik sıvılar ile ayrılması şeklindedir (Anon, 1999b). Bu yöntemler arasında en yaygını, yüksek kapasiteli endüstriler için ekonomik bir şekilde işletilebilen amin çözeltileri ile yıkama prosesleridir. Amin prosesleri ile düşük oranda karbon dioksit içeren gaz karışımlarından karbon dioksit etkili olarak absorplanabilmektedir (Anon, 1999b).

Şeker fabrikaları atık suları içerdikleri kirlilik yükü nedeni ile doğaya verilmeden önce arıtılmalıdır. 3000 mg/L KOİ ve 250 m³/h debideki atık suların arıtılmasından 200 Nm³/h biyogaz oluşmaktadır. Bu biyogaz % 65-75 oranında CH₄, % 20-25 oranındaki CO₂, 1000 ppm H₂S ve nem içermektedir. Bu nitelikteki biyogazın fabrika yakıt kazanlarında kullanılması korozyon etkisinden dolayı mümkün olamamaktadır.

Bu şekliyle kazanlarda kullanımı mümkün olmayan biyogaz, flare ünitesinde yakılarak doğaya verilir, ancak bu iş ekonomik kayıptır. Ülkemizde bulunan 33 şeker fabrikasının 8 tanesinde biyogaz üretimi mevcut olup, gaz kazanımı hiçbirinde gerçekleştirilmemiştir. Gaz kazanımının olmaması önemli miktarda ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Bu kayıpların güvenli bir şekilde kazanlarda yakılarak ekonomiye kazandırılması için gaz arıtma tekniklerinden teknik ve ekonomik açıdan en uygun yöntemin seçilerek uygulamaya konulması gereklidir.

Bu çalışmanın amacı, biyogazın içeriğinde bulunan CO₂, H₂S, nem ve diğer gazlar ayrıştırılarak kalorifik değeri artırılan ve korozyon etkisi azaltılan biyometan gazının elde edilmesi ve yakıt kazanlarına verilerek güvenli bir şekilde yakılmasıdır.

“Şeker Fabrikası atık sularının CSTR Tipli reaktörde arıtılması ile üretilen biyogazın saflaştırma yöntemlerinin araştırılması” projesi enerji sıkıntısı yaşanan ülkemiz açısından son derece önemli bir projedir. Ekonomik kayıpların yaşanması ve enerji verimliliği ile ilgili çalışmaların artmasıyla birlikte biyogaz da önem kazanmış bu konu üzerindeki çalışmalar son yıllarda artmıştır.

Biyogaz üretimi ile ilgili çalışmalar hız kazanırken ve ekonomiye kazandırılırken biyogazın içerdiği safsızlıklar göz ardı edilmmiştir. Ancak, biyogazın kullanımı ile birlikte yaşanan sorunlar ve içeriğin tespiti ile ilgili bilgi artarken arıtmanın önemi de artmıştır. Ülkemiz için ve endüstri açısından son derece yeni bir konu olan biyogazın arıtılması tez konumuzu oluşturmuştur.

Bu çalışmada gazların çözünürlük farklılıklarından yararlanılacaktır. Absorpsiyon işlemi ile CH_4 gazı, CO_2 ve H_2S gazlarından ayrılacaktır. Burada farklı sıcaklık, basınç ve dolgu maddeleri kullanılarak, biyometanın zenginleştirilmesi ve optimal koşullar altında çalışan bir absorpsiyon kolonu tasarımı gerçekleştirilecektir. Geriye kalan CO_2 ve H_2S gazları ise desorpsiyon işlemi ile sıvı fazdan ayrılarak, farklı kullanım alanları için değerlendirilecektir.

Avrupa birliği ülkeleri 414 tesis ve 1,2 milyar m^3 üretimi ile dünyanın önde gelen biyometan üreticisidir (Scarlet vd., 2018). Dünyadaki en büyük biyometan pazarı 500'e yakın tesis ile Avrupa'da bulunmaktadır. Bunlardan 194 tanesi Almanya'da, 85 tanesi İngiltere'de, 63 tanesi İsveç'te, 31 tanesi İsviçre'de, 30 tanesi Fransa'da, 26 tanesi Hollanda'da ve geri kalanı diğer ülkelerdedir. Dünyadaki diğer ülkelerden Amerika'da 77, Çin'de ise 73 biyometan tesisi bulunmaktadır (Schmid, 2019).

Bu çalışmada Avrupa'da en fazla kullanılan ayrıştırma yöntemlerinden biri olan basınçlı suyla yıkama yöntemi kullanılacaktır. Bu yöntem CH_4 , CO_2 ve H_2S gazlarının sudaki çözünürlüklerinin farklı olması özelliğine dayanır. Yöntemi uygulayabilmek için biyogaz bileşenlerinin 1-10 bar basınç aralığındaki çözünürlük verileri kullanılarak bir absorpsiyon kolonu tasarımı yapılacaktır ve tasarlanan absorpsiyon sistemi kurulacaktır. Çözünmüş gazları içeren sıvı fazdaki gazların en uygun şekilde atılmasını sağlamak üzere ise desorpsiyon kolonu tasarımı yapılacaktır. Bu şekilde arıtımı gerçekleştirilen CH_4 gazı güvenli bir şekilde kazanlarda yakılabilir hale getirilecektir.

Bu çalışma özelinde yapılan absorpsiyon ve desorpsiyon kolonu tasarımında, en uygun kolon çapı, kolon yüksekliği, kolon tipi, doluluk oranları, dolgu boyutu ve dolgu tipi, optimum gaz basıncı, gaz hızı ve çözücü hızı parametreleri denenecek ve mevcutlara kıyasla enerji verimliliği yüksek, yatırım maliyetleri düşük bir absorpsiyon kolonu ve desorpsiyon kolonu tasarımı gerçekleştirilecektir.

2.1. Atıksu Arıtımı Tesisi ve Biyogaz Üretimi

Şeker sektörünün, ana faaliyet alanı şeker pancarından şeker üretmek olup, yan ürün olarak melas ve küspe üretimini gerçekleştirmektedir. Yan ürünlerden ise maya, etil alkol, biyoetanol, sitrik asit gibi çok kıymetli biyoteknolojik endüstriyel ürünler

üretilebilmektedir. Bu üretimlerle birlikte oluşan atıksular ise yüksek kirlilik yüküne sahiptirler.

Şeker prosesi sırasında oluşan atıksular tesisin tasarımı ve kirlilik yüküne göre üç gruba ayrılabilir ve kirlilik yükleri farklılığına göre, her birine farklı arıtma yöntemleri uygulanır. Bu atık sulardan kirlilik yükü en yüksek oranda olanı pancar yıkama ve yüzdürme sularıdır. İkincisi, şeker üretimi sırasında oluşan proses suları, diğeri ise soğutma kulesi taşkan sularıdır. Soğutma kulesi taşkan suları kondens sular olup çoğunlukla arıtmaya ihtiyaç duyulmaz.

Şeker fabrikası atıksularından pancar yüzdürme suları ve proses suları içerdikleri kirlilik yüküne bağlı olarak, birbirini takip eden iki biyolojik arıtma yöntemi uygulanır. Çok kirli sular öncelikle anaerobik olarak arıtılır. Anaerobik ön arıtmadan geçmiş sular aerobik arıtım ünitelerine gönderilir. Soğutma kulesi taşkanı olduğu zamanlarda, anaerobik arıtmadan geçmeden, arıtılmış sularla beraber aerobik arıtmaya gönderilir.

Biyogaz, anaerobik arıtmanın ürünü olarak üretilir. Aerobik arıtma da biyogaz oluşmaz. Dolayısı ile aerobik arıtmadan bahsedilmeyecektir.

Kayseri Şeker, Ülkemizin en büyük şeker üreticisi olup, Kayseri, Yozgat ve Tokat'ta kurulu bulunan 3 adet şeker fabrikasına sahiptir. Bunlardan Kayseri ve Yozgat fabrikalarında biyogaz üretimi mevcut olup, Tokat fabrikasında biyogaz üretimi yapılmamaktadır. Kayseri ve Boğazlıyan fabrikalarında kurulu olan sistemler birbirlerinden farklı olup, bu tez konusu Kayseri fabrikası'nda oluşan biyogazın arıtımına yönelik olacak ve çalışma Kayseri'de gerçekleştirilecektir.

2.1.1. Kayseri Şeker Atıksu Arıtım Tesisi

Kayseri Şeker'de kurulu olan atıksu arıtım tesisi anaerobik arıtım ve aerobik arıtmadan oluşan ileri biyolojik arıtma tesisidir. Bu arıtma sisteminin seçilmesindeki en önemli parametre atık suların kirlilik yüküdür. Kayseri Şeker atık suları 4000-5000 mg/Lt KOİ kirlilik yükü içeren çok kirli sulardan oluşmaktadır.

Öncelikli olarak, Kayseri Şeker fabrikasında çok kirli atıksular olarak nitelendirilen brükner suyu ve proses suları dengeleme havuzunda toplanır. Dengeleme havuzu, suların homojen bir şekilde karışmasını ve yeterli sürede bekletilmesi ile atıksuyun

dengelenmesini sağlar. Dengeleme havuzundaki su, statik ızgaradan geçirilerek, katı maddelerinden arındırılır ve lagün çıkışında bulunan su alma yapısında toplanır. Buradan ana terfi pompaları vasıtasıyla ısıtma ünitesine gönderilir. Isıtma ünitesi iki kademedir oluşur. Isıtma ünitesinde atıksuyun reaksiyon sıcaklığına ulaşması için iki adet plakalı ısıtıcı kullanılmaktadır. Dengeleme havuzundan alınan ve kirlilik yükü analizle belirlenmiş olan 10-15 °C sıcaklıktaki atıksu birinci eşanjörde yaklaşık 16,0-18,0 °C ye kadar, ikinci eşanjörde ise 40-45 °C sıcaklıktaki kondens suları kullanılarak 37,0- 39,5 °C ye kadar ısıtılır. Isı değiştiricilerden geçirilerek reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmış olan atıksu önce hidroliz reaktörüne ardından sürekli karıştırılmalı tank reaktöre (CSTR) beslenir.

Hidroliz reaktöründe kısmen asidifikasyon reaksiyonları gerçekleşir. Hidroliz reaktöründe bulunan bakteri grupları, karbon hidratları, proteinleri ve yağları parçalayarak CO₂, asetik asit ve büyük bir kısmını da uçucu organik asitlere dönüştürürler. Hidroliz reaktörü, anaerobik arıtma öncesi atıksuyu uygun molekül boyutuna parçalayan bir ön işlem reaktörüdür.

Hidroliz reaktöründeki reaksiyonların optimal koşullarda gerçekleşmesi için tankta sıcaklık, karıştırma, pH ve köpük kontrolü yapılır. pH kontrolü için sisteme gerektiğinde NaOH çözeltisi beslenir. Bu işlem sürekli ölçüm yapan ve dozaj pompasını kontrol eden pH metre ile entegredir, dolayısıyla otomatik kontrol sistemi ile pH değeri ayarlanır. Hidroliz tankına gerekli durumlarda otomatik seviye kontrolü ile köpük önleyici beslenir. Ayrıca, mikroorganizmalar için H₃PO₄ (fosforik asit) dozajı da bulunmaktadır. Fosforik asit mikroorganizmalar için besin olarak kullanılmaktadır.

Hidroliz tankı çelikten imal edilmiş olup, korozyona karşı dirençli olmasını sağlamak için epoksi boya ile kaplanmıştır. Bu epoksi boyama belirli periyotlarda tekrarlanır. Tankın dış yüzeyi taş yünü üzeri galvanizli sac dış kaplama ile atmosfer olaylarına karşı korunmuş ve ısı kaybı önlenmiştir.

Hidroliz reaktöründe ön işleme tabi tutulmuş olan atıksu, CSTR reaktörüne beslenir. CSTR reaktöründe bir orta karıştırıcı ve üç tane de yan karıştırıcı ile tam karışma sağlanmaktadır. CSTR reaktörüne çöktürme tankı ilave edilmiş olup, kaçan mikroorganizmalar yakalanarak sisteme geri döndürülür. Bu sayede sistemden kaçan

mikroorganizmalar, sisteme geri geri döndürerek daha uzun çamur yaşı ile çalışma imkanı sağlanır.

Hidroliz tankı çıkış hattı üzerinde pH ve sıcaklık ölçümü için ekipmanlar bulunmaktadır. Bu ölçümlerle birlikte CSTR reaktörüne optimal sıcaklık ve pH koşullarında atıksu beslenir. Herhangi bir uygunsuz sıcaklık ve pH ölçülmesi durumunda reaktörün giriş vanası otomatik olarak kapatılır ve atıksu hidroliz tankına geri döndürülür. Böylece ana reaktöre istenmeyen şartlarda ve özellikle bir suyun gönderilmesi önlenmiş olur.

Hidroliz tankında organik maddesi parçalanan, optimum pH ve sıcaklıktaki atıksu, CSTR reaktörüne beslenir. Burada bulunan metanojen bakterileri, parçalanmış organik maddeyi metana dönüştürür. Bu tankta da hidroliz tankında olduğu gibi sıcaklık, karıştırma, pH ve basınç ölçümleri yapılmaktadır. Tankta oluşan atık biyogaz tankın üst tarafında toplanır ve hava üfleyicileri vasıtasıyla havalandırma ünitesine, gazın yıkanması amacıyla gönderilir. Ardından oluşan biyogaz sistemin tamamlayıcısı olan gaz yakma ünitesine gönderilir ve yakılarak deşarj edilir.

2.1.2. Biyogaz Üretim Sistemi/Anaerobik Metan Reaktörü (CSTR)

Tam karıştırmalı tank reaktör ya da anaerobik metan reaktörü de denilen CSTR reaktöründe, anaerobik fermentasyonun ikinci ve son aşaması gerçekleşir. Reaktörde iki grup metan bakterisi bulunur. Bunlardan birinci gruptaki metan bakterileri ile CO_2 ve H_2 kullanılarak metan (CH_4) ve su (H_2O) açığa çıkarken, ikinci grup metan bakterileri ile asetik asit kullanılarak CH_4 ve CO_2 açığa çıkmaktadır. Böylece anaerobik arıtma sürecinde atıksuyun içinde bulunan organik maddeler metan, karbondioksit ve H_2S gazlarından oluşan biyogaza dönüştürülür. Sistemden toplanan biyogazın içindeki su buharı yoğunlaştırılır ve kondens tutucularda biyogazdan ayrılır. Oluşan biyogaz, gaz yakma bacasında yakılarak atmosfere verilir.

CSTR reaktör tankının gövdesi karbon çelikten, çatısı ise paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Tankın dış yüzeyi reaksiyon sıcaklığının korunması için taş yünü ve alüminyum levha ile atmosferik koşullara karşı izole edilmiş olup, reaktörün iç gövdesi korozyona karşı epoksi boya ile kaplanmıştır. Bu epoksi boya zamanla işlevini yitirmekte olup belirli periyotlarda tekrar kaplanması gereklidir. Tankın güvenli ve

yüksek verimde çalışması için tepesinde basınç ve vakum kırıcı bulunmaktadır. Bunlar tank basıncını dengelemek üzere konumlandırılmışlardır.

CSTR tank reaktörde arıtılan su, anaerobik tankın üst fazında birikmiş olan gazların alınması için silindirik yapıdaki gaz alma tankına beslenir. Gaz alma tankında suda çözünmüş halde bulunan biyogaz ayrılır ve geriye kalan atıksu plakalı çöktürme tankına gönderilir. Plakalı çöktürme tankına gelen atıksuyun içindeki bakteriler çöktürülerek sudan ayrılır ve tekrar anaerobik reaktöre beslenir. Plakalı çöktürme tankından savaklanan atıksular ise havaya açık ortamda soğutularak aerobik arıtmaya tabi tutulmak üzere havalandırma sistemine gönderilir.

Plakalı çöktürme tankında, birbirine paralel ve belirli bir açıyla sıralanmış plakalar, katı maddelerin çökmesini ve suyun mikroorganizmadan arınmasını sağlayan yapıdadır. Bu yapı 2 adet üstü açık koniden meydana gelir ve toplam 6 adet üniteden oluşur. Plakalı çöktürme tankında yüzey alanı arttıkça, tutulan katı madde miktarı da artar.

2.1.3. Biyogaz ve Biyogaz Yakma Ünitesi

Metan reaktöründe, metanojen bakterileri tarafından hidroliz ünitesinde küçük moleküllere ayrılan organik maddeler metan gazına dönüştürülür. Burada biriken metan gazı ise basınç kontrolü ile birlikte reaktörden ayrılır. Reaktörden ayrılan biyogaz, önemli ölçüde metan gazı içermekle birlikte, biyogaz kirleticileri olan CO_2 , H_2S ve nem içerir. İçeriğindeki bileşiklerin kalorifik değeri düşürmesi ve korozyona sebep olması nedeni ile biyogaz kullanılamaz. Kullanılmayan biyogaz çevre için de son derece kirleticidir ve sera gazı emisyonlarını artırır. Biyogazın çevreye verdiği zararın elimine edilmesi için biyogaz yakma ünitesinde yakılır. Biyogaz yakma ünitesindeki yanma sonucu büyük çoğunluğunu metan gazının oluşturduğu hidrokarbonlar CO_2 ve H_2O buharına dönüştürülerek doğaya atılır.

2.2. Biyogaz Bileşenleri ve Biyogazın Arıtımı

2.2.1. Biyogazın Bileşenleri

Biyogaz, organik bazlı kalıntıların anaerobik parçalanma prosesi sonucu oluşur. Temel olarak metan (CH_4), karbondioksit (CO_2), hidrojen sülfür (H_2S), oksijen (O_2), azot ve azot oksit (NO_x) gazlarından oluşur. Biyogazda yer alan bu gaz bileşenlerin derişimleri

metan için %40-60, karbondioksit için %35-50, azot için %0-20, oksijen için %0-1 ve hidrojen sülfür için ise 50-200 ppm aralıklarında verilmektedir (Rasi vd., 2014). Aynı zamanda renksiz, kokusuz ve havadan daha hafif bir gazdır. Biyogaz üretimde kullanılan en önemli kaynakların başında atıksu arıtım tesisleri gelmektedir. Atıksu arıtım tesislerinde biyogaz üretimi anaerobik koşullarda gerçekleşir. Anaerobik arıtım, asit bakterileri ve metan bakterileri eşliğinde yürütülen biyokimyasal bir süreçtir. Asit bakterileri, bütirik, propiyonik asit ve asetik asit üreten bakterilerdir. Metan bakterileri ise asetik asit ve hidrojeni kullanarak metan üreten bakterilerdir. Organik atıkların anaerobik ayrışması, mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre dışı enzimlerin organik bileşikleri basit çözülebilir bileşiklere ayrıştırdığı hidroliz basamağı ile başlar. Ardından, asit oluşturan bakterilerin organik bileşikleri uçucu asitlere dönüştürdüğü asit üretim basamağı ile devam eder. Daha sonra ise, asetik asit kullanan metan bakterilerinin asetik asiti parçalayarak, hidrojen kullanan metan bakterilerinin hidrojen ve karbondioksiti kullanarak metan üretmesi ile sonlanır.

Metan gazı, CH_4 kimyasal formülü ile gösterilen, normal sıcaklık ve basınç altında gaz halinde bulunan, renksiz bir gaz bileşendir. Yoğunluğu $0,717\text{kg/m}^3$ olan metan gazının kalorifik değeri 50-55 MJ/kg'dır.

Kimyasal formülü CO_2 olan ve molekül ağırlığı $44,010\text{ g/gmol}$ olan karbondioksit, renksiz, kokusuz, yanıcı olmayan ve hafif ekşi tatlı olan bir gazdır (Topham vd., 2014). Biyogazın içerdiği bileşenlerden biri olan CO_2 su buharı ile birleştiğinde asidik özellik kazanmaktadır ve korozyona sebep olmaktadır.

Hidrojen sülfür gazı ise, H_2S , kimyasal formülü ile gösterilir, pek çok endüstriyel ve organik atığın anaerobik parçalanması sonucu ortaya çıkar. Toksik etki göstermesi, korozyon olması ve çürük yumurtaya benzer kokusundan dolayı önemli bir kirleticidir. Hidrojen sülfür, havada ve suda hızlı bir şekilde kimyasal oksidasyona uğradığından, çevreye etkisi daha çok iklim koşullarına bağlıdır (Chen & Morris, 1972). Atmosferde bulunan hidrojen sülfürün oksidasyonu da asit yağmurlarının oluşumuna katkıda bulunur. Hidrojen sülfürün sülfürik aside dönüşmesi beton ve çelik yapıların korozyonuna sebep olur.

Bazı çalışmalarda ise, biyogaz üretimi için gerekli biyolojik fermentasyonun optimizasyonu ve iyileştirmeleri yapılarak CH_4 yüzdesi artırılmaya çalışılmaktadır. Bu

çalışmalarda elde edilecek olan biyogazın metan derişimi yüksek, safsızlığı oluşturan CO₂, H₂S ve H₂O gibi bileşiklerin derişimi düşük olacaktır ve bu tür biyogazların arıtılması daha etkili ve verimli bir şekilde gerçekleştirilecektir (Strevett, 1995). Biyogazın ısııl değeri metandan ileri gelmektedir. Karbondioksit ise biyogazın enerjisini düşürür ve seyreltici görevini üstlenir, herhangibir ısııl değeri yoktur. Biyogaz bileşenlerinin içerik değerlerine göre, metan derişiminin yüksekliği ya da düşüklüğü biyogazın ısııl değerini 17-25 MJ/m³ arasında değiştirir (Nalbant, 1984).

2.2.2. Biyogaz Arıtma Yöntemleri

nemli miktarda metan içeren biyogaz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağı olarak son yıllarda oldukça popüler hale gelmiştir (Sarker, 2018). Bu nedenle de araştırmacılar, biyogazın bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi konusunda pek çok çalışma yapmaktadırlar. Ancak, biyogazın içinde bulunan CO₂ ve H₂S gazları, biyogazın kalorifik değerini dşrrlar ve korozif etkisini artırırlar (Roslan, 2019). Ayrıca, az miktarlarda da olsa, biyogazın içerdiği yağ ve katı partiküller de geçtikleri hatlarda ve kullanıldıkları aparatlarda, çeşitli daralmalara ve tıkanmalara sebep olurlar. Biyogazın depolama, kullanım ve taşınmasında problemler oluşturan H₂S, H₂O, CO₂ gibi bileşikler, düşük konsantrasyona sahip olsalar bile, insan sağlığı ve evre için olumsuz etki oluştururlar. Düşük kalorili olması, korozyon oluşturma etkisi, insan sağlığı ve evre için olumsuz etki oluşturması, biyogazın kullanım alanlarını kısıtlar.

retildiği materyale bağlı olarak ham biyogaz, %40-70 arasında CH₄, %30–60 arasında CO₂, 200-5000 ppm arasında H₂S ve eser miktarlarda N₂ ve H₂ içerir (Anon., 1999b). Biyogazdaki metanın % 70'lerin üzerine çıkması ancak, organik atıkların tamamı hayvansal ve bitkisel yağlardan oluşursa mümkündür. Biyogaz için bu değerin üzerinde metan gazı elde edilmek istenirse, CO₂'in absorplanarak ortamdan uzaklaştırılması gerekir (Krick, 2005). Biyogazın ısııl değeri ancak içindeki CO₂'in absorplanmasıyla artırılabilir (Anon., 1997a). Biyogazın bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için, katı ve yağ partiküllerin uygun bir filtre ile uzaklaştırılması, ısııl değerinin artırılması ve korozyona neden olan bileşenlerden uzaklaştırılması gerekir. Bu işlemlerden sonra biyogazın içindeki metan derişimi artırılır ve %90'ların üstüne çıkartılır. Metan bakımından zenginleştirilmiş olan biyogaz için biyometan terimi kullanılır. Biyometana dönüştürülmüş olan biyogaz, basınç altında sıkıştırılarak veya borular vasıtasıyla

taşınarak, taşıtlarda ve endüstride yakıt olarak kullanılabilir ve doğal gaz hatlarına bağlanabilir.

Ham biyogazın biyometana dönüştürülerek kullanım alanları genişletilebilir ve bunun için pekçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntem geliştirilmiştir (Anjelidaki vd., 2018). Biyogazın bir enerji kaynağı olarak kullanımının artması, gaz kalitesi ve gaz temizleme sistemleri için çeşitli tasarım gereksinimleri ortaya koymaktadır. Biyogazın içeriğinde bulunan ve korozif etkisi yüksek olan siloksanların giderilmesi de son derece önemlidir. Kajolinna vd aktif karbon, silika jel ve moleküler elek bazlı sistemler ile siloksanları giderme konusunda yaptıkları araştırmada, siloksan bileşikleri olan (D5, D6), limonen ve toluenin aktif karbon ve moleküler elek sistemleri ile yüksek verimlilik oranlarında giderilebildiğini, ayrıca silika jel ortamının iyi bir siloksan giderme verimliliğine sahip olduğunu bildirmiştir (Kajolinna vd, 2015).

Biyogaz iyileştirme teknolojilerinin çevre ve sağlık üzerine etkileri de son derece önemlidir. Yaşam Döngüsü Değerlendirme metodolojisinin çevresel etkileri kütle ve enerji akışları ile ilişkilendirme kabiliyetine dayalı olarak, bir sürecin çevre ve sağlık etkileri, kaynak tükenmesi sorunları ve enerji talebi açısından yüklerini değerlendirmek için yapılan çalışmada, biyogaz iyileştirme için uygulanan sisteminin proses ve çevresel performansları incelenmiştir (Cozma vd, 2013). Bu alanda gelecekteki çalışmalar, ekonomik verimliliği en üst düzeye çıkarmak ve çevresel etkileri en aza indirmek için yüksek basınçlı su temizleme teknolojisinin ekonomik değerlendirmesi üzerinde durulmalıdır.

Biyogazın içerisinde %20-45 oranında bulunan ve enerji seyreltici olan CO₂ gazının giderilmesiyle üretilen biyometan gazı, taşıtlarda yakıt olarak, doğal gaz ile karıştırılarak ve ayrıca ısı ve elektrik üretiminde kullanılabilir.

H₂S, çeşitli kimyasal ve biyolojik yöntemlerle uzaklaştırılabilir. Kimyasal yöntemlerin kullanımı çok eski olmasına karşın son yıllarda çeşitli biyoteknolojik yöntemler geliştirilmiş ve bunların bazıları endüstriyel boyutta da uygulanmaya başlamıştır. H₂S kirleticisini gazdan ayırabilmek için bazı parametreler son derece önemlidir. Bu parametreler, arıtılacak gazdaki kirleticiler ve konsantrasyonları, gazın basıncı, sıcaklığı, bileşimi, CO₂/H₂S oranı, arıtılacak gazın özellikleri, arıtılmış gazın özellikleri ve ekonomik faktörlerdir. Biyogazın içerdiği ana kirleticileri uzaklaştırmak için iki

farklı arıtma yöntemi uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi zehirli ve toksik olan H_2S gazının uzaklaştırılmasıdır. Diğerisi ise, biyogazın enerji içeriğini düşüren CO_2 gazının uzaklaştırılmasıdır. CO_2 gazını uzaklaştırmak için doğru arıtma teknolojisinin seçilmesi son derece önemlidir. Çünkü yatırım maliyetleri, işletme maliyetleri ve gazın kalitesi açısından optimal bir arıtma yöntemi sürdürülebilirlik açısından son derece önemlidir.

Biyogazın içindeki H_2S , H_2O ve halojenlenmiş bileşiklerin düşük konsantrasyonlara sahip olsalar bile, insan sağlığı ve çevre için olumsuz etkiler oluşturdıkları için ve CO_2 gazının biyogazın enerjisini düşürdüğü için kullanım öncesi giderilmeleri gereklidir (İlkılıç, 2011). Çeşitli arıtım yöntemleri kullanılarak biyogazın ısı değeri artırılabilir, korozyon etkisi azaltılabilir ve böylelikle çevresel etkileri azaltılarak, insan sağlığı korunabilir (İlkılıç, 2011).

Anaerobik arıtma sonucu üretilen biyogazda yukarıda bahsedilen kirleticilerin olması muhakkaktır. Beslenen atıksuyun içeriğine bağlı olarak bileşenlerin oranlarında değişiklik olmaktadır. Biyogazın enerji düzeyi içerdiği CH_4 miktarına bağlıdır. Biyogazın içinde metanın yanı sıra, istenmeyen ve biyogaz kirleticileri olarak tanımlanan diğer gazlardan da bulunmaktadır (Angelidaki vd., 2018). İşletilebilirlik, ekonomiklik ve çevresel faktörlerden dolayı bu kirleticilerin uzaklaştırılması gereklidir. Biyogaz, yüksek enerjili ve kaliteli bir gaz elde etmek için zenginleştirilebilir ve böylece motorlarda, kazanlarda, yakıt hücrelerinde ve doğal gazla çalışan pek çok makinede kullanılabilir (Appeals vd., 2008).

Biyogazın kullanım amacına göre, çeşitli zenginleştirme teknolojileri geliştirilmektedir. Zenginleştirme teknolojileri, işletmenin yapısı ile ilişkili olarak bağlı oldukları temel faktörler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olması, kullanılan yöntemin etkinliği, işletim koşulları, yatırım ve kurulum maliyetleridir (Awe vd., 2017).

Biyogazın CO_2 içeriği su buharıyla birlikte zayıf asit oluşturur ve korozyona neden olur. Ayrıca sıkıştırma esnasında kompresörün içinde kuru buz oluşturur. Biyogazın içindeki CO_2 miktarı, kullanılan materyale, bekletme süresine, pH ve sıcaklık derecesine, çalışma basıncına ve reaktörün tipine bağlı olarak değişmektedir.

Son yıllarda, biyogazın içindeki CO_2 ve H_2S 'yi uzaklaştırarak kalorifik değerini artırmak ve korozyon etkisini yok etmek için pek çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik

yöntemler üzerinde çalışılmakta ve yeni yöntemler geliştirilmektedir (Anjelidaki vd., 2018). Her bir kirletici için ayrı incelenecek olan prosesleri temelde üç grup adı altında değerlendirmek konunun anlaşılması bakımından etkili olacaktır. Bunları fiziksel ve kimyasal ayırma, fizikokimyasal ayırma ve biyolojik ayırma en doğru gruplandırma şekli olacaktır. Biyogazın arıtılması için en etkili ve en ucuz yöntemin seçilmesi gerekir. Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan biyogaz arıtma teknolojisi aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Roslan, 2019). Bunlar,

- a. Su ile yıkama ve fiziksel absorpsiyon teknolojisi,
- b. Kimyasal absorpsiyon teknolojisi
- c. Basıncılı swing adsorpsiyon teknolojisi,
- d. Membran ile ayırma teknolojisi,
- e. Biyolojik ayırma teknolojisi,
- f. Kriyojenik ayırma teknolojisidir.

2.2.2.1. Su ile Yıkama ve Fiziksel Absorpsiyon Teknolojisi

Yüksek basınç altında su ile yıkama teknolojisi ticari olarak en ekonomik teknolojidir (Roslan, 2019), fakat, yüksek elektrik maliyetleri de dezavantajdır (Cozma vd., 2013). Atmosferik basınç altında su ile yıkama teknolojisi ise ticari olarak genellikle uygun değildir. Çünkü, yüksek miktarda sıvı akışı ister (Budzianowski vd., 2017). Dahası, yüksek saflaştırma performansına ulaşılması oldukça güçtür (Geng vd., 2015; Walozi vd., 2016). Fakat, Roslan tarafından önerilen su ile yıkama yöntemi, atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiş, simülasyon deneyleri ile yüksek metan safiyetlerine ulaşılmıştır (Roslan, 2019).

Karbondioksit ve hidrojen sülfid suda metandan daha fazla çözünür olduğundan, su ile yıkama yöntemi biyogazı zenginleştirmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Cuimei vd., 2018). Suyu yıkama yönteminin temeli bir absorpsiyon işlemidir. Absorpsiyon prosesinde gaz-sıvı teması önemlidir ve bu temas esnasında gaz sıvı faza geçer. Örneğin CO₂ gazı suda çözündüğünden dolayı sıvı faza geçer. Bu prosesin kapasitesi, sıcaklık, basınç, çözücü, gaz-sıvı arayüzey alanı gibi parametrelerden etkilenir. Absorpsiyon işlemi, tutulacak gazın, örneğin CO₂'nin bir absorpsiyon kolonunda bir solvent ile temas ettirilmesiyle çalışır. CO₂'nin suda absorpsiyonu

endüstriyel bir iştir. Absorpsiyon çözeltisi olarak suyun kullanılmasının pek çok avantajı vardır. Su kullanan tesislerin tasarımı basittir ve termal yükleri düşüktür. Aynı zamanda su doğada bol miktarda bulunur, fiyatı düşüktür, inert formdadır, iyi çözme özelliğine sahiptir, aşındırıcı değildir, düşük viskozitelidir, sağlığa zararlı değildir, köpürmez, alevlenmez ve düşük uçuculuk özelliklerine sahiptir. Yöntemin dezavantajları ise, CH₄ konsantrasyonundaki kayıplar, yüksek pompa yükleri, zayıf CO₂ uzaklaştırma verimliliği ve saf CO₂ elde edilememesidir. (Kohl&Riesenfeld, 1979).

Biyogaz bileşimini oluşturan CH₄, CO₂, N₂, O₂ ve H₂S, gazları su içinde belirli oranlarda çözünürler. Özellikle metan gazının çözünürlüğü, karbondioksit ve H₂S'ye göre oldukça düşüktür. Dolayısıyla biyogazın zenginleştirilmesi için su ile fiziksel absorpsiyon yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemin teorik olarak daha iyi anlaşılabilmesi için öncelikle gazların sudaki çözünürlükleri incelenmelidir. Tablo 2.1'de 20°C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta gazların sudaki çözünürlükleri verilmiştir (Perry, 1994).

Tablo 2.1. Biyogaz bileşimini oluşturan gazların sudaki çözünürlüğü.

Gaz	Sudaki Çözünürlüğü (cm ³ /kgsu)
CH ₄	3,3
CO ₂	85,1
N ₂	1,5
O ₂	3,0
H ₂ S	25,0

Su ile yıkama metodu basınç altında ya da basınç olmayan ortamlarda çalışılmıştır. Basıncılı suyla yıkama metodu, yaygın olarak kullanılan biyogaz arıtma yöntemlerinden biridir. Buradaki temel esas, karbon dioksit ve hidrojen sülfürün metana göre sudaki çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır (Cuimei vd., 2018). İlkılıç (2011) çalışmasında basıncılı su içinde absorplama yönteminin ucuz ve sistemin basit olması nedeniyle en çok kullanılan yöntem olduğunu bildirmiştir. Bu yöntemle temizlenen gazın su buharıyla doymun olması nedeniyle kurutulması gereklidir. Su ile temizlemede CO₂ ve H₂S gazlarının CH₄ gazına göre suda çok fazla çözünmesinden yararlanılır. İçerisinde su bulunan absorpsiyon kulesinin altından biyogaz basınçla kuleye beslenir ve CO₂ ile H₂S suda çözündüklerinden yukarıdan CH₄ ve su buharı alınır. Bu gaz ise kurutucudan

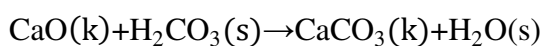
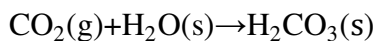
geçirildikten sonra saf CH₄ gazı elde edilir. CH₄ gazı enerjisinden yararlanılmak üzere çeşitli kaynaklarda kullanılabilir. Absorpsiyon kulesinin alt kısmından alınan suyun içerisinde ise çözünmüş halde CO₂ ve H₂S bulunmaktadır. Absorpsiyon suyu çözünmüş haldeki CO₂ ve H₂S gazları ile birlikte desorpsiyon kulesine gönderilerek içerisindeki çözünmüş gazlardan arındırılır ve gazlarından ayrılan absorpsiyon suyu tekrar tekrar kullanılabilir. Bu yöntemle ayrıştırılan CO₂ gazı ise seralarda ve kuru buz yapımında rahatlıkla kullanılabilir. Biyogazın arıtmadan elde edilen CO₂ gazından yaklaşık olarak 0,3-0,5 kg/ m³ kuru buz elde edilmektedir (Kohl&Riesenfeld, 1979).

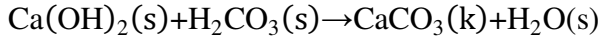
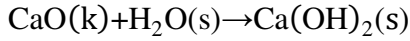
Basıncılı suyla yıkama yöntemi, günümüzde aktif olarak kullanılan biyogaz arıtım tesislerinin yaklaşık %35'inde bulunmaktadır (Abanades, 2022). Yöntem, CH₄ ile CO₂ ve H₂S'ün sudaki çözünürlüklerinin farklılığından yararlanır. CH₄ gazı, CO₂ ve H₂S gazına göre suda hemen hemen hiç çözünmez. Oysa ki, karbondioksit, hidrojen sülfür, amonyak ve ham gazda bulunması muhtemel tozlar ile mikroorganizmalar suyun içinde çokça çözünür ve su tarafından absorplanır. Su fazında absorplanan gazlar, basıncının düşürülmesiyle sistemden atılır.

Basıncılı suyla yıkama yönteminde, absorpsiyon öncesinde bir desülfürizasyon veya kurutma işleminin yapılması gerekli değildir. Yöntemin önemli avantajlarından biri, kapasite açısından yüksek esnekliğe sahip olmasıdır. Ham gazın içerdiği CO₂ oranına göre basınç ve ısı ayarlanarak tesis kapasitesinin %40 ila 100'ünü kullanmak mümkün olabilmektedir (Vijayalekshmy, 1985). Bunun yanı sıra sürekli ve tam otomasyonlu işletilebilmesi, bakım kolaylığının bulunması, sistemin güvenli bir şekilde işletilebilmesi, işletmenin iş güvenliği açısından tehlike arz etmemesi, yöntemin önemli avantajlarından bazılarıdır (Vijayalekshmy, 1985). Yöntemin yüksek elektrik sarfıyatı ve yüksek oranda metan kaçağı ise dezavantajları arasındadır (yaklaşık % 1).

2.2.2.2. Kimyasal Absorpsiyon Teknolojisi

Gaz akımından CO₂ absorbe etmek için kimyasal bir çözücü olarak CaO çözeltisi kullanılabilir. Karbondioksitin sönmüş kireç çözeltisi ile aşağıda verilen tepkimelere göre gaz fazından sıvı fazına absorbe edilmesi gösterilmiştir (Mamun & Torii, 2017).





Çeşitli kimyasal çözücüler kullanılarak absorpsiyon daha verimli hale getirilebilir (Srichat vd, 2017; Tan vd, 2015; Tan vd, 2012). MEA biyogazdaki safsızlıkları ayırmada etkin bir absorbenttir (Maile, 2017). Düşük enerji ihtiyacı ve yüksek metan kazanımı nedeniyle, amin bazlı absorpsiyonlar daha çok tercih edilmektedir. Capra vd, çalışmalarında MDEA ve MDEA/MEA karışımını absorbent olarak kullanmışlar, ASPEN Plus ile modelleme yaparak, MDEA çözeltisi ile elde edilen bulguların rejenerasyon enerjisi ihtiyacının ve ekipman maliyetinin daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır (Capra vd., 2018).

Yüksek kaliteli gaz akımı elde etmek için doğal gaz proseslerinde CO₂ giderme işlemi en gerekli basamak olduğunu belirten Tan vd (2015) çalışmalarında, CO₂'in absorpsiyon koşullarını 5 MPa'a kadar yüksek basınçta ve %20 MEA sulu çözeltisi ve MEA hibrit çözeltisini karşılaştırarak zıt akımlı dolgulu kolonda araştırmışlardır. MEA hibrit çözeltisi % 20 MEA + % 40 N-metil-2- prolidon (NMP) + %40 su karışımından oluşmuştur. Çalışmada, suyun minumum absorplama kapasitesine sahip olduğunu, NMP'nin CO₂ absorplamada en etkili kimyasal olduğunu belirtilmiştir. Basıncın artması CO₂'in uzaklaştırılmasında pozitif etkiye sahiptir (Tan vd, 2015).

Kimyasal absorpsiyon teknolojileri arasında amin çözeltisi ile yıkama işlemi yaygın olarak kullanılan gaz arıtma yöntemlerinden biridir. Yöntemde, biyogaz amin çözeltisi ile absorpsiyon kolonunda ters akım prensibi ile yıkanır ve bu yıkamayla birlikte karbondioksit gazı amin çözeltisi içinde absorplanır. Yöntemde, CO₂ absorpsiyonu için yaygın olarak kullanılan amin çözeltileri, monoethanolamin (MEA) ve diethanolamin (DEA) çözeltileridir. CO₂ ve H₂S gazlarının birlikte absorplanması için ise methyldiethanolamin (MDEA) veya triethanolamin (TEA) çözeltileri kullanılır (Vijayalekshmy, 1985). Absorpsiyon basamağında hapsedilen gazlar, desorpsiyon basamağında ayrıldıktan sonra, amin çözeltisinin geri kazanılması mümkündür. Amin çözeltisinin geri kazanımı için absorpsiyon basamağının ardından desorpsiyon ya da rejenerasyon basamağı başlatılır. Desorpsiyon basamağı ile birlikte sistemin termik enerji ihtiyacı ortaya çıkar. Sistemin enerji ihtiyacını verimli bir şekilde karşılamak ve yeni yollar geliştirilmek için optimizasyon projeleri potansiyel çalışma alanları olarak

görülmektedir. Yöntemin en önemli dezavantajı, yetersiz rejenerasyon nedeniyle sürekli bir çözücü madde tüketiminin gündemde olmasıdır. Ancak, amin yıkama ile yüksek saflıkta metan elde edilir ($> \% 99$) ve metan kaçağı çok düşük miktarlardadır ($< \% 0,1$). Bu yöntem keşfedildiği ilk zamanlarda Almanya ve Avrupa'da münferit olarak uygulanmıştır. Günümüzde ise özellikle Almanya'da amin yıkamaya sahip tesislerinin sayısı giderek artmaktadır. Amin yıkama tesisleri özellikle küçük gaz debileri ve düşük maliyetli ısı kaynakları bulunan yerlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Amin çözeltisi ile yıkama, 1930'da R. R. Bottoms tarafından patentlenmiştir (Stuckey, 1981). Bu patentte gaz akımındaki asidik bir gaz olan karbondioksitin, sulu alkonolamin çözeltisi içinde absorplanabilirliği yer almaktadır. Karbondioksit gibi asidik gazların absorpsiyonu için çeşitli amin çözeltileri kullanılmış ve etkinlikleri araştırılmıştır. Bunlardan biri olan trietanolamin (TEA) çözeltisi, ticari olarak kullanılan ilk amin çözeltilerinden biridir, ancak yüksek eşdeğer ağırlığından kaynaklanan düşük absorpsiyon kapasitesi, düşük reaktivitesi ve zayıf termal stabilitesi nedeniyle kullanımından vazgeçilmiştir (Ter Maat, 2005). Günümüzde kullanılan başlıca amin çözeltileri ise, monoetanolamin çözeltisi (MEA), dietanolamin çözeltisi (DEA) ve metildietanolamindir çözeltisidir (MDEA). Amin çözeltileri, primer amin çözeltileri (RNH_2), sekonder amin çözeltileri (R_2NH) ve tersiyer amin çözeltileri (R_3N) olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Primer ve sekonder amin çözeltileri, 1 mol amin başına 0,5 mol karbon dioksit absorplarken, tersiyer amin çözeltileri 1 mol amin başına 1 mol karbon dioksit absorplamaktadırlar (Jenangi, 1981).

Amin çözeltileri ile karbon dioksit yakalama sistemlerinde, göz önünde bulundurulacak en temel maliyet parametreleri, enerji ve işletme maliyetleridir. Bu maliyet parametreleri, absorpsiyon/desorpsiyon sıcaklığı için gerekli enerji maliyeti, uçuculuk kaynaklı çözücü kayıplarından ileri gelen maliyetler, çözücünün ısı ve oksidasyonla bozunması sonucu oluşan maliyetler, kullanılan ekipmanın korozyonu sonucu oluşan maliyetler ve kullanılan ekipmanın boyutlarının büyüklüğü sonucu gereken yatırım maliyetleri olarak sıralanabilir. Ayrıca, amin çözeltilerinin absorpsiyon hızı işletme maliyetlerini etkilerken, kimyasal bağ enerjisi de rejenerasyon maliyetini etkiler (Ter Maat, 2005). Bu nedenle amin çözeltilerinin absorpsiyon kapasitesi, absorpsiyon hızı ve korozif etkilerinin iyileştirilmesi pek çok çalışmaya konu olmuştur. Amin çözeltilerinin korozif etkileri nedeniyle sulu çözeltilerinde en çok $\%15-20$ oranında kullanılabilirler,

bu düşük oran da düşük absorpsiyon kapasitesi ve yüksek işletme maliyetine neden olur (Ter Maat, 2005). Enerji ihtiyacını düşürmek için, yüksek absorpsiyon kapasitesi olan sterik etkili amin çözeltileri geliştirilmiştir. Monoetanolaminin (MEA) sterik etkili çözeltisi, 2-amino-2-metil 1-propanol (AMP)'dür ki, bu çözelti 1 mol amin başına 1 mol karbon dioksit absorplayabilir (Jenangi, 1981). Bunun gibi sterik etkili amin çözeltisi kullanılan sistemlerde, reaksiyon sonucu oluşan iyonunun kararsız olması serbest amin oluşmasına neden olmaktadır. Yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip serbest aminlerin, sterik etki nedeniyle reaksiyon hızları düşmektedir (Mitzlaff, 1988). Sterik etkili aminlerin özellikle düşük karbon dioksit kısmi basıncında düşük reaksiyon hızları nedeniyle piperazin ya da alkilpiperazin gibi aktivatörlerle birlikte kullanılarak reaksiyon hızlarının arttırılması gerekir (Boyd, 2000).

Amin çözeltilerinin rejenerasyonu için toplam işletme enerjisinin %70'i kullanılmaktadır (Anon, 1999a). Bu enerji girdisini azaltmak için farklı aminlerin bir arada kullanıldığı karışımlardan oluşan sistemler geliştirilmiştir. Örneğin, monoetanolamin (MEA) düşük maliyetli bir primer amin olması ve yüksek reaksiyon hızı nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilir. MEA, asidik gazlara karşı, dietanolamin (DEA), diglycolamin (DGA) ve metildietanolamin (MDEA) çözeltileri arasında en kuvvetli olan bazdır. Ancak monoetanol aminin maksimum absorpsiyon kapasitesi 1 mol amin başına 0,5 mol karbon dioksittir. Tersiyer bir amin olan metildietanol aminin (MDEA) maksimum absorpsiyon kapasitesi 1 mol amin başına 1 mol karbon dioksit olmasına rağmen, reaksiyon hızı oldukça düşüktür (Munoz, 2000). Bu iki amin çözeltisinden oluşan MEA ve MDEA çözeltisi karışımında, yüksek absorpsiyon kapasitesi ve yüksek reaksiyon hızına ulaşılabilir. Bunun gibi son yıllarda farklı aminlerin karıştırılmasıyla elde edilen solventler ile yapılan çalışmalar, MEA ve MDEA, DEA ve MDEA, MDEA ve AMP gibi amin karışımlarının tersiyer ve sterik etkilileri ile yüksek denge kapasitesi ve yüksek reaksiyon hızı özelliklerine sahip olduklarını göstermiştir (Walsh, 1989).

Amin proseslerinde genellikle absorpsiyon kolonları kullanılır. Hidrojen sülfür içeren gaz karışımı, absorpsiyon kolonuna alttan girer ve yukarı doğru yükselirken, absorpsiyon kolonunun tepesinden pompalanan amin çözelti ile yıkanır. Amin çözeltisi, kolonun tepesinden aşağı doğru akarken karşılaştığı gazdaki asidik H_2S ve CO_2 gazlarını absorplar. Absorpsiyon kolonunun tepesinden zenginleştirilmiş gaz toplanır.

Absorpsiyon kolonunun altından toplanan zenginleştirilmiş çözelti ise ısı değiştiriyeye gelir ve burada ısıtıldıktan sonra sıyırma kolonuna gönderilir. Sıyırma kolonunda ise asidik gazlar zengin amin çözeltisinden ayrılır. Sıyırma kolonunu terkeden gaz faz buharından ayrılmak üzere soğutulur ve kazana geri gönderilir.

Karbondioksit ve hidrojen sülfür absorpsiyonu için genel olarak, dolgulu kolonlar, boru tipli kontaktörler, kabarcık kolonları ve püskürtmeli kuleler kullanılır. Bunlardan herbiri kendi içinde farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Dalgulu kolonlar en yaygın olarak kullanılanıdır. Boru tipli kontaktörlerde basınç düşmesi azdır ancak borularda kükürtün çökme riski olduğundan tıkanmaya sebep olabilirler. Kabarcık kolonlarda ise basınç düşmesi yüksektir. Püskürtmeli kolonlar genellikle basınç düşmesinin istenmediği uygulamalar için tercih edilmektedir (Bedell vd., 1996; Pirtle vd., 1994).

Kimyasal absorpsiyon teknolojilerinden bir diğeri ise genosorb yöntemidir. Bu yöntem basınçlı suyla yıkama yönteminin çalışma prensibine benzer ve esasen geliştirilmiş bir seleksol yöntemidir. Burada su yerine bir yıkama çözeltisi olan genosorb çözeltisi kullanılır ve basınç altında biyogazla çözelti temas ettirilir, bu esnada karbondioksit ve hidrojen sülfür genosorb çözeltisi içinde absorplanır. Sistem aynı amin çözeltisi ile yıkamada olduğu gibi çalışır. Genosorb yıkama ile, metan, karbondioksit ve hidrojen sülfür tek işlemde ayrıştırılabilir, ancak ekonomik sebeplerden dolayı hidrojen sülfür ve nemin önceden uzaklaştırılması optimizasyon için gereklidir. Genosorb içeren yıkama çözeltisinin rejenerasyonu 50 °C'sıcaklıkta ve ortam havasıyla gerçekleştirilir (Bedell vd., 1996; Pirtle vd., 1994). Bu yöntemdeki metan kaybı %1-2 arasındadır. Bu yöntem, basınçlı suyla yıkama ve basınç değişimli adsorpsiyon yöntemleri ile kıyaslandığında, daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyar.

2.2.2.3. Basınç Değişimli Adsorpsiyon Teknolojisi (PSA)

Basınç değişimli adsorpsiyon teknolojisinin temeli, biyogazın basınç altında, aktif karbon ya da zeolit gibi moleküler eleklerin kullanılması ile bileşenlerine ayrılmasıdır. Yöntem için kullanılan teknik terim Pressure Swing Adsorption'dur ve kısaca PSA olarak bilinmektedir. Bu yöntem özellikle Almanya'da sık kullanılan gaz arıtım yöntemlerinden biridir. Yöntem dört temel işlem basamağından oluşur ki bunlar; biyogazın basınçlandırılması, biyogazın adsorpsiyonu, biyogazın desorpsiyonu ve sistemin boşaltılması işlemleridir. İlk basamak olan basınçlandırma basamağında

biyogaz 6 ila 10 bar basınca kadar sıkıştırılır. Sistemin verimli ve sürekli çalışabilmesi için genellikle 4 ya da 6 adsorber aynı anda çalışır. PSA yöntemi ile biyogazdan %97 saflıkta CH_4 gazı elde etmek mümkündür. Bu yöntemle, yüksek saflıkta metan gazı elde etmek için, ham biyogazın ve ürün gazının adsorpsiyon döngüsüne tabi tutulması gerekir. Bu ise metan üretim maliyetini artırır. Üretim maliyetlerinin artması yöntemi dezavantajlı hale getirir. Adsorbanların kullanım süreleri uygun koşullar altında çalıştırıldığında sınırsızdır, fakat bunun için kükürtsüz ve kurutulmuş bir ham biyogaza ihtiyaç duyulur. Ham biyogazın bileşiminde bulunan su, hidrojen sülfür ve diğer muhtemel minör bileşenler, karbon moleküler eleklerin gözeneklerinin bozulmasına ve tıkanmasına, böylelikle de sistemin ayırma gücünün kalıcı bir şekilde zarar görmesine ve hatta durmasına neden olur. Yöntemin elektrik enerjisi ihtiyacı sürekli basınç değişimi nedeniyle görece daha yüksek bir konumdadır, bu da yöntemi dezavantajlı hale getirir. Enerji gereksiniminin yüksek olması, yöntemin kullanım alanlarını kısıtlar ve yöntemi daha çok küçük kapasiteli gaz arıtmaları için uygun hale getirir. Ayrıca, atık hava ile birlikte yüksek metan kayıpları yaşanması yöntemi dezavantajlı hale getirir (yaklaşık % 1-5).

PSA yönteminde karbon dioksit, gözenekli katılar tarafından fiziksel adsorpsiyonla yakalanmaktadır. Karbon dioksit, yüksek basınç altında gözeneklere adsorplanmakta ve basıncın düşürülmesi ile serbest bırakılmaktadır (Kayhanian, 1988). Karbon dioksit ile adsorbent arasında herhangi bir kimyasal bağ oluşmadığı için, rejenerasyon işlemi için gerekli enerji ihtiyacı diğer yöntemlere göre düşük olmaktadır (Röhr, 1990). PSA yönteminde adsorbent olarak sodyum ve potasyum karbonatlar, gözenekli metaller, alimüna, silika, aktif karbon, zeolitler ve metal organik çatılar kullanılabilmektedir. Zeolit, aktif karbon ve metal organik çatılar geniş yüzey alanları sayesinde yüksek karbon dioksit yakalama kapasitesine sahiptirler. Ancak adsorpsiyon işlemi yüksek basınç gerektirmektedir (Stern, 1998). Zeolitlerin ve aktif karbonun karbon dioksit/azot seçicilikleri incelendiğinde, karbon dioksit göre seçiciliklerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında su buharıyla temas etmeleri halinde bozunmaya uğramaları dezavantaj oluşturmaktadır (Li, 1993). Sorbentler günümüzde uçak, denizaltı ve uzay araçlarında ortam havasından karbon dioksitin giderilmesi için kullanılmaktadırlar (O'keefe, 2000). Yüksek maliyetle elde edilen sorbentlerin geniş çaplı sanayi uygulamalarında kullanılmaları ekonomik açıdan elverişsizdir (Persson,

2007). Sorbentler çok geniş yüzey alanları gerektirmeleri, basınç düşmesi yaratmaları ve ısı aktarım zorlukları gibi nedenlerle büyük çaplı emisyonların yakalanmasında tercih edilmemektedirler (Stern, 1998).

2.2.2.4. Aktif Karbon ile Ayırma Teknolojisi

Aktif karbon ile ayırma teknolojisi, hidrojen sülfürün aktif karbon tarafından adsorblanması esasına dayanır. Aktif karbonun reaksiyon hızının ve yükleme kapasitesinin artırılması için, potasyum iyodür ve kalsiyum karbonat gibi maddeler kullanılarak su geçirmez hale getirilmesi gerekir (Bedell vd., 1996, Pirtle vd., 1996).

Aktif karbon ile ayırma teknolojisi günümüzde endüstriye uyarlanmış bir teknolojidir. Endüstri uygulamalarından biri Carbotech firması tarafından İsveç'te kurulmuştur ve tesis 170 m³/saat debi kapasitelidir. Ayrıca Carbotech firması tarafından İsviçre'de anaerobik arıtma sisteminden çıkan 55 m³/saat debideki biyogazın desülfürizasyonu üç adet tesis daha kurulmuştur. Cirmac BV Hollanda firması ise Carbotech prosesine kıyasla gelişmiş iki adet tesis daha kurmuştur. Firma tarafından kurulan tesis 1600 m³/saat kapasitelidir ve tesiste sülfür gazları alınan biyogazın PSA teknolojisi kullanılarak karbondioksiti gidermektedir ve metan bakımından zenginleştirilen gaz, doğal gaz hatlarına verilmektedir (Fouhy ve Shelley, 1997).

2.2.2.5. Kriyojenik Yöntemler ile Ayırma Teknolojisi

Kriyojenik yöntemler kullanılarak karbon dioksit sıvılaştırılabilmekte, sıvılaştırılan karbondioksit ise kolaylıkla taşınabilir ve depolanabilir hale gelmektedir. Temelde iki basamaktan oluşan yöntem, baca gazının ilk önce 100-130 °C'ye soğutulması, ardından 100-200 atm'ye sıkıştırılması esasına dayanır ve sonuçta yüksek saflıkta sıvı karbon dioksit elde edilir (Hagen, 2001). Ancak yöntemin yüksek enerji ihtiyacı endüstriyel ölçekte uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

İlk zamanlarda baca gazlarından CO₂ ayırmak için geliştirilen yöntem, biyogazdaki CH₄ ile CO₂'in ayrılması için de kullanılmış, biyogaz arıtma işlemlerinde sıvı halde saf karbondioksit üretilebileceği açıklanmıştır (Vijayalekshmy, 1985). Çalışmada, yöntemin biyogaz arıtmada kullanılabileceği ancak teknik zorlukların yöntemin uygulanmasını zorlaştırdığı, öncesinde desülfürizasyonun ve kurutma basamaklarının olması gerektiği

bildirilmiştir. Kriyojenik yöntemlerle yüksek kaliteli metan gazı elde edilmiş ($> \% 99$) ve çok düşük metan kayıpları tespit edilmiştir ($< \% 0,1$) (Vijayalekshmy, 1985). Yüksek kalitede metan ve karbondioksitin elde edilmesi yöntemin geliştirilmesinin önünü açmaktadır ancak, yüksek enerji ihtiyacı yöntemin önündeki en önemli sorunların başında gelmektedir.

2.2.2.6. Biyolojik Yöntemlerle Ayırma Teknolojisi

Hidrojen sülfürü arıtmak amacıyla geliştirilen biyoteknolojik proseslerin temeli, mikroorganizmaların kükürt çevriminde oynadığı rolün sülfid oksidasyonu için kullanılması esasına dayanır. Kükürt, doğada devamlı bir çevrim içindedir ve yaygın olarak sülfid, sülfat ve elementel kükürt halinde bulunur, kimyasal ve biyolojik prosesler yoluyla devamlı yükseltgenip indirgenerek çevrimini sürdürür. Kükürdün yükseltgenmesi ve indirgenmesi şeklinde cereyan eden kükürt çevrimi iki grup bakteri tarafından gerçekleştirilir (Fischer, 1988). Sülfidin kademeli olarak önce elementel kükürt ve ardından sülfata oksidasyonunu sağlayan birinci grup bakteriler fototrofik ve renksiz kükürt bakterileridir. Sülfat indirgeyen bakteriler, organik bileşikleri yükseltger ve serbest elektronlarını sülfata transfer ederler. Kükürdü sülfata yükseltgeyen ikinci grup bakteriler ise kemolitotrofik thiobacilli ve fototrofik kükürt bakterileridir. Bu bakteriler indirgenmiş kükürt bileşiklerini sülfata yükseltgerler. Sülfat, kükürt türevleri içinde en fazla yükseltgenmiş bileşik olduğundan en zararsız olanıdır. Fakat sülfat alıcı ortama verilirse anaerobik koşulların oluşması durumunda tekrar sülfide indirgenebilir. Bunu önlemenin yolu sülfid oksidasyonunu elementel kükürt aşamasında durdurmaktır. Böylece elementel kükürt sistemden uzaklaştırılıp alıcı ortama yükseltgenmiş kükürt bileşiklerinin verilmesi önlenmiş olur.

Wilson vd (2016) yaptıkları çalışmada endüstriyel CO₂ emisyonlarının geridöngüsü ve yakalanarak azaltılması için mikroalgleri kullanmışlardır [Wilson vd, 2016)]. Çalışmalarında CO₂'i yakalamak için fotobiyoreaktör (PBR) dizayn etmişlerdir. Sürekli çalışma prensibi ile işletilen PBR, Mayıs-Eylül 2015 tarihleri arasında çalıştırılmış ve 0,1-0,2 g/L/gün) mikroalg üretimi gerçekleşmiştir. Maksimum CO₂ yakalama verimliliği günışığı zamanlarında pik yapmış, bu dönemlerdeki CO₂'in %81'inin yakalandığını kaydetmişlerdir. Ortalama CO₂ yakalama verimliliği %44 olarak kaydedilmiştir. East Bend İstasyonunda kurdukları PBR sadece CO₂ gazını yakalamakla

kalmamış aynı zamanda NO_x ve SO_x 'leri de uzaklaştırmıştır. PBR, NO_x 'leri %42 oranında uzaklaştırırken SO_x 'lerin %100'ünü uzaklaştırmıştır. PBR Ecotect Analisis Software programı ile çalıştırılmıştır. Bu çalışmada inovatif 18,000L pilot ölçekli fotobiyoreaktör ve Kentucky bölgesine ait *Scenedesmus* strain (*Scenedesmus acutus*, UTEX B72) kullanılmıştır. Alg üretimi, yaz aylarında kabaca $\geq 30 \text{ g/m}^2/\text{gün}$ değerlerine ulaşmış, aralık ayında ise $10 \text{ g/m}^2/\text{gün}$ değerlerine kadar gerilemiştir.

2.2.2.7. Membran ile Ayırma Teknolojisi

Membran ile ayırma teknolojisi, biyogaz arıtma çalışmalarında son yıllarda kullanılan yeni bir yöntemdir ve gelişme aşamasındadır. Membranlardan gaz akımının geçişi basınç ile sağlandığı için, genellikle yüksek basınçlı gaz akımlarından karbon dioksitin yakalanmasında kullanılır. Membran sistemlerinde gaz akımı ve absorbent arasındaki temas yüzeyinin artması ekipman boyutlarının küçülmesini sağlar. Seçiciliğin artması, yüksek saflıkta metan elde edilmesi ve buharlaşma nedeniyle yaşanan çözücü kayıplarının olmaması yöntemin en önemli avantajlarından (Truong, 2005).

Yöntemin işleyiş prensibi, farklı büyüklükteki gaz moleküllerinin difüzyon hızlarının farklı olması esasına dayanır. Biyogazı oluşturan ana bileşiklerden metan (molekül ağırlığı 16 g/gmol), karbondioksit (molekül ağırlığı 44 g/gmol) ve hidrojen sülfür (molekül ağırlığı 34 g/gmol) bileşiklerinin molekül büyüklükleri birbirlerinden farklıdır. Dolayısıyla difüzyon hızları da birbirlerinden farklı olacağından bu yöntemle ayrılabilirler. Nispeten küçük bir molekül olan metan, membranların birçoğunun içinden, karbondioksit veya hidrojen sülfür gazlarına göre daha hızlı geçer.

Biyogazın ana bileşeni olan CH_4 gazını, membranlı gaz ayırma tekniği ile içerisindeki CO_2 ve H_2S gibi kirletici gazlardan ayırmak ve daha kaliteli ve ekonomik şekilde metan gazı elde etmek için membranın yapıldığı malzeme ve membran şekli öne çıkan parametrelerdir. Son yıllarda, laboratuarda hazırlanan polimerik membranlar ile biyogaz içinde hacimce en yüksek kirletici gaz olan CO_2 'in ayrıştırılması konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. Krich vd yaptıkları araştırmada, biyogaz içerisindeki kirletici gazları, polimer bazlı membranlar kullanarak ayırmayı hedeflemişler, polimer bazlı membranlardan asimetric kılcal borular (asymmetric hollow fiber) ve sarmal modül membranlar (spiral wound) ile çalışmalar yapmışlar ve sonuçlarını yayınlamışlardır. Bu modüllerde birim modül hacmi için maksimum membran alanı kullanılarak ayırma

kapasiteleri incelenmiş ve her iki modülün ekonomik avantajlar sunduğunu belirtmişlerdir (Krich vd, 2005).

Membran ile ayırmada gazın saflığı ve ayırma verimliliği, membranın türü, membranın yüzey alanı, gaz akış hızı ve membranda gazın aldığı yolun uzunluğu gibi parametrelere bağlıdır (Biyogaz kılavuzu, 2010). Membranların farklı gazlara karşı seçiciliği, membranın yapıldığı materyalin türü ile yakından ilişkilidir. Karbon dioksit gazının ayrılması için kullanılan membran malzemeler polimerik, metalik ve seramik olarak sınıflandırılabilir.

Membranlı gaz ayırma tekniklerinde kullanılan polimerik membranların performanslarını arttırabilmek için membran matrisine seçici bir özellik taşıyan dolgu maddesinin eklenmesi birçok araştırmaya konu olmuştur. Poliimit (PI) ve Polieterimit (PEI) yapısına seçici özelliği olan dolgu maddeleri eklenerek, homojen ve dolgulu membranın, gaz geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin geliştirilmesi ve biyogaz için uygunluğu araştırılmıştır (Anon, 1999b). Bu dolgu maddelerinden biri olan zeolit, moleküler boyuttaki gözenekli yapısıyla güçlü bir adsorban olarak, membranın adsorpsiyon ve difüzyon seçiciliğini etkilediği ve membranın performansını değiştirdiği literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir.

Nijayalekshmy, çalışmasında kullanacağı membranları cam levha üzerine belli kalınlıkta (500–1000 μm) dökerek hazırlamıştır. Cam levha üzerine dökülen membranın çözücüsünün uçurulması amacı ile cam levhalar vakumlu bir etüve yerleştirilmiş ve azot gazı altında çözücü uçurulmuştur. Cam levhadan ayrılan membranlar, yapısındaki mekanik gerilmeleri gidermek için yüksek sıcaklıkta (150-300 $^{\circ}\text{C}$ de) tavlammıştır (Nijayalekshmy, 1985). Tavlama sıcaklığı membran performansını belirlemede önemli bir parametredir. Bu şekilde hazırlanmış olan membranlar sabit hacimli gaz ayırma hücresine yerleştirilerek, oda sıcaklığındaki gaz geçirgenlikleri test edilmiştir. Membranların gaz geçirgenlik değerleri ölçülürken deneyler en az iki kez bazen de üç kez yapılmıştır ve ölçümler alınmıştır. Gaz geçirgenlik deneyleri önceleri 8-10 saat kadar sürdürülürken daha sonraları, elde edilen sonuçların da yardımıyla 2-5 saat aralığında sabit gaz geçirgenlik değerlerine ulaşıldığı gözlenmiştir (Nalbant, 1984). Homojen membranlarda sabit gaz geçirgenlik değerlerine 4-5 saatlik bir sürede, dolgulu membranlar da ise 2-4 saat gibi daha kısa bir sürede ulaşılmıştır. Hazırlanan

membranların gaz ayırma performanslarını göstermek açısından içerisinde % 35 CO₂ ve % 65 CH₄ gazı bulunan ve debisi 100 g/mol/san olan bir gaz karışımı kullanılmıştır. İdeal şartlarda (bileşenlerin birbirini etkilemediği durum) en iyi CO₂/CH₄ seçiciliği (31,5), 230 °C de tavlanan ve 3 bar basınçta denen PI membran sağlamıştır. Aynı sıcaklık ve basınçta PEI ise 17,5 lik bir CO₂/CH₄ seçiciliği göstermiştir. Elde edilen sonuçlardan % 65 CH₄ ve % 35 CO₂ içeren bir biyogaz karışımından PEI ve PI membranlar kullanılarak ayrılan gaz içerisindeki CO₂ yüzdesi sırasıyla % 95 ve % 97'ye çıkarılabilmektedir (Nijayalekshmy, 1985).

Membran yöntemiyle baca gazından karbon dioksitin yakalanmasında, membran baca gazı ve absorbent arasında ara yüz görevi görür. Genellikle baca gazı membran içerisindeki tüp demetlerinden geçerken, karbon dioksit seçici solvent ceket kısmından geçmektedir. Karbon dioksit solvent tarafından absorplandıktan sonra desorpsiyon için bir sıyırıcıya veya başka bir membrana gider. Burada desorbe olan solvent tekrar kullanılmak üzere membrana geri beslenir (Rautenbach, 1994). Membran yönteminin günümüzde endüstriyel uygulamaları bulunmasına rağmen, büyük ölçekli karbon dioksit emisyonları için bir uygulama yoktur. Membranların rejenerasyonu için gerekli yüksek enerji ve kullanılan malzemelerin maliyeti yöntemi pahalı kılmaktadır (Li, 1993).

Selüloz ve çamdan elde edilen odun hamuru pülünün, poliimit gibi özel polimerlerden üretilen membranlar ile aynı seviyede biyogaz ayırma performansına sahiptir (Lie, 2005).

2.2.2.8. Demir ve Demir Bileşikleri Kullanan Ayırma Teknolojisi

Gaz karışımlarından H₂S'yi ayırmak için demir ve bileşiklerinin kullanıldığı en eski ayırma yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde H₂S içeren gaz, demir oksit ve odun talaşları ile doldurulmuş tanklardan geçirilerek temizlenir. Toplam kükürt miktarı belirli bir seviyeye geldiği zaman reaksiyon hızı düşer. Bu dönemde kullanılmakta olan demir bileşiği yenisi ile değiştirilir. Demir bileşiklerinin rejenerasyonunun yapılamaması yöntemin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Yöntem, genellikle küçük gaz debilerinde veya büyük tesislerde gaz arıtıldıktan sonra nihai temizleme amacıyla kullanılmaktadır.

2.2.3. Kurutma

Fermentörden elde edilen biyogaz, neme doymuştur ve nem oranı %100'dür. Biyogazın içerdiği bu nem H_2S ve CO_2 ile tepkimeye girerek asit oluşturur ve bu asitler korozyon etkisi gösterirler ve gazın geçtiği ve işlendiği düzenekleri korozyona uğratarak tahrib ederler. Bu tahribatın giderilmesi için biyogazın içerdiği nemin alınması, gaz karışımından uzaklaştırılması gerekir. Gaz karışımından su buharının ayrılması, başka bir deyişle gazın kurutulması çeşitli yöntemlerle yapılabilir.

Biyogazın kurutulması için kullanılan yöntemler, yoğunlaştırarak kurutma yöntemi, adsorbsiyonlu kurutma (silika jeli, aktif karbon) yöntemi ve absorbsiyonlu kurutma (glikol yıkama) yöntemleridir. Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.2.3.1. Yoğunlaştırarak Kurutma

Yoğunlaştırarak kurutma yönteminin çalışma prensibi, biyogazın yoğunlaşma noktasının altına düşecek şekilde soğutulması, soğuyan nemin yoğunlaşarak sıvı hale gelmesi ve sıvılaştıran suyun sistemden atılması şeklindeki işlem basamaklarından oluşur. Yoğunlaştırarak kurutmada biyogazın soğutulması işlemi, genellikle gaz hattında gerçekleştirilir. Bu nedenle gaz hattı sıvının toplanacağı yöne doğru hafif eğimli olarak yapılır ve hattın sonuna bir nem ayrıştırıcı ekipman monte edilir. Biyogazın soğutulmasında ön koşul, gaz hattının soğutma işlemi için yeterli uzunluğa sahip olmasıdır. Ortam ısısının yeterli gelmediği durumlarda ilave soğutma gerekli olabilir, bu ilave soğutma için soğuk su sirkülasyonundan yararlanılabilir (Urban, 2009). Soğuk su sirkülasyonu ile 3-5 °C'nin altındaki sıcaklıklara ulaşılabilir ve bu sıcaklıklarda su buharı biyogazdan yoğunlaşarak ayrılır. Aynı zamanda su buharının içinde çözünmüş olan bazı gaz bileşiklerde sistemden ayrılır. Nem ayrıştırıcılar düzenli olarak boşaltılmalıdır, bu nedenle kolay erişilebilir yerlerde olmalıdır. Nem ayrıştırıcının donmaya karşı korumalı olması ya da donmaması için mutlaka izole edilmesi gereklidir. Yoğunlaştırarak kurutma bütün hacimsel akımlar için uygulanabilir bir yöntemdir.

2.2.3.2. Absorbsiyon Kurutması

Absorpsiyon ile gazın kurutulması yöntemi fiziksel bir yöntemdir. Bu yöntemde, gaz fazının içindeki su buharı, bir absorpsiyon kolonunda glikol veya trietilen glikol

tarafından absorplanır. Ardından, su buharı ile glikol çözeltisinin birbirinden ayrılması ve su buharının deşarj edilmesi için bir rejenerasyon basamağına ihtiyaç duyulur. Rejenerasyon basamağı için su-glikol çözeltisi karışımı 200 °C'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta su buharlaşarak sistemden atılır. Bu denli yüksek sıcaklıklara çıkılması sistemin ekonomik olmasını engeller, bu nedenle, yöntem ancak yüksek debili (500 m³/h) akımlara uygulanabilir (Biyogaz kılavuzu, 2010).

2.3. Gaz Absorpsiyonu

Bir gaz karışımının uygun bir sıvı faz ile temas ettirilmesiyle, bu gaz karışımında bulunan bir veya daha fazla sayıda bileşenin tercihli olarak ayrılması işlemi gaz absorpsiyonu olarak tanımlanır. Ya da çözünebilir bir gazın, inert bir gaz ile yaptığı karışımdan, çözünen gazın içerisinde çözünebildiği bir sıvı yardımıyla alınmasıdır (Treybal, 1981). Gaz absorpsiyonu, absorpsiyon ve desorpsiyon olarak bilinen kütle transfer işlemleri şeklinde gerçekleşir. Absorpsiyon basamağındaki gaz fazda bulunan çözünen madde, sıvı faza geçer; desorpsiyon basamağında ise sıvı fazda çözünmüş haldeki bileşen sıvı fazdan ayrılarak sistemi terk eder. Gaz absorpsiyonu için amonyak-hava karışımından, amonyağın su ile yıkanarak ayrılması, baca gazındaki kükürt dioksitin (SO₂) alkali çözeltiyle, karbondioksitin (CO₂) sulu amin çözeltiyle ile yıkanarak ayrılması örnek olarak verilebilir.

Absorpsiyon sistemleri gaz ve sıvı fazların temas şekline göre, kademeli temas (kademeli kolon) ve diferansiyel temas (dolgu kolon) olarak iki başlık altında incelenir. Gaz absorpsiyon sistemlerinin tasarımı yapılırken, gaz karışımı için en uygun çözücünün belirlenmesi, dolgu kolonlarda kolon çapı, kolon yüksekliği, dolgu tipi ve dolgu yüksekliğinin belirlenmesi, plakalı kolonlarda plaka sayısının belirlenmesi, her iki kolon için akışkan hızlarının belirlenmesi önemli parametrelerden bazılarıdır.

Absorpsiyon işlemi üç temel basamaktan oluşur. Bunlar, gaz ve sıvının uygun bir düzenekle bir araya getirilmesi ve temasın sağlanması, gaz ve sıvı fazın birbiriyle dengeye gelmesinin sağlanması (gazdan sıvıya kütle aktarımı) ve üçüncü olarak gaz ve sıvı fazlarının birbirinden ayrılması işlemleridir. Bu işlemlerden ikinci basamakta verilen gazdan sıvıya kütle aktarımı basamağının gerçekleşmesi için, ayrılması istenen maddenin her iki fazdaki derişimi, her bir fazın kütle aktarım katsayısı, maddenin sıvıdaki çözünürlüğü ve düzenepteki gaz-sıvı ara yüzey alanı önemli parametrelerdir.

Biyogazın saflaştırma yöntemleri arasında, basınçlandırılan biyogazın su içine gönderilerek, basınç altında CO_2 ile H_2S gazlarının sulu çözeltide absorplanması ve CH_4 gazının serbest kalarak saflaştırılması ile sonuçlanan bu yöntem, hem basit hem de düşük maliyetli olması ve herhangi bir kimyasal madde içermemesi nedeniyle endüstriye uygulanabilecek en uygun yöntemdir. İncelenen birçok tesiste bu yöntemin tercih edilmiş olduğuna rastlanılmıştır. Bu yöntemde CO_2 ve H_2S gazlarının CH_4 gazına göre su içindeki çözünürlüklerinin fazla olmasından yararlanılacaktır. CO_2 gazının sudaki çözünürlüğü 1.8 g/Lt iken, CH_4 gazının sudaki çözünürlüğü 4 mg/Lt'dir (Kohl & Nielsen, 1997).

2.3.1. Gaz Absorpsiyonunda Çözeltiler

Çözeltiler, gaz absorpsiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Gaz bileşenini iyi bir şekilde ayırmak için iyi bir çözeltiye ve optimal bir çözelti derişimine ihtiyaç duyulur. Gaz absorpsiyonunda çözeltiler ideal ve ideal olmayan çözeltiler olmak üzere iki başlık altında incelenebilirler.

2.3.1.1. İdeal Olan Sıvı Çözeltiler

İdeallik, madde moleküllerinin boyut, yapı ve kimyasal karakter olarak benzerliğini gerektirir. Gerçekte ideal çözelti yoktur. Gerçek karışımlar ancak sınırda ideallığe yaklaşırlar. İdeal çözeltileri tanımlayan özellikler aşağıda verilmiştir.

- Karışma olayı, moleküller arası ortalama çekme ve itme kuvvetlerini etkilemez.
- Çözeltinin hacmi, derişim (mol kesri) ile doğrusal olarak değişir (Amagat Kanunu).
- Maddelerin karışması sırasında ısı absorplanması veya ısı açığa çıkışı olmaz. Ancak, gazların sıvılarda absorpsiyonu için bu koşul, gazın yoğunlaşma ısını içermez.
- Çözeltinin toplam buhar basıncı, derişim (mol kesri) ile doğru orantılıdır.

İdeal bir sıvı çözeltisi ile dengede bulunan bir gaz karışımı, ideal gaz kanununa uyuyorsa, çözünen gazın kısmi basıncı (P), aynı sıcaklıktaki buhar basıncı (P_0) ile çözeltideki mol kesrinin (x) çarpımına eşit olur (Rault kanunu).

$$P=xP_0 \quad (2.11)$$

İdeal gaz kanununun uygulanabileceği sınırın üzerindeki toplam basınç değerlerinde çalışıldığında, basınç terimi yerine fugasiteler alınarak aynı kanun uygulanabilir (Lewis-Randall kanunu). Böylece sıvı fazın ideal varsayılabildiği hallerde, bir gazın denge kısmi basıncı, deneysel işleme gerek kalmadan, yalnız çözelti özelliklerinden yararlanarak hesaplanabilir.

2.3.1.2. İdeal Olmayan Sıvı Çözeltileri

İdeal olmayan çözeltilerde, çözünen maddenin sıvıdaki derişiminin yüksek ($x \approx 1$) olmadığı hallerde 4.1 bağıntısı hatalı sonuç verir. Bu durumda, sıvı faz ile dengedeki çözünen gazın kısmi basıncı, Henry Kanunu ile ifade edilir. Henry sabiti (H), özellikle sıcaklığın bir fonksiyonudur (Treybal, 1891).

$$P=xH \quad (2.12)$$

Gaz fazın ideal olmaması ve sıvı faz ile kimyasal etkileşmesi veya elektrolitik ayrışma (dissociation), sıvı çözeltilerde geniş bir derişim aralığında Henry kanunundan sapmaya neden olur. Gazların çoğu 5 atmosfer basınca kadar Henry kanununa uyar. Çözünürlüğün düşük olduğu hallerde ($x \approx 0$) (hidrojen su sistemi) aynı kanun 34 atmosfere kadar uygulanabilir. Sıvıda kimyasal etkileşme olmadıkça, kritik sıcaklığın altında (Buhar halinde) ve doymunluk değerinin yaklaşık %50'sine kadar olan basınçlarda, gazlar Henry kanununu izler (Treybal, 1981).

2.3.2. Absorpsiyon Sistemlerinde Termodinamik Denge İlişkileri

Absorpsiyon sistemlerinde, öncelikle denge verilerine, (P-X) veya (X-Y) bağıntısına gerek duyulur. Dengedeki sistemlerde, gaz fazındaki kısmi basınçları sistemin ideal oluşuna, sıcaklık ve toplam basınca bağılı olarak değişir (Treybal, 1981).

Gaz fazın ve bu fazla dengedeki sıvı çözeltilisinin ideal davrandığı sistemlerde, bir gaz bileşenin kısmi basıncı, Dalton Kanunu ($P=yP_t$) yardımı ile gaz fazın özellikleri cinsinden veya Rault kanunu yardımı ile sıvı fazın özellikleri cinsinden ifade edilebilir. Sıvı ile dengedeki bir gaz fazın çözünen bileşenin kısmi basıncı ise benzer şekilde, gaz fazın ideal olduğu ve Henry Kanununun uygulanabildiği sistemlerde, Dalton Kanunu

yardımı ile gaz fazın özellikleri cinsinden veya Henry Kanunu yardımı ile sıvı faz özellikleri cinsinden bulunan kısmi basınç değerleri eşit olduğundan dolayı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$y = \left(\frac{H}{P_t} \right) x = mx \quad (2.13)$$

Bu bağıntılar yardımı ile gaz bileşenin sıvıdaki çözünürlüğü ve ayrıca sistem sıcaklığının ve basıncının bir fonksiyonu olarak istenen denge eğrileri elde edilebilir.

2.3.3. Gazların Çözünürlüğü

Bir gaz, uçucu olamayan bir sıvı ile sistem sıcaklığı ve basıncında dengeye geldiği an çözünen gazın sıvıdaki derişimi (x), gaz çözünürlüğü olarak bilinir. Her bir gaz sıvı sistemi için genellikle deneysel olarak bulunması gereken gaz çözünürlüğünün, absorpsiyon hızını artırması ve gerekli çözücü miktarını azaltması açısından yüksek olması istenir.

Sistemin ideallik derecesine bağlı olarak, çözünürlük sistem basıncı ve sıcaklığı ve seçilen çözücü ile değişebilir. Verilen bir sıvı derişimi için çözünen bileşenin gaz fazındaki denge basıncı o gazın çözünürlüğünün bir ölçüsüdür. Sabit sıcaklıkta çözünürlük, sistem basıncı ile değişir. Yeterli basınç uygulandığında gazın yoğunlaşarak sıvı faza tamamen çözünmesi mümkündür (Treybal, 1981).

Gaz çözünürlüğü, Van't Hoff prensibi uyarınca sıcaklıkla da değişir. Bir gazın çözünmesi sonucu genellikle ısı açığa çıktığından, dangedeki bir sistemin sıcaklığı artırıldığında gazın çözünürlüğü azalır. Diğer yandan hidrojen, oksijen, azot ve metan gibi düşük molekül ağırlıklı birçok gazın sudaki çözünürlüğü, 100°C sıcaklığın ve atmosfer basıncının üzerinde, sıcaklık artışı ile artar (Treybal, 1981).

Tek bir gaz yerine bir gaz karışımının sıvı ile dengeye getirildiği bazı özel hallerde (denge, gaz karışımı için kısmi basınçlar cinsinden ifade edilebildiği sürece) her bir gazın denge çözünürlüğü, diğer gazların varlığından bağımsız olacaktır.

Çözünürlüğün yüksek olması için öncelikle, çözünenin kimyasal yapısının çözücüye benzer olması araştırılır. Oluşan çözeltilerin ideal olduğu hallerde, mol kesirleri cinsinden gaz çözünürlüğü, çözücüye bağlı değildir. Bu durumda, bir gazın herhangi bir çözücü

içeren ideal bir çözeltideki çözünürlüğü her zaman aynıdır ve çözücü sıvının yapısı çözeltinin ideallliğini belirlemekten başka bir etki yapmaz.

Ancak, çözünürlük ağırlık kesirleri cinsinden ifade edilirse, düşük molekül ağırlıklı çözücüler için daha yüksek çözünürlük değerleri elde edilir. Bu durumda, düşük molekül ağırlıklı çözücülerin kullanılması gerektiği açıktır.

Çözücü ile çözünen arasındaki kimyasal tepkime, gaz çözünürlüğünün artmasına neden olmakla beraber, çözücünün yeniden kullanılmak üzere geri kazanılabilmesi, bu tepkimenin tersinir olması ile mümkündür. İdeal olmayan çözeltilerde gaz çözünürlüğü, sıvıda uçucu olmayan bir bileşenin (sulu tuz çözeltisi gibi) varlığı ile de etkilenebilir.

Absorpsiyon kolonlarında, genellikle su ve uçucu olmayan organik çözücüler kullanılmaktadır. İdeal bir çözücüde olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir.

1. İyi çözme özelliği olmalıdır.
2. Uçucu olmamalıdır.
3. Korozif olmamalıdır.
4. Kararlı olmalı ve kolay bozulmamalıdır.
5. Düşük viskoziteli olmalıdır.
6. Köpük oluşturmamalıdır.
7. Alevlenmemelidir.
8. Ucuz olmalıdır.

Genel olarak, bir gazın bir sıvıdaki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalır, basınç arttıkça artar. Basınç arttıkça sıvı içerisinde daha fazla gaz çözünür. Basınç düştüğü zaman ise bu işlemin tersi gerçekleşir ve çözünmüş olan gaz, kabarcıklar halinde serbest kalmaya başlar. Günlük yaşantımızda sıvı içinde gaz çözünmesi olayına asitli içecek şişelerinde rastlarız. Bu tür içecekler bünyelerinde çözünmüş halde CO₂ gazı (Karbondioksit) bulundurulur. Eğer şişeyi çalkalayıp açarsak gazın serbest kalması çok kolay bir şekilde gerçekleşir ve bir kısım gazla karışmış sıvı şişenin dışına taşar.

2.3.4. Çözücü Seçimi

Absorpsiyon işlemlerinde amaç, özel bir çözelti elde etmek ise, çözücü, ürünün yapısına bağlı olarak seçilmelidir. Amaç, bir gaz karışımından bazı bileşenlerin giderilmesi ise çözücüde belirli özellikler aranır. Bu özellikler arasında, gazın çözünürlüğü, çözücünün uçuculuğu ve korozyon etkisi, maliyeti, vizkozitesi ve sağlığa zararlı etkileri, tutuşabilirliği, kimyasal açıdan kararlı oluşu ve düşük donma noktasına sahip oluşu gibi diğer faktörler sayılabilir (Treybal, 1981).

Uçuculuk yönünden absorpsiyon işlemini terk eden gaz, genellikle çözücüsü ile doymuş olduğundan, bu yolla oluşacak çözücü kayıplarını önlemek üzere, düşük buhar basıncına sahip çözücüler kullanılmalıdır. Gerekirse, daha az uçucu olan bir ikinci sıvı, buharlaşan sıvının geri kazanılmasında kullanılabilir.

Çözücünün korozyon etkisinden dolayı, kolay bulunamayan ve pahalı yapı malzemelerinin seçimi gerekebilir.

Çözücünün kolay ve ucuz bulunabilir olması, kayıpların yüksek maliyete neden olması açısından da önemlidir. Bu yönden, su en sık kullanılan genel bir absorpsiyon sıvısıdır.

Ayrıca, yüksek absorpsiyon hızları sağlamak, absorpsiyon kolonunun taşma karakteristiklerini iyileştirmek ve iyi bir ısı aktarımı sağlamak için çözücü viskozitesinin düşük olması istenir (Treybal, 1981).

2.3.5. Absorpsiyonda Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

Absorpsiyon kolonları gaz ve sıvı fazların temas şekline iki başlık altında incelenebilir. Bunlardan biri, kademeli kolon (kademeli temas), diğeri ise dolgulu kolon (diferansiyel temas) dur. Her iki çeşitte yer alan gaz absorpsiyon cihazlarının tasarımında temel gereksinim gaz ve sıvı fazların yeterli ve etkili bir şekilde temas halinde olmasıdır. Kademeli ve dolgulu absorpsiyon kolonları aşağıda detaylı şekilde incelenmiştir.

2.3.5.1. Kademeli Gaz Absorpsiyonu Kolonları

Kademeli kolonlar büyük ölçekli işletmelerde, sıvı akış hızı düşük, gaz akış hızı yüksek olduğunda, ardarda soğutma gerekmesi durumunda, akışkanın taşıdığı katılar tarafından kolonun tıkanma ihtimali varsa tercih edilirler. Ancak, kademeli kolonlarda, sıvı hold-

up yüksektir, basınç düşmesi yüksektir ve geniş gaz ve sıvı akış hızı aralıklarında kullanılabilirler.

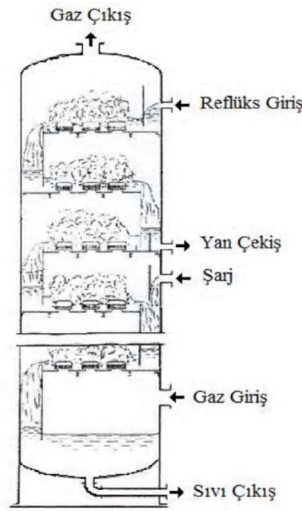
Kolonlar silindirik yapıdadırlar. Ceket kısmı, kullanılan sıvı gaz akımı özelliklerine göre cam, plastik, tahta veya metalden yapılmışlardır. Kolon çapı 1-10m arasında olabilir. Raflar ise kullanılan akımlar tarafından korozyona uğramayacak metal veya alaşımlardan yapılabilir. Bu raflar çoğunlukla dairesel olup, çapları 1-2 cm'den 8-9 cm'ye kadar değişebilir.

Kademeli gaz absorpsiyonu kolonları temelde sıvı ve gazın kademeli olarak temas şekline göre kampana raflı ve delikli raflı kolonlar olmak üzere iki çeşittir.

Kampana Raflı kolonlardaki sıvı akımı, raf üzerinde rafın bir ucundan diğer ucuna doğru akar. Bir raftan diğer rafa geçiş ise geçiş borusu yardımıyla olmaktadır. Kolondaki gaz veya buhar akımı raflar arasından yukarıya doğru hareket ederek sıvı içinde dağılıma uğrarlar.

Delikli raflı kolonlarda ise gaz, raf üzerindeki deliklerden yukarı doğru sıvı içinde ince kabarcıklar halinde dağılır. Sıvı akımı, raf üzerinde bir uçtan diğer uca yani merkezden kenarlara doğru akarak yarıçap doğrultusunda geçiş borusu ile alttaki rafa dökülür. Alttaki rafın üzerindeki sıvının akış yönü kenardan merkeze doğrudur.

Kampana raflı ve delikli raflı kolonlarda bir raf bir kademeye karşılık gelir. Bu tip kolonlarda aranan özellik kademelerin etkinliğidir. Kademe etkinliği raf üzerindeki sıvının akış karakteristiklerine ve ayrılan maddenin transfer özelliklerine bağlıdır. Kampana başlıklı raflarda disk ve halka tipli akış, delikli raflarda ise çapraz akış tercih edilmektedir.



Şekil 2.1. Kademeli absorpsiyon kolonu

2.3.5.2. Dolgulu Gaz Absorpsiyonu Kolonları

Dolgulu kolonlar, gaz absorpsiyonunda yaygın olarak kullanılırlar ve performansı ve güvenilir tasarımları nedeniyle popülerdirler (Ajibola, 2010). Günümüzde ise kademeli kolonlara kıyasla daha fazla kullanılmaktadırlar. Kademeli kolonlar içerdikleri raflar ve rafların arasından geçişi sağlayan bağlantılar nedeniyle teknik ve ekonomik sorunlar yaratırlar. Absorpsiyon işlemlerinde kullanılan maddeler asidik veya bazik karakterlidirler. Bu nedenle kullanılan kolonun yapısı ve diğer malzemelerin seçimi çok iyi yapılmalıdır.

Dolgulu kolonlar, silindirik bir gövde, inert dolgu maddesi ve dolgu maddesini tutmak için destek aparatları içeren ekipmanlardır (Şekil 2.2). Kolonun içine konulan dolgu maddelerinin amacı, gaz ve sıvı akışkanlarını, sağladıkları yüzey alanı sayesinde, temas ettirme ve yüksek temas yüzey alanı sağlamaktır. Dolgulu kolonlardaki kütle aktarım prensibi kademeli kolonlarda olduğu gibidir. Kolon içinde genellikle yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya fazlar arasında ters bir akıntı vardır. Sıvı faz yukarıdan aşağıya, gaz faz aşağıdan yukarıya hareket ederken, kolon içinde bulunan dolgu maddelerinin yüzeyinde temas ederler ve birbirileri ile madde alışverişi yaparlar. Bu madde alışverişi sayesinde istenilen ayrışmayı sağlarlar.

Dolgulu kolonların tasarımında basınç düşmesi ve akışkanların hızları göz önünde bulundurulmuş en önemli parametrelerdir. Koroziv akışkanla çalışılırken ve köpük yapan sıvılar söz konusu ise, basınç düşmesinin az olması istenir ve bu durumlarda, kolon

çapının 0.6m'yi geçmesi tercih edilmez. Ayrıca, dolgulu kolonlarda sıvı hızı düşük olduğunda kanallaşmalar meydana gelebilir, gaz hızı yüksek olduğunda taşma meydana gelebilir, ısı aktarımı yapmak zordur ve sıvı hold-up daha düşüktür.

Dolgulu yatak kolonları, solvent kullanılarak santral baca gazlarından CO₂ absorplanması için en yaygın kullanılan ekipmanlardır (Capra vd, 2018). Dolgulu kolon, rastgele yerleştirilmiş dolgu malzemesi ile doldurulur ve karakteristik olarak fazların ters akışıyla çalıştırılır. Tipik bir kolon, dolgu malzemesi için bir destek plakası içeren silindirik bir dış duvar ve dolgu malzemelerinin etkili bir şekilde ıslanmasını sağlamak üzere tasarlanmış bir sıvı dağıtma cihazından oluşur. Sıvı fazın kanal oluşturmasını engellemek ve sıvının yeniden dağılımını sağlamak için dolgu yatağa bazı cihazlar eklenebilir. Gaz faz kolonun altından girer ve yukarı doğru hareket eder. Kolonda aşağı doğru akarken çözünen maddeler açısından zenginleşen sıvı, kolonun altından sistemi terk eder (Capra vd, 2018).

Rotunno vd, bir biyogaz karışımını göz önünde bulundurarak bir basınçlı su temizleme işlemini araştırmışlardır. Sırasıyla bir basınçlı su yıkayıcı ve sıyırıcıda karbon dioksit absorpsiyonu ve desorpsiyonunun fiziksel süreçlerinin Henry yasasını kullanarak tanımlandığını bildirdiler (Kohl & Riesenfeld, 1979). Hem su yıkayıcı hem de CO₂ sıyırıcı kolonları, biyogaz akışını idare etmek için Transfer Birimleri Metodu kullanılarak tasarlanmıştır. Tüm süreç verimliliğinin grid enjeksiyon durumunda sırasıyla %89,8 ve araç uygulaması durumunda %87,3 olduğu bulunmuştur (Rotunno vd., 2017).

Salmastralar, sıvı ve gaz arasında geniş bir temas yüzeyi sağlar ve fazlar arasında sıkı bir temas sağlar. Ticari olarak temin edilebilirler ve her biri maliyet, yüzey kullanılabilirliği, arayüz rejenerasyonu, basınç düşüşü, ağırlık ve korozyon direnci açılarından sıvı-gaz teması için belirli avantajlara sahiptir. Genellikle seramik, plastik veya paslanmaz çelikten ve özel olarak şekillendirilmiş Rasching halkalarından, Berl eyerlerinden, Lessing halkalarından, spiral halkalardan ve parçalı halkalardan yapırlar (Perry, 1984). Paketleme, sürekli sıvı fazda gaz fazını küçük parçacıklara ayırabilmeli ve gaz ile sıvı fazlar arasında ince bir film tabakası oluşturabilmelidir (Khol & Richard, 1997).

Dolgulu bir kolonla ekipman verimliliğinin artırılması, geleneksel dolgu malzemelerinin yerine, geliştirilmiş kütle transfer performansına sahip yenilikçi dolgu malzemeleri kullanılarak sağlanabilir (Zhao vd., 2011). Yapılandırılmış dolgu maddeleri, verimlilik birimi başına mükemmel kapasite ve düşük basınç düşüşü sundukları için absorpsiyon kolonlarında kullanılan iyi bilinen cihazlardır. Son yıllarda, bir absorpsiyon kolonunda yapılandırılmış dolguların, rastgele dolgulardan çok daha yüksek bir toplam kütle transfer katsayısı sağlayabileceğine dair birçok sonuç vardır (Tan vd., 2012). Lothar çalışmasında, atmosferik basınç altında, yüzey alanları 600-1200 m²/m³ olan dolgu maddelerini kullanarak ekonomik olarak biyogazdaki metan ve karbondioksitin ayrılabilirdiğini bildirmiştir (Lothar, 2006).

Gaz ve sıvı arasındaki etkin temas alanı, gaz-sıvı kütle değişim sürecine katılır. Bu alan, sıvının doygunluğa ulaştığı ve artık transfer sürecine katılmadığı durgun havuzlar nedeniyle gerçek arayüz alanından daha az olabilir.

Etkili alan ile ıslak alan birbirine karıştırılmamalıdır. Dolgu yüzeyi boyunca sıvının film halinde akışı bir katkıda bulunurken, etkili alan ayrıca perçinler, damlamalar ve gaz kabarcıklarından gelen katkıları da içerir. Karmaşık fiziksel resimler nedeniyle, etkili arayüzey alanını doğrudan ölçmek zordur (Perry, 1984).

a_w dolgunun ıslak alanıdır, aşağıdaki denklemlerle verilen Onda vd'ne göre Reynolds (N_{Re}), Froude (N_{Fr}), and Weber (N_{We}) sayılarına bağlıdır ve bu sayılar boyutsuzdur (Perry, 1984).

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0,75} N_{Re}^{0,1} N_{Fr}^{-0,05} N_{We}^{0,2} \right] \quad (2.13)$$

a_t : Dolgu maddesinin gerçek yüzey alanı, m²/m³

σ : sıvının yüzey gerilimi, mN/m

σ_c : dolgu maddesinin kritik yüzey gerilimi, mN/m

Su ile yıkama teknolojisi, absorpsiyon ilkelerine dayalı olarak bir yıkayıcıda suda çözünür ve inorganik gaz halindeki kirleticileri arıtmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yıkama sisteminde kolonun altından ve üstünden sırasıyla biyogaz ve

su pompalanır ve gaz ve suyun etkileşime girmesi için dolgu maddeleri kullanılır ve ardından istenmeyen gazlar su tarafından uzaklaştırılır.

Karbondiyoksit ve hidrojen sülfür suda çözünür. Çözünürlükleri basınca ve sıcaklığa bağlıdır. Suda iyonlarına ayrışırlar (eq2 ve eq3). Aşağıdaki reaksiyonlara göre açığa çıkan H^+ iyonları, absorpsiyon suyunun pH değerlerini düşürür.



Biyogaz zenginleştirme, CO_2 , H_2S ve diğer küçük bileşenlerin uzaklaştırılmasını içeren bir gaz arıtma işlemidir. Ürün gazına biyometan denir.

Qiang ve arkadaşlarına göre, gaz-sıvı temas süresinin artması sırasında kükürt giderme hızı artan bir eğilime sahiptir, çünkü uzun gaz-sıvı temas süresi onu daha tam olarak temas ettirir. Gaz-sıvı temas süresi, H_2S 'nin seçici absorpsiyonu için önemli bir referanstır. Döner bir dolgulu yataktaki gaz-sıvı temas süresi, geleneksel kule ekipmanının onlarca saniyelik süresinden önemli ölçüde daha azdır (Qiang vd, 2018).

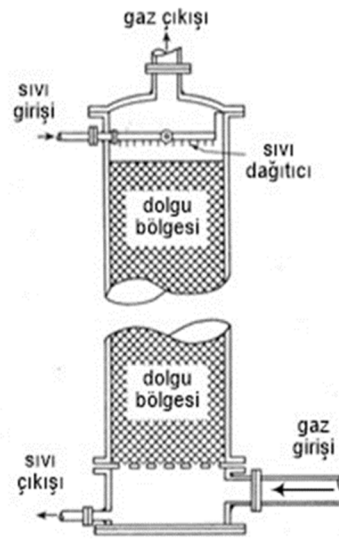
CO_2 absorpsiyon prosesi kütle transferi ile etkilenir. Kütle transfer performansı gaz ve sıvı arasındaki etkin temas alanına bağlıdır (Saidi, 2017). Dolgu maddeleri gaz ve sıvı arasındaki temas yüzeyini artırır ve fazlar arasında düzgün bir temas sağlar. Dolgu maddeleri ticari olarak elde edilebilir ve her biri maliyet, yüzey kullanılabilirliği, arayüz rejenerasyonu, basınç düşüşü, ağırlık ve korozyon direnci açılarından sıvı-gaz teması için belirli avantajlara sahiptir. Dolgu maddeleri, sürekli sıvı fazda gaz fazını küçük parçacıklara ayırabilmeli, gaz ve sıvı fazlar arasında ince bir film tabakası oluşturabilmelidir (Kohl & Nielsen, 1997).

Dolgulu kolonlarda sıvı akış hızı önemli bir parametredir. Roslan, biyogaz absorpsiyonunda optimal Q_L/Q_G oranlarının olduğunu ve bu optimal oranın altında yeterli metan geri kazanım değerlerine ulaşamadığını bildirdi. Bu oran, biyogaz saflaştırma performansını etkileyen önemli faktörlerden biridir (Roslan, 2019).

Rasi vd, tüm kurutma üniteleri metan, karbon dioksit, nitrojen, oksijen veya hidrojen sülfür konsantrasyonlarını etkilemediğini bildirmişlerdir. Ancak kurutma ünitesi ve

kurutma ünitesiz yaptığı çalışmada gaz bileşenlerinin konsantrasyonlarının farklı olduğu tespit edilmiştir. Kurutma ünitesi olmayan deneylerde, işlenen gazda oksijen varlığı tespit edilirken ham biyogazda oksijen tespit edilmemiştir (Rasi vd., 2014).

Bu tez çalışmanın amacı, atıksu arıtım tesisi biyogazının iyileştirilmesi için yüksek basınçlı su absorpsiyon sistemini değerlendirmektir. Deneyler, biyogaz kalitesinin iyileştirilmesi için absorpsiyon kolonunun kullanıldığı ve farklı dolgu maddelerinin kapasitelerinin ölçüldüğü bir laboratuvar test sistemi üzerinde yapıldı.



Şekil 2.2. Dolgulu absorpsiyon kolonu (Prof Dr Bilsen Beşergil)

Gaz absorpsiyonunda ve diğer bazı işlemlerde kullanılan bir cihaz Şekil 2.2’ de örnek olarak gösterilen, dolgulu bir kolondur. Cihaz, tabanında gaz girişi ve dağılma aralığı ve sırasıyla taban ve tepesinde sıvı ve gaz çıkışları bulunan, inert katı maddeciklerle desteklenmiş bir kolonu içermektedir. Katı parçacıklar kolon dolgusu diye adlandırılırlar. Giriş sıvısı ya saf çözücü olabilir ya da zayıf çözücü diye isimlendirilen çözücü içerisinde çözünen seyreltik bir çözelti olabilir. Giriş sıvısı dağıtıcı ile kolonun tepesinden dağıtılır ve ideal bir işlemde, dolgu yüzeylerini düzgün olarak ıslatır. Çözünen maddeyi içeren, gaz akışkanı ise, absorpsiyon kolonunun alt kısmında yer alan dağıtım kanalına girer ve sıvının akışına ters yönde, dolgu maddelerinin arasından yukarı doğru akar. Dolgu maddeleri, sıvı ve gaz akışkanları arasında geniş bir temas yüzeyi alanı sağlar ve akışkan fazlar arasında sıkı bir temas kurar. Gaz akışkanındaki çözünen madde, kolona giren taze sıvı tarafından absorplanır ve çözünen maddenin sıvı faza geçmesiyle seyreltik hale gelen gaz faz kolonun tepesinden sistemi terk eder. Sıvı

faz, kolondan aşağıya doğru aktıkça çözünen madde yönünden derişik hale gelir ve kuvvetli çözelti diye de adlandırılan bu konsantre sıvı, kolonun tabanından, sıvı çıkışından kolonu terk eder.

a. Absorpsiyon Kolonunda Kullanılan Dolgu Maddeleri

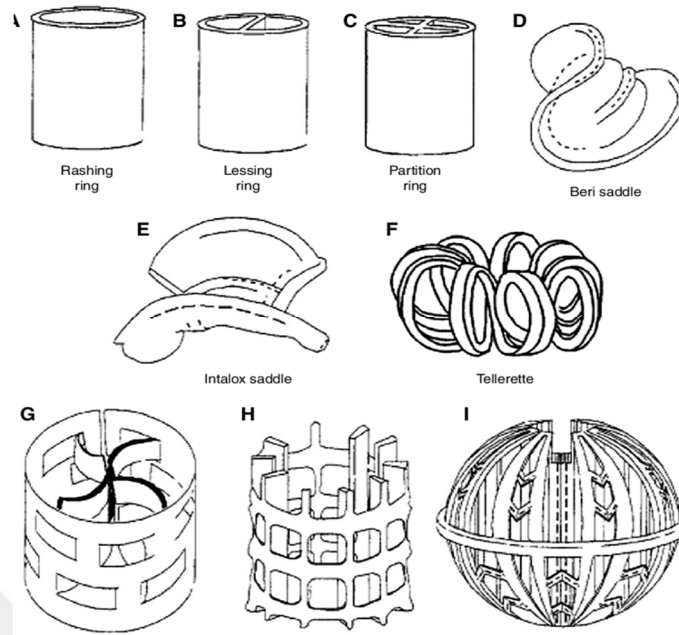
İyi bir kütle transferine ulaşmak için gaz absorpsiyon kolonlarında dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri;

1. Sürekli sıvı fazın içinde gaz fazı küçük parçacıklara ayırabilmelidir,
2. Gaz fazın sürekli akışı boyunca gaz ve sıvı arasında ince bir film tabakası oluşturabilmelidir,
3. Sürekli gaz akışı içinde küçük damlalar şeklinde sıvıyı ilerletebilmelidir.

Çeşitli kolon dolguları bulunmakta ve genel olarak bunların birkaç tipi kullanılmaktadır. Dolgular, kolon içerisine ya gelişigüzel olarak atılmıştır veya elle yığılmıştır. Keyfi dolgulamada birimlerin ana boyutları 6 ile 50 mm arasında olup daha çok küçük kolonlarda kullanılır. Elle yığma yapılan dolgulara, birimler 5 ile 20 cm büyüklüğünde olup, geniş kolonlarda kullanılır.

Dolgu maddeleri genel olarak seramik, plastik veya paslanmaz çelik malzemeden imal edilirler ve bazı özellikleri taşımaları gerekir. Dolgu malzemelerinin taşınması gereken özellikler, korozyona karşı dirençli olmaları, ağır yüke karşı dayanıklı olmaları, birim hacmi başına serbest kesit alanı ve ıslak yüzey alanı büyük olmalı, gaz akışına karşı sürtünme direnci oluşturmamalı ve üzerinde tutulan sıvı ağırlığı az olmalıdır. Bunlara ilaveten, kütle aktarım etkinlikleri yüksek olmalı, temas halinde olduğu gaz-sıvı fazlara karşı inert olmalı ve ucuz ve yaygın olmalıdırlar.

Dolgu maddeleri olarak ilk önceleri kırılmış tahta parçaları, kırılmış taş parçaları, kok kömürü parçaları ve topraktan yapılmış bazı malzemeler kullanılırken daha sonraları özel olarak şekillendirilmiş Rasching halkaları, Berl eyerleri, Lessing halkaları, spiral halkalar ve bölmeli halkalar gibi maddeler kullanılmıştır. Özel olarak şekillendirilmiş dolgu maddelerine ait bazı örnekler aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Özel olarak şekillendirilmiş dolgu maddeleri örnekleri (Abdullahi, 2014).

b. Dolgulu Kolonlarda Sıvı ve Gaz Arasındaki Temas

Sıvı ve gaz arasında iyi bir temas isteği, bilhassa geniş kolonlarda karşılaşılması güç bir iştir. İdeal durumda, sıvı, dolgulamanın tepesinde bir kere dağıtıldığında kolondan aşağı doğru, bütün dolgulama yüzeyi üzerinde ince film halinde akar. Gerçekte, film bazı yerlerde kalınlaşır, bazı yerlerde inceler ve böylece küçük çaylar halinde toplanarak dolgulama içinden tayin edilmiş yol boyunca akar. Bilhassa düşük hızlı sıvılarda, dolgulama yüzeyi kuru olabilir veya durgun bir sıvı filmi tarafından kaplanmış olabilir. Bu da geniş dolgulu kolonların zayıf performansı için ana sebeptir.

Kanalize olma dolgulamanın yığma şeklinde yapıldığı kolonlarda çok şiddetlidir. Ezilmiş katılarda yapılan keyfi dolgulamada bu etki daha az şiddetli ve düzgün halka birimleriyle yapılan keyfi dolgulamada ise en az şiddetlidir. Orta büyüklükteki kolonlarda, kanalize olma, kolon çapının, en azından, dolgu çapına 8:1' den az ise sıvı dolgulamanın dışına ve kolon duvarlarından aşağıya akmaya başlar. Bu isteği karşılayacak dolgularla doldurulmuş küçük kolonlarda bile, sıvı dağılımı ve kanalize olma, kolon performansında büyük bir etkiye sahiptir. Geniş dolgular ile doldurulmuş uzun kolonlarda, kanalize olma etkisi fazla olup, dolgulu kısmın her 3 veya 4.5 m.' sinde sıvı için yeniden dağıtım sistemleri konmuştur.

Düşük sıvı hızlarında, ilk sıvı dağıtımı göz önüne alınmaksızın, dolgu yüzeyinin çoğu akan sıvı tarafından ıslatılmaz. Sıvı hızı arttıkça, dolgu yüzeyinin ıslanmış kısmı da artacaktır. Genellikle yüksek olan kritik sıvı hızına ulaşıldığında, bütün dolgu yüzeyleri ıslanmış ve etkili olacaktır. Kritik hızdan yüksek sıvı hızlarında, kanalize olma etkisi önemli değildir (McCabe & Smith, 1976).

c. Dolgulu Kolonlarda Sınırlanan Akış Hızları

Dolgulu kolonlarda gaz ve sıvı akış hızları önemlidir ve etkin bir kütle aktarımı için bu fazların akış hızları arasında belirli bir oran olması gerekir. Bu oran pek çok yayında olduğu gibi, çalışmamızda da L/G simgesi ile gösterilecektir. L/G oranı, kolondaki dolgunun tipi ve boyutu ile yakından ilişkilidir. Optimal L/G oranından bahsetmek mümkündür. Çünkü, sıvı akış hızına karşılık gaz akış hızının bir üst limiti vardır, bu limite karşılık gelen gaz akış hızına taşma hızı denir. Dolgulu absorpsiyon kolonlardaki çalışmalarda taşma hızına dikkat etmek gerekir, taşma hızı hiçbir şekilde aşılmamalıdır.

Ayrıca, dolgulu absorpsiyon kolonlarındaki çalışmalarda bir de yükleme noktasından bahsedilebilir. Kolon içindeki bazı bölgelerde, gaz hızı arttırıldığında sıvının birikmeye başladığı görülebilir. Sıvının birikmeye başladığı bu nokta yükleme noktası olarak bilinir. Bu noktadan itibaren artık gaz hızı arttıkça toplam sıvı tutulması da artar. Yükleme hızı, dolgu yatağındaki basınç düşmesi ile gaz akış hızı arasındaki ilişkinin incelenmesi, tutulan sıvının gözlenmesi ve dolgunun görünüşünden anlaşılabilir. (McCabe & Smith, 1976).

d. Gaz Absorpsiyonunda Dolgulu Kolon Tasarımı

Gaz ve sıvı arasında iyi bir absorpsiyon gerçekleşmesi için absorpsiyon kolonu tasarımı yapılır. Absorpsiyon kolonu tasarımında yapılırken dikkat edilmesi gereken birtakım kurallar bulunmaktadır. Bu kurallar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. Gaz karışımı için en uygun çözücü belirlenmelidir. Çözücünün uygun olmaması, kütle aktarımı açısından yeterli olmaz ve istenilen değerlere ulaşmada güçlük yaşanır.
2. Optimum gaz ve sıvı hızları belirlenmelidir. Dolgulu kolonlarda en önemli parametrelerden biri gaz ve sıvı hızı ve bu hızların birbirine karşı oranlarıdır.

Akışkanın hızı kütle aktarımı için önemlidir. Ayrıca akışkan hızlarının birbirlerine karşı oranı ise kolondaki kanallaşma ve taşma olaylarını organize ettikleri için son derece önemlidirler.

3. Absorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi ve içine konulacak dolgu maddesi için kolon çapı önemli bir parametredir. Dolgu maddesinin çapı ile kolon çapı arasında 1/8'lik bir oran vardır. Bu orana dikkat edilmelidir.
4. Absorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde en önemli parametrelerden biri de dolgulu kolonun yüksekliğidir. Dalgulu kolon yüksekliği ve dolgulu kolon çapını hesaplamak için çeşitli amprk formüllerden faydalanılır.
5. Absorpsiyon kolonlarında absorpsiyon kapasitesini belirleyen en önemli parametrelerden biri de dolgu tipi ve dolgu boyutudur. Dolgunun tipi tahmin edilen absorpsiyon kapasitesine göre, dolgu boyutu ise kolon çapına göre belirlenmektedir.
6. Kolona giren ve çıkan akımların bileşimi, sıcaklığı ve kolon basıncı absorpsiyon kapasitesine etki eden parametrelerdir. Ölçülmesi ve bilinmesi kolonun etkin çalışıp çalışmadığını belirlemede kullanılır.
7. Dalgulu kolonlarda işletme basıncı ve sıcaklığı ve kolondaki basınç düşmesinin belirlenmesi gerekir. Bunlar kütle dengesinin tespit edilmesinde önemli parametrelerdir.
8. Dalgulu kolon tasarımından önce, gaz fazın akış hızı, bileşimi ve sıcaklığı, sıvı fazın akış hızı, bileşimi ve sıcaklığı, sıvı ve gaz fazların akış hızlarının oranı ya da L/G oranı, kolon basıncı (P) ve alınan ya da verilen ısıнын yani sistemin adyobatik olup olmadığının bilinmesi gerekir. Adyobatik istemlerde alınan ve verilen ısı sıfıra eşit kabul edilir.

f. Gaz Absorbsiyon Kolonu Temel Tasarım Bağıntıları

Kütle transfer işlemleri kademeli kolonlarda ve dolgulu kolonlarda başarılı olmaktadır. Aşağıdaki gelişmeler yalnız dolgulu kolonlar için olup ilgilenilen cihazların iki türü arasında nitel bir karşılaştırma söz konusudur.

1. Aynı akış hızları için, kademeli bir kolon içerisindeki basınç düşüşü dolgu kolon içerisindekinden daha azdır.
2. Korozyif kimyasal maddeler için dolgu kolonların kademeli kolonlara göre birleştirilmesi daha kolay ve ucuz olur.
3. Kademeli kolonlara taşma olmaksızın elle daha büyük sıvı yüklenebilir.
4. Dolgu bir kolonda sıvı birikimi kademeli kolona göre daha azdır.
5. Aynı durum için, kademeli kolonların ağırlığı dolgu kolonlardan daha azdır.
6. Daha büyük çaplı dolgu kolonlar sıvı dağıtımından dolayı yeterli değildir.
7. Kademeli kolonlar daha kolay temizlenir.

Kütle transfer işlemleri için kullanılan dolgu kolonlarda kolon boyunca iki akışkan (sıvı-gaz) sürekli temas halindedir. Bu durum kademeli kolonlar ile zıtlık içindedir. Buraya iki akışkan birlikte girer, karışır ve sonra ayrılır; kademeyi terk eden iki akım yaklaşık dengededir; yaklaşma hızı hızlı olabilir. Sürekli temas halindeki cihazlarda, temas halindeki iki akım asla dengeye erişmez ve iki akımdaki var olan konsantrasyonların teması halindeki kütle transfer hızını belirleyen itici kuvvetleri tayin etmede fazlasıyla önemlidir. Kolon boyunca faz konsantrasyonları arasındaki ilişki işletme doğrusunu gösterir.

2.3.6. Yapılan Çalışmalar ve Bulgular

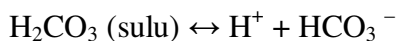
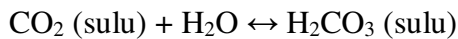
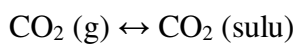
Biyogaz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağı olan metan içerir ve metan içeriğinden dolayı önemi gün geçtikçe artmaktadır. Anaerobik parçalanma prosesleri sonucu elde edilen biyogaz, metan (%40-60), karbondioksit (%35-50), azot (%0-20), oksijen (%0-1) ve hidrojen sülfür (50-200ppm)'den oluşur (Rasi, 2014). Biogazın kullanım alanlarının genişletilmesi ve doğal gaz hatlarına bağlanabilmesi için arıtılması gereklidir. Son yıllarda, biyogazın arıtılması için pek çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar üzerinde çalışmalar yapılmış ve yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle biyogazın içindeki CO₂ ve H₂S gazları uzaklaştırılırken, metan bakımından zenginleştirilir ve böylece hem kalorifik değeri artırılmış hem de korozyif etkisi düşürülmüş olur (Anjelidaki, 2018).

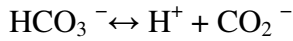
Biyogaz arıtma metotları arasında en yaygın olanı, su ile yıkama metodudur. Bu metot bir absorpsiyon metodudur ve karbondioksit ve hidrojen sülfürün, metana kıyasla suda daha çok çözünmesi esasına dayanır. Absorpsiyon prosesinde, bir çözücü içinde gaz sıvı teması ile gaz bileşenlerinden istenmeyen bileşenlerin yani H_2S ve CO_2 'in yakalanması işlemidir. Bu işlemin kapasitesini sıcaklık, basınç, çözücü ve gaz-sıvı yüzey alanı etkiler. Absorpsiyon etkinliğini artırmak için pek çok fiziksel ve kimyasal çözücüler kullanılmıştır. CO_2 'in sudaki absorpsiyonu endüstriyel bir iştir. Bu işin sistemin basit olması, ısı yükünün düşük olması, işletme maliyetlerinin düşük olması, korozyon olmaması, sağlık için zararlı olmaması, düşük viskoziteli olması, yanıcı ve patlatıcı olmaması gibi avantajları vardır. Metan kayıplarının yaşanması ve karbondioksitin saf olarak elde edilememesi gibi de dezavantajları mevcuttur (Roslan, 2019).

Kismortono vd., (2011) CO_2 'in uzaklaştırılması ve biyogazın zenginleştirilmesi için su ile absorpsiyon, basınçlı swing absorpsiyonu ve kimyasallar ile absorpsiyon işlemi yaptıkları çalışmalarında, absorbent akış hızı, biyogaz basıncı ve sıcaklığının sonucu etkilendiği bildirmişlerdir (Kismortono vd., 2011).

Baca gazlarından CO_2 'in ayrılması için en yaygın olarak dolgu yataklı kolonlar kullanılmaktadır (Anjelidaki, 2018). Dolgulu kolonlar, dolgu maddeleri ile rastgele şekilde doldurularak oluşturulan dolgulu bir yataktan oluşurlar ve ters akım prensibine göre çalıştırılırlar. Tipik bir kolon, dolgu materyallerinin konulacağı destek plakası içeren silindirik bir gövde, sıvının dağıtımını gerçekleştiren dağıtıcı bir üniteden oluşur.

CO_2 gazı suda çözünür, CO_2 ve karbonik asit arasında kendiliğinden dönüşüm tepkimeleri oluşur. CO_2 'in çözünürlüğü basınç ve sıcaklığa bağlıdır ve Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça CO_2 'in çözünürlüğü düşmektedir. CO_2 'nin suda çözünürlüğü, basınçla doğrudan orantılıdır. Eğer basınç artarsa, CO_2 molekülleri çözelti içine zorlanır, çözünme başlar. CO_2 'in sudaki çözünme tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir.





Sudaki CO₂'in absorpsiyonu, yüksek basınçlı gaz akışlarının saflaştırılması için endüstriyel önemi olan bir iştir. Bununla birlikte, proses genellikle yüksek kapasitedeki fiziksel ve kimyasal solventlerle etkili hale getirilmiştir.

Tablo 2.2. CO₂'in sudaki çözünme değerleri (Perry, 1984).

<i>Basınç, atm</i>	<i>12°C</i>	<i>18°C</i>	<i>25°C</i>	<i>31°C</i>	<i>35°C</i>	<i>40°C</i>	<i>100°C</i>
25 bar		3,86		2,80	2,56	1,92	1,06
50 bar	7,03	6,33	5,38	4,77	4,39	4,02	2,01
75	7,18	6,69	6,17	5,80	5,51	5,10	2,82
100	7,27	6,72	6,28	5,97	5,76	5,50	3,49

Her 100 birim ağırlıkta çözünmüş olan CO₂'in birim ağırlığı

Karbondioksit, karbonik asit arasında kendiliğinden bir karşılıklı dönüşümün olduğu suda çözünür. Sudaki karbon dioksit çözünürlüğü için, CO₂'nin sudaki çözünürlüğünün daha kesin olarak belirlenmesine izin veren ve Tablo 2.3'de verilen basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir grafik sağlanmıştır. Sıcaklık ve basınç, CO₂'nin sudaki çözünürlüğünü etkiler. Sıcaklık arttığında, CO₂'nin çözünürlüğü azalır (Jadid, 2011).

Tablo 2.3. Karbondioksitin çözünürlüğü, lb CO₂/100 lb H₂O (Jadid, 2011).

<i>T, °C</i>	<i>Pressure, barg</i>				
	3	4	5	6	7
5	0.8	1.0	1.4	1.6	1.9
10	0.6	0.8	1.1	1.4	1.6
15	0.5	0.6	0.9	1.2	1.3

Bir gaz karışımındaki bileşenlerin giderilmesinde çözücüde bazı özelliklerin olması istenir. Bu özellikler, iyi çözme özelliği, korozif etkisinin olmaması, düşük vizkoziteli olması, sağlık için zararlı etkisinin olmaması, kimyasal açıdan kararlı olması, köpük oluşturmaması, alevlenmemesi, maliyetinin düşük olmasıdır. Çözücü kayıplarını engellemek için uçuculuğunun az olması da önemlidir.

Çözücü olarak suyun kullanılması diğer solventlerin kullanılmasına göre bazı avantajlar ve dezavantajlara sahiptir. Avantajları arasında, tesis dizaynının basitliği, ısı yükünün olmayışı, bol miktarda bulunması, ucuz olması ve inert olması sayılabilir. CH₄

derişiminde kayıp yaşanması, pompa yüklerinin yüksek oluşu, CO₂ uzaklaştırma etkinliğinin zayıf olması ve saf CO₂ elde edilememesi ise dezavantajlarındandır.

2.4. Dolgulu Kolon

Gaz absorpsiyonunda genellikle dolgulu kolonlar kullanılır. Dolgulu kolon, tabanında gaz girişı ve gaz dağıtıcı ve sırasıyla taban ve tepesinde sıvı ve gaz çıkışları bulunan, inert katı maddeciklerle desteklenen bir yapıya sahiptir. Katı parçacıklar kolon dolgusu olarak adlandırılırlar. Giriş sıvısı ya saf çözücü olabilir ya da zayıf çözücü diye isimlendirilen çözücü içerisinde çözünen seyreltik bir çözelti olabilir. Giriş sıvısı dağıtıcı ile kolonun tepesinden dağıtılır ve ideal bir işlemde, dolgu yüzeylerini düzgün olarak ıslatır. Çözünen maddeyi içeren zengin gaz, dolgu altından dağıtım aralığına girer ve sıvının akışına ters yönde, dolgu aralarından yukarı doğru akar. Dolgu maddesi, sıvı ve gaz fazlar arasında geniş bir temas yüzeyi sağlar. Zengin gazda çözünen madde, kolona giren taze sıvı tarafından absorplanır ve seyreltik gaz tepeden kolonu terk eder. Sıvı, kolondan aşağıya aktıkça çözünen madde yönünden zenginleşir ve kuvvetli çözelti diye adlandırılan konsantre sıvı, kolonun tabanında yer alan sıvı çıkışından kolonu terk eder.

Cooper vd çalışmalarını absorpsiyon kolonunda gerçekleştirmişler ve dolgu maddesi olarak (2-21/16 in) boyutlarında, paslanmaz çelik rasching halkası kullanmışlardır ve bu sistemin endüstride de uygulanabileceğini vurgulamışlardır. Çalışmalarında, Endonezya'da alternatif enerjinin desteklenmesi ve dolgulu kolondaki kütle transfer olaylarını incelemek için, sulu NaOH çözeltisi ile biyogazdaki CO₂'in kimyasal absorpsiyonunun kütle transfer olaylarını teorik olarak analiz etmişlerdir (Cooper vd., 1941).

Zhao vd'nin çalışmasında dolgulu kolonda CO₂'in farklı dolgu maddeleri kullanılarak dolgulu kolonun performansını artırmaya odaklanmışlardır. Süper mini ring (SMR), pallring ve Mellapak dolgu maddeleri ile atmosferik koşullar altında, laboratuvar ölçekte, %30 K₂CO₃ çözeltisi kullanılarak CO₂ absorpsiyonu için yaptıkları çalışmada, SMR'nin kütle transfer katsayısının %20 ila %30 oranlarında Mellapak ve pallringlere göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Böylelikle, SMR ile doldurulan dolgulu kolon yüksekliği, pallring ve Mellapak ile doldurulanlara oranla daha düşük olduğunu belirtmişlerdir (Zhao vd., 2011).

Srichat vd kalsiyum hidroksit ve amin çözeltisi kullanarak biyogazın saflaştırılması konusunda çalışmışlardır. Yaptıkları deneylerde çözücü olarak saf su, 0.1 ve 0.2M Ca(OH)_2 , 0.1 ve 0.2M monoetanolin absorpsiyon çözeltileri kullanmışlardır (Srichat vd, 2017). Çalışmalarında biyogazın akış hızı 5, 10 ve 15 L/dk, çözeltilerin akış hızı 10, 20 ve 30 L/dk değerleri denenmiştir. Deney süresi her bir çözelti ve her bir hız değeri için 30 dakikaya set edilmiştir. Sistemin etkinliğini kontrol etmek için biyogazın bileşimi saflaştırılmadan önce ve sonra ölçülmüştür. Biyogazın %51 oranında metan, %39 oranında CO_2 içerdiğini ölçmüşlerdir. Çalışmalarında, biyogazın 0.2 M Ca(OH)_2 ve bu çözeltinin hızının 30 l/dk ve 5 l/dk biyogaz akış hızında absorplandığında %89,30'a ulaştığını ölçmüşlerdir. Biyogazın saflaştırılmasında biyogazın akış hızı, çözelti tipi, çözeltinin akış hızı ve çözelti konsantrasyonunun etkili olduğunu bulmuşlardır.

2.5. Dolgu Maddesi

İyi bir kütle transferine ulaşmak için gaz absorpsiyon kolonlarında dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Kohl & Richard'a (1997) göre dolgu maddeleri, sürekli sıvı fazın içinde gaz fazını küçük parçacıklara ayırabilmelidir, gaz ve sıvı fazlar arasında ince bir film tabakası oluşturabilmelidir, sürekli gaz akışı içinde küçük damlalar şeklinde sıvıyı ilerletebilmelidir.

Çeşitli kolon dolguları bulunmakta ve genel olarak bunların birkaç tipi kullanılmaktadır. Dolgular, kolon içerisine ya gelişigüzel olarak atılmıştır veya elle yığılmıştır. Keyfi dolgulamada birimlerin ana boyutları 6 ile 50 mm arasında olup daha çok küçük kolonlarda kullanılır. Elle yığma yapılan dolgularda, birimler 5 ile 20 cm büyüklüğünde olup, geniş kolonlarda kullanılır.

Dolgu maddeleri genel olarak; kırılmış tahta ve taş parçaları, kok kömürü parçaları, topraktan yapılmış bazı malzemeler, özel olarak şekillendirilmiş seramik, plastik ve paslanmaz çelikten yapılan Rasching halkaları, Berl eyerleri, Lessing halkaları, spiral halkalar ve bölmeli halkalardır. Dolgu maddelerinde birim hacim başına serbest kesit alanının ve ıslak yüzey alanının büyük olması istenir. Dolgu maddelerinin gaz akışına karşı sürtünme dirençleri olmamalıdır. Dolgu tarafından tutulan sıvının ağırlığı az olmalıdır. Kütle aktarım etkinliği yüksek olmalıdır. Temasa geldiği gaz-sıvı fazlarla

reaksiyona girmemelidir, inert olmalıdır. Aynı zamanda Birim etkin yüzeyinin fiyatı ucuz olmalıdır.



3. BÖLÜM

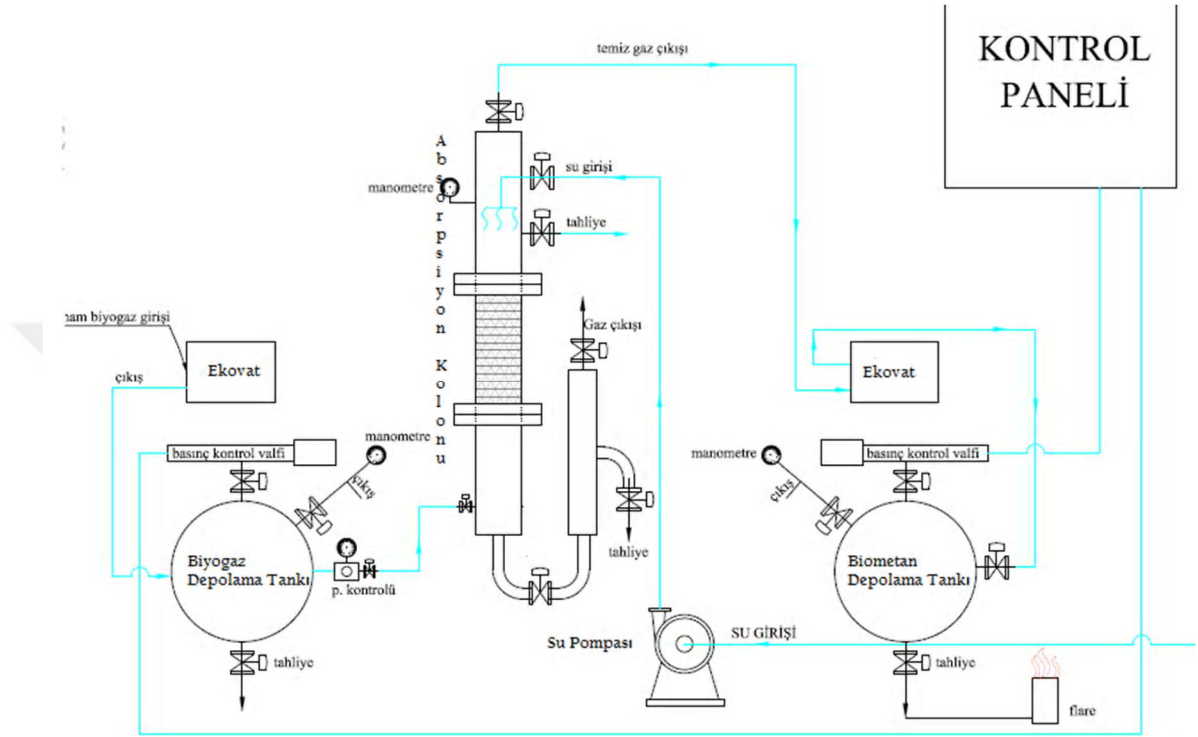
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deney Sistemi Kurulumu ve Çalıştırılması

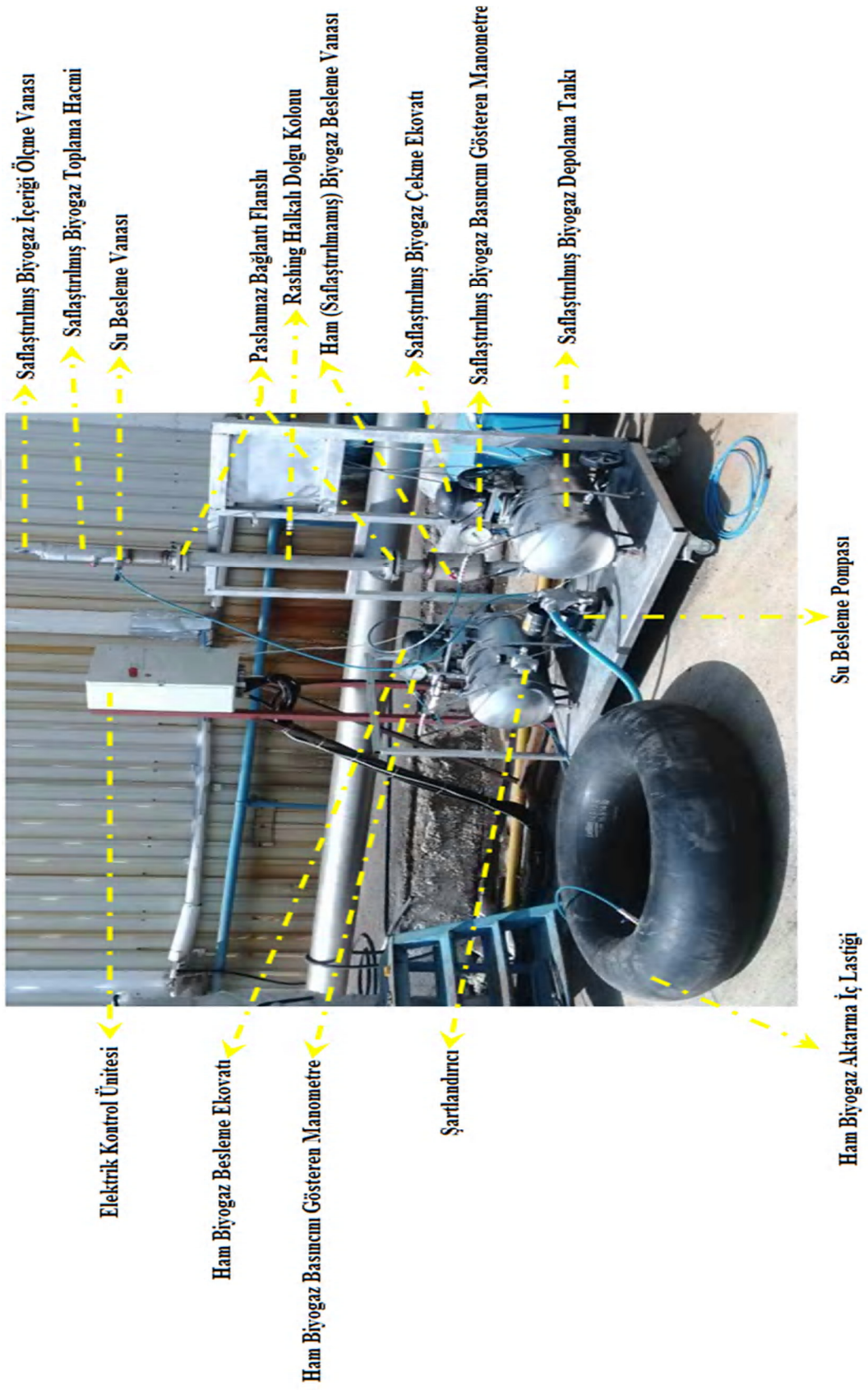
Biyogaz absorpsiyon kolonu deney sisteminde amaç, gazların suda çözülme prensibinden yararlanmak suretiyle, absorpsiyon kolonunda biyogazın su ile yıkanmasını sağlayarak, CH₄ gazının CO₂ ve H₂S gazlarından ayrıştırılması neticesinde metan gazı zenginleştirilmesi yapmaktır. Bu işi gerçekleştirmek üzere, Kayseri şeker Ar-Ge Merkezinde, tasarımı ve planlaması gerçekleştirilen bir laboratuvar ölçekli deney sistemi yapılmıştır. Piyasadan temin edilen ekipmanların bir araya getirilmesi ile oluşturulan laboratuvar ölçekli deney sistemine ait şema Şekil 3.1’de, resim ise Şekil 3.2’de verilmiştir.

Deney sistemi temel olarak, dolgulu absorpsiyon kolonu, gaz transferini sağlayan bir ekowatt, 50 L hacimli ham biyogaz deposu tankı ve 50 L hacimli arıtılmış biyogaz deposu tankından oluşmuştur. Bu gaz depoları 16 bar basınca dayanıklıdır. Ham biyogaz, biyometan ve kolon basınçlarını ölçmek için sistem üzerine 3 adet manometre yerleştirilmiştir. Basınç ayarını yapabilmek için biyogaz depolama tankı ve biyometan depolama tankına basınç ayar valfi konulmuştur. Depolarda biriken suyun tahliye edilmesi için her iki depoya tahliye vanaları konulmuştur. Su ve gaz girişlerini açıp kapatmak üzere 4 adet küresel vana monte edilmiştir. Deney sisteminde oluşan biyometan, miktarı az bile olsa havaya zarar vermesin diye bekten yapılan bir flare ünitesi ile yakılarak deşarj edilmiştir. Ekipmanlar arasındaki bağlantılarda ise su hatlarında krom nikel çelik boru (314L) biyogaz ve biyometan hatlarında basınca dayanıklı HDPE malzemeden yapılan boru kullanılmıştır.

Deney sistemi için tasarlanan absorpsiyon kolonu dolgu absorpsiyon kolonudur ve bu kolonda yukarıda bahsedilen iki tip dolgu maddesi kullanılmıştır. Absorpsiyon kolonunun yüksekliği 74 cm, çapı 8 cm'dir. Bu kolonda dolgu yüksekliği 40 cm'dir.



Şekil 3.1. Biyogaz saflaştırma için laboratuvar ölçekli deney sistemi.



Şekil 3.2. Biyogaz Saflaştırma Deney Düzeneği resmi

3.2. Deney Sisteminde Kullanılan Ölçü Kontrol Cihazları

Deney sisteminde gaz ve sıvı fazların akış hızlarını ölçmek üzere akışölçerler, sistemde ham biyogaz tankı, kolon basıncı ve biyometan tankındaki gazların basıncını ölçmek için manometreler, ham biyogazın ve arıtılmış biyogaz olan biyometanın bileşimini tespit etmek için gaz analizörü kullanılmıştır.

3.2.1. Akışölçerler

Deneylerde, KROHNE marka DK800S-6 tipli değişken alanlı akışölçerler kullanılmıştır. Bu akışölçerler hem gaz hem de sıvı faz akışkanlar için uygundur. Her iki akışkanın giriş debilerini ölçmek için kullanılmışlardır. Ölçümlerdeki doğruluk dereceleri %2,5'tir. Kullanılan akışölçerlerin kurulumu ve çalıştırılması oldukça kolaydır ve kompakt bir yapıya sahiptirler (Krohne flowmeter, 2021). Bu akışölçerler endüstride kullanılabilecek özelliklerdedir. Biyogaz debisini ölçmek için kullanılan akışölçer Şekil 3.3'te; sıvı fazın, suyun, debisini ölçmek için kullanılan debimetre Şekil 3.4'te verilmiştir.



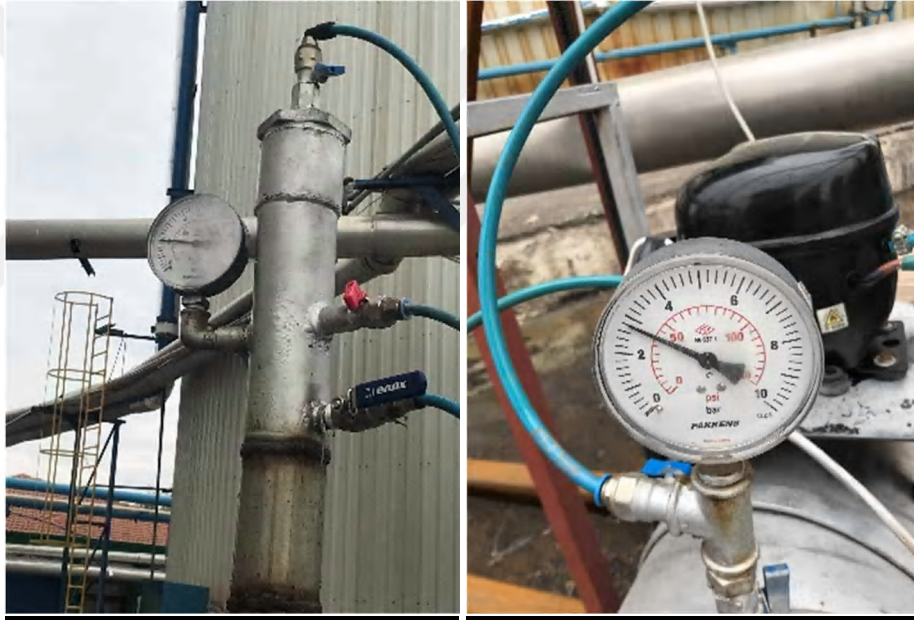
Şekil 3.3. Gaz debimetresi



Şekil 3.4. Su debimetresi

3.2.2. Manometreler

Deney sisteminde 3 adet manometre kullanılmıştır. Manometreler ile giren biyogaz basıncı, absorpsiyon kolonu basıncı ve çıkan biyogazın basıncı ölçülmüştür. Bu ölçümleri yapmak için manometreler, ham biyogaz tankına, absorpsiyon kolonuna ve biyometan tankına monte edilmiştir. Pakkens marka, 100 mm çaplı ve 0-10 bar ölçüm aralığına sahip, alttan bağlantılı, kuru manometre kullanılmıştır. Bağlantı çapı ½ in'tir. Ölçüm hassasiyeti % 2.5'tur. EN837/1 standardına sahiptir ve IP41/IP64 koruma sınıfındadır. Su arıtma, ısıtma ve iklimlendirme makinaları, pompalar ve kompresörler ve basınçlı hatlarda kullanılabilir özelliklerdedir. Kolon basıncı ve biyogaz depolama tankı basınçlarını ölçmek için kullanılan manometreler Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Kolon basıncı ve biyogaz depolama tankı manometreleri

3.2.3. Gaz Analizörü

Ham biyogaz ve biyometan gazı numuneleri el tipi MRU Optima 7 gaz analiz cihazı ile ölçülmüştür. Bu ekipman, O₂ ve H₂S için 2 tane elektrokimyasal sensör ve CH₄ ve CO₂ için çift hatlı NDIR (dağılımsız kızılötesi dedektör) içeren güçlü bir el tipi analiz cihazıdır (MRU user manuel, 2021). Cihaz CH₄, CO₂, O₂, H₂S ve ayrıca sıcaklığı ölçer. Deneylerde kullanılan gaz analizörü Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. Gaz analizörü

3.3. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri

Bu tezin asıl amacı inovatif dolgu maddeleri kullanılarak, biyogazın arıtılması için laboratuvar ölçekli deney sistemi kurulması ve optimal parametrelerin belirlenmesidir. Bu amacı gerçekleştirmek için 3 farklı deney sistemi kurulmuş ve her bir deneysel çalışmada farklı dolgu maddeleri kullanılarak ve farklı çalışma parametrelerinde deneyler yapılarak sonuçlar oluşturulmuştur. Dolgu maddeleri de her bir deney seti için kendi arasında gruplandırılarak verilmiştir.

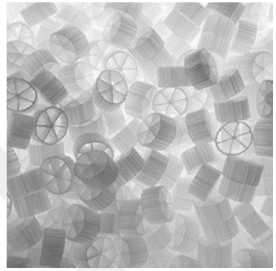
3.3.1. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri (1. Grup)

1. Grupta yer alan çalışmalarda, pall ring ve biofix isimli iki tane dolgu maddesi kullanılmıştır. Bu dolgu maddelerine ait teknik özellikler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Bunlardan birincisi olan pall ring dolgu maddesinin ticari adı bigudi olarak geçmektedir. Ancak literatürde pall ring, bilinen ve yoğun bir şekilde kullanılan dolgu maddesi olmasından dolayı, bu tez kapsamında kendi adı ile anılacaktır. Polipropilen malzemeden yapılan pall-ringin boyutları Ø 50 mm x 50 mm’dir. Bu çalışmada pall-ring dolgu maddesi yüksek boşluk oranı ve düşük basınç düşüşü, uniform gaz-sıvı teması, küçük özgül ağırlık ve yüksek kütle transferi verimliliği özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Pall-ring yapısından dolayı iyi bir gaz-sıvı dağılımı geliştirmekte, verimliliği %50’ye kadar artırmaktadır. Üretici firma Chemxin bu özellikleri garanti etmektedir.

İkinci olarak kullanılan dolgu malzemesi, Mbbir sistemlerinde kullanılan biyomedialardır. Biyomedialar akışkan yataklı reaktörlerde kullanılmakta olan yüzey alanı çok geniş olan malzemelerdir. Bu dolgu malzemesi ilk defa dolgulu kolonda, gaz saflaştırma sistemlerinde kullanılacaktır. Ticari adı biyofix'tir ve tez kapsamında bu isim kullanılacaktır.

Tablo 3.1. Deney Sisteminde Kullanılan Dolgu Malzemeleri spesifikasyonları

	Pall Ring	Biyofix
Boyut, mm	50*50*1,5	16*10
Sayı, m ³ /adet	6500	3.340.000
Kütle yoğunluğu, kg/m ³	74,8	960-980
Yüzey alanı, m ² /m ³	112	>800
Serbest hacim, %	90	
Görsel		

3.3.2. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri (2. Grup)

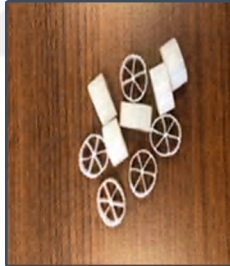
Absorpsiyon kolonunda, 2. Grupta yer alan çalışmalarda, pall ring, biyofix ve metal tel sargısı dolgu maddeleri kullanılmıştır. Bu dolgu maddelerine ait teknik özellikler Tablo 3.2'de verilmiştir. Birinci dolgu maddesi, 16mm boyutunda paslanmaz çelikten yapılan pall ring, yüksek boşluk oranı ve düşük basınç düşüşü, uniform gaz-sıvı teması, küçük özgül ağırlık ve yüksek kütle transferi verimliliği özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Pall ring yapısından dolayı gaz-sıvı dağılımını geliştirmekte, verimliliği %50'ye kadar artırmaktadır.

İkinci olarak kullanılan dolgu malzemesi, AnoxKaldnes Mbbir sistemlerinde kullanılan biyomedialar ticari adıyla biyofixlerdir. Biyofixler hareketli yataklı biyofilm reaktör olarak geliştirilmiş olup, atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Çok geniş yüzey alanına sahip olan biyofixler yüksek yoğunluklu polipropilenden yapılmışlardır ve çok uzun yıllar bozulmadan kullanılabildikleri için de son derece ekonomiktirler. Deneyisel

çalışmalarımızda kullanmış olduğumuz biyofixlerin boyutu, 14,8*9,8 mm'dir. Bu dolgu maddesinin kullanımı çalışmamızın yenilikçi yönüdür.

Üçüncü olarak kullanılan dolgu maddesi metal tel sargısı (500 BX) laboratuvar ölçekli kolonlar için imal edilmiş, ön çalışmaların sağlıklı bir şekilde yapılabileceği ve küçük miktarda basınç düşmelerinin yaşandığı dolgu maddesidir. Gaz-sıvı yüzey alanı oldukça geniştir ve structure tipli dolgu maddesidir.

Tablo 3.2. Deney sisteminde Kullanılan Dolgu Malzemeleri ve Özellikleri (2. GRUP)

	Biyofix	Pall ring	Metal tel sargı (500BX)
Dolgu maddesi yapısı	Random	Random	Structure
Malzeme	Plastik	304 SS	Paslanmaz çelik
Boyut, mm	14,5*9,8	16	
Sayı, adet/m ³	250.000	50.000	-
Kütle yoğunluğu, kg/m ³	960-980	225	250
Yüzey alanı, m ² /m ³	>800	>217	>500
Serbest Hacim, %	-	95	-
Görsel			

3.3.3. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri (3. Grup)

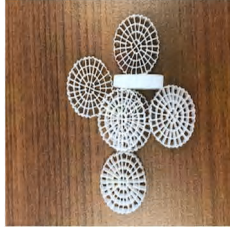
Absorpsiyon kolonunda, 3. Grupta yer alan çalışmalarda, biyofix, Hebeisinta ve Pingxiang dolgu maddeleri kullanılmıştır. Bu dolgu maddelerine ait teknik özellikler Tablo 3.3'te verilmiştir. 2. Grup deneysel çalışmada, kullanılan dolgu malzemesi, Mbbir sistemlerinde kullanılan biyomedialar, ki ticari adı biofixtir, akışkan yataklı reaktörlerde kullanılmakta olan yüzey alanı çok geniş olan malzemelerdir. Bu dolgu malzemesi ilk defa dolgulu kolonda, gaz saflaştırma sistemlerinde kullanılmıştır ve başarılı sonuçlara ulaşılmıştır.

Biofix kullanılarak gaz arıtma sistemlerinde başarılı sonuçlara ulaşılması, gaz absorpsiyonu için farklı bir bakış açısı ve biofixlerin kullanımı alanının genişletilmesi

gibi önemli avantajlar ortaya çıkartmaktadır. Bu olayı zenginleştirmek ve farklı biyofixler kullanılarak biyogaz arıtım kapasitesini artırmak için farklı üretici firmalardan üretmiş oldukları biyofixlerden araştırma çalışmada kullanılmak üzere numuneler istenmiştir. TKN filtre firmasından biofix, Hebei Sinta Co firmasından istenen biomedica PE10, deneysel çalışmalarda ayırt edici olmak üzere bu dolgu maddesine Hebeisinta adı verilmiştir. Üçüncü olarak kullanılan dolgu maddesi ise Pingxiang Co firmasından temin edilen PE08 numaralı biyofixtir. Bu dolgu maddesine de üretici firmanın ismi olan Pingxiang adı verilerek çalışmalar yürütülmüştür. Bu ürünlere ait teknik özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Dolgu maddesi olarak kullanılmış olan ve çalışmalarımızda pingxiang olarak isimlendirilen dolgu maddesi Pingxiang XingFeng Chemical Packing Co. Ltd, firmasından temin edilmiş ve firma çalışmalarda kullanılmak üzere bir miktar numuneyi ücretsiz olarak göndermiştir. Firmanın göndermiş olduğu katalogdan ve internet sitesinden çeşitli bilgilere ulaşılmıştır. Bu ürün firmanın biocell adını verdiği bir dolgu maddesidir. Dolgu maddesi hijyenik kanalizasyon ve endüstriyel atık işlemede yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 3.3. Kullanılan Dolgu Malzemeleri ve Özellikleri (3. GRUP)

	Biofix	Hebeisinta	Pingxiang
Boyut, mm	16*10	25*4	5*10
Sayı, m ³ /adet	>3.340.000	>140.000	>20.000.000
Kütle yoğunluğu, kg/m ³	960-980	135	250
Yüzey alanı, m ² /m ³	>800	>1200	>3500
Şekil			

4. BÖLÜM

DENEY VE BULGULAR

4.1. Deney Sisteminin Çalıştırılması

Biyogaz zenginleştirme işlemi için tasarlanmış olduğumuz deney sisteminin çalıştırılma şekli aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Ham biyogaz, özel olarak tasarlanmış ekovat vasıtasıyla basınçlandırılarak biyogaz deposuna alınır. Bu aşamada tankın tahliye ve çıkış vanaları kapalı olmalıdır.
2. Sistemden alınan su, basınç ayarlı su pompası vasıtasıyla 2 bar basınç altında absorpsiyon kolonuna yukardan basılır.
3. Tankta basınçlı bir şekilde depolanan ham biyogaz, basınç ayar valfi vasıtasıyla tanktan absorpsiyon kolonuna, su akış yönüne ters akışta olacak şekilde, alttan beslenir.
4. Gazların suda çözülme farklılıkları prensibi neticesinde, CH_4 gazı suda az çözüneceğinden CO_2 ve H_2S gazlarından ayrılarak kolonun üst kısmından çıkar.
5. Su tahliye vanası yardımıyla absorpsiyon kolonundaki su-gaz karışımı tahliye edilir.
6. Absorpsiyon kolonunun üst çıkışından alınan CH_4 , ekovat yardımıyla biyometan deposuna alınır. Bu aşamada tankın tahliye ve çıkış vanaları kapalı olmalıdır.
7. Gaz ölçümleri yapıldıktan sonra, kolonun üstünden alınan CH_4 gazı flare ile yakılarak tüketilir.

8. Absorpsiyon kolonu su tahliye bölümü üzerindeki 2. Gaz çıkışı, sistemden su ile birlikte kaçan metan gazını yakalamak için kullanılacaktır. Burada gerekli ölçümler yapıldıktan sonra eğer CH_4 istenilen saflık derecesine ulaşmışsa biyometan tankına, ulaşmamış ise biyogaz tankına üzerlerindeki ekovatın 2. Gaz girişinden çekilerek besleme yapılacaktır.
9. CH_4 , CO_2 ve H_2S gazlarının ölçümünde MRU optima 7 biyogaz ölçüm cihazı kullanılmıştır. Cihazın ölçüm yöntemi non-dispersive infra-red detektör (NDIR)'dir.

4.2. Deneysel Çalışma ve Bulgular (1. Grup)

Laboratuvar ölçekli deney sistemimizin tasarımı ve ilk boyulandırmaları literatürde yer alan çalışmalardan esinlenilerek belirlenmiştir. Ancak sistemin yeni kurulması nedeniyle çalışma esnasında aksaklıkların çıkabilmesi olasıdır. O nedenle sorun giderme amacı için de değerlendirilecek olan ve sistemde oluşabilecek aksaklıkların düzeltilmesi amacı ile bu ilk deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu deneysel çalışmamızda biyogazın enerji seviyesinin zenginleştirilmesinin yanı sıra, biyogazın basınçlandırılması, kullanılan malzemelerin biyogaz ile çalışmaya uygunluğu, akışkanların düzenli akışı, kolonda basınç düşmesinin yaşanması gibi olası sorunların giderilmesi hedeflenmiştir.

1. Grup deneysel çalışmalar, şeker fabrikası kampanya dönemi olmaması nedeni ile KASKİ'den alınan biyogaz ile yürütülmüştür. Deneylerde Pall ring ve biomedica dolgu maddeleri kullanılmıştır (Tablo 3.1). Deneyler ortam sıcaklığında çalışılmıştır. Kolon basıncı 1, 1.5 ve 2 bar, 3 ve 3.5 bar'da tutulmuştur.

Deneysel çalışmalarımızda, biyogazın enerji seviyesinin yükseltilmesi (zenginleştirme) amaçlanmış olup, ham biyogazın içindeki enerji seyreltici olan, basınç altında depolama gücü oluşturan ve nakil sistemlerinde korozyona neden olan H_2S , H_2O , CO_2 , O_2 ve diğer eser gazlardan arındırılmaya çalışılmıştır. Ham biyogazdan bu bileşenlerin ayrılması için proje kapsamında laboratuvar ölçekli bir deney düzeneği tasarlanarak kurulmuştur (Şekil 3.1). Tüm deneysel çalışmalarımızda bu laboratuvar ölçekli deney sistemi kullanılmıştır.

Biyogaz zenginleştirmede biyogaz içerisindeki metandan sonra en yüksek kesri oluşturan CO₂'in giderimi amaçlanmaktadır. Çünkü CO₂, biyogazı seyreltir ve enerji seviyesini düşürür. CO₂'in birim kütle su içerisinde farklı sıcaklık değerlerindeki çözünme miktarları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı sıcaklıklarda CO₂'in Sudaki Çözünme Değerleri

Basınç (atm)	Farklı Sıcaklıklardaki Birim Kütle (kg) CO ₂ 'in Birim Kütle Su (kg)'da Çözünebilme Değerleri			
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
1	0.40	0.25	0.15	0.10
20	3.15	2.15	1.30	0.90
50	7.70	6.95	6.00	4.80

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi basınç arttıkça ve sıcaklık düştükçe CO₂'in suda çözünme miktarı artmaktadır. Deneyler kompresör amacı ile kullanılan ekovattın biyogazı çekip ve basınçlandırırken sıcaklığının artmasından dolayı patlama riskine karşın 1 bar, 1,5 bar ve 2 bar ile sınırlı tutulmuştur. Yani biyogaz kolona besleme basıncı sırası ile 1 bar, 1,5 bar ve 2 barda bir şartlandırıcı vasıtası ile sabit tutulmuştur. Deneyler 2018 Temmuz ayında KŞF'da gerçekleştirilmiştir. Hem hava sıcaklığının yüksek olması hem de kompresör amacı ile kullanılan ekovattın, biyogazı çok yüksek basınçlarda sıkıştırılamamasından dolayı, arıtılan biyogazın metan oranı arzu edilen % 90 mertebelerine ulaşmamış olmasına karşın 1 bar, 1,5 bar ve 2 bar basınçlarda ve sıcaklığın yüksek olmasına rağmen Şekil 3, 4 ve 5'te görüldüğü gibi metan oranında artışlar meydana gelmiştir. Deney sonuçlarımız literatür verileri ile uyum göstermektedir. Yapılan deneylerde bütün parametreler sabit tutulmuş olup ham biyogazı kolona besleme basınçları kademeli olarak arttırılmıştır.

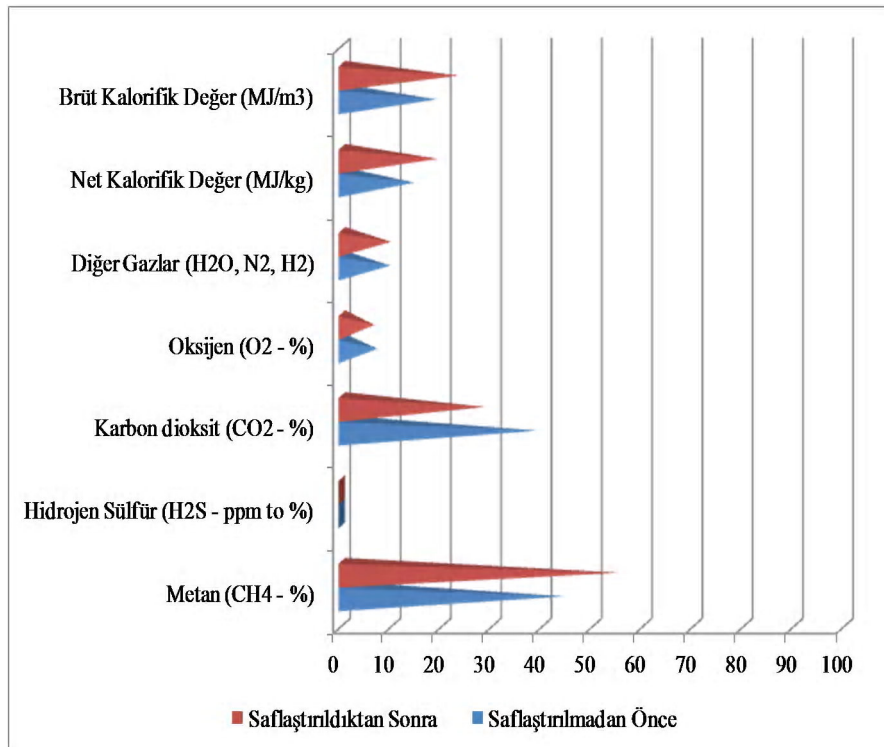
Biyogaz Şekil 3.2'de görülen lastik depodaki ham biyogaz bir ekovat aracılığı ile ham biyogazın depolandığı tanka aktarılmıştır. Biyogazın saflaştırılmadan önceki ve saflaştırıldıktan sonraki bileşenlerinin hacimsel yüzdeleri, net ve brüt kalorifik değerleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

Su ve gaz akışkanlarının debilerini ölçmek için Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de verilmiş olan akışölçerler 18.12.2018 Tarihinde deney sistemine monte edilmişlerdir.

4.2.1. Bulgular (1. Grup)

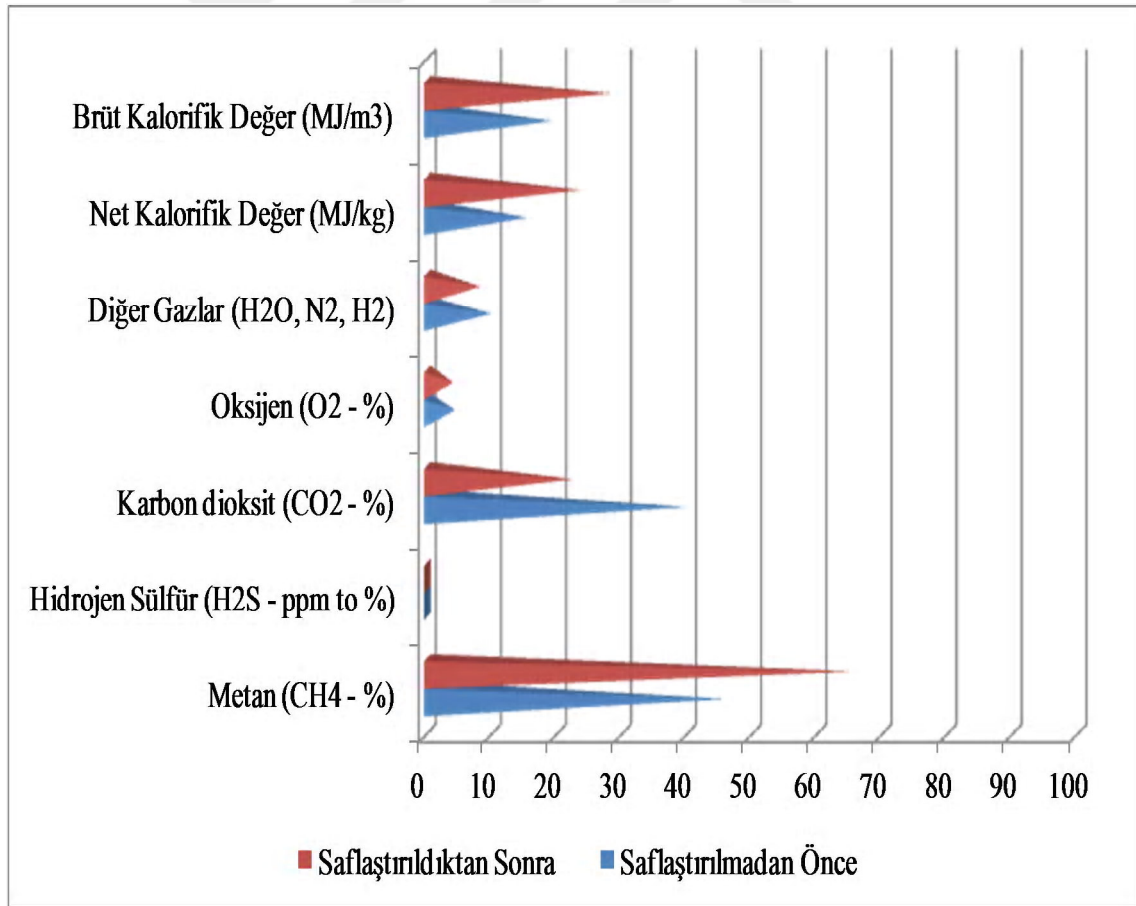
İlk çalışmalar KASKİ'den alınan gazın fabrikaya getirilmesi ile yapılmıştır. Gazı taşımak ve depolamak için lastik depolar kullanılmıştır. Bu lastik depolar, kamyon tekerleğinde kullanılan en büyük boy iç lastiklerdir. Altı adet lastik depo KASKİ digesterden doldurulmuş, gazla dolu lastik depolar arkası açık bir araçla fabrikaya nakledilmiş ve deneyler Kayseri Şeker Fabrikasında yapılmıştır. Altı adet depodaki gaz miktarı sadece 1 deney setinde kullanılabilmıştır. Gazın miktarı kısıtlayıcı basamak olduğundan ve her bir deney seti farklı günde çalışılmıştır.

Bu çalışma, bigudi dolgu maddesi kullanılarak ve 1 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bulgular Şekil 4.1'de verilmiştir. Biyogazdaki metan derişimi % 42'den % 53'e yükselmiştir. CO₂ derişimi ise %37'den %25 değerine düşmüştür. H₂S gazının derişimi giriş ve çıkış gazlarında 8 ve 7 ppm olarak ölçülmüştür. O₂ ve N₂ değerleri giriş ve çıkış gazlarında %5 ve % 8 olarak ölçülmüştür. Net kalorifik değer giriş gazında 12 MJ/kg olarak ölçülürken çıkış gazında 17 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Brüt kalorifik değerleri ise 17 MJ/kg'dan 21 MJ/kg değerine yükselmiştir.



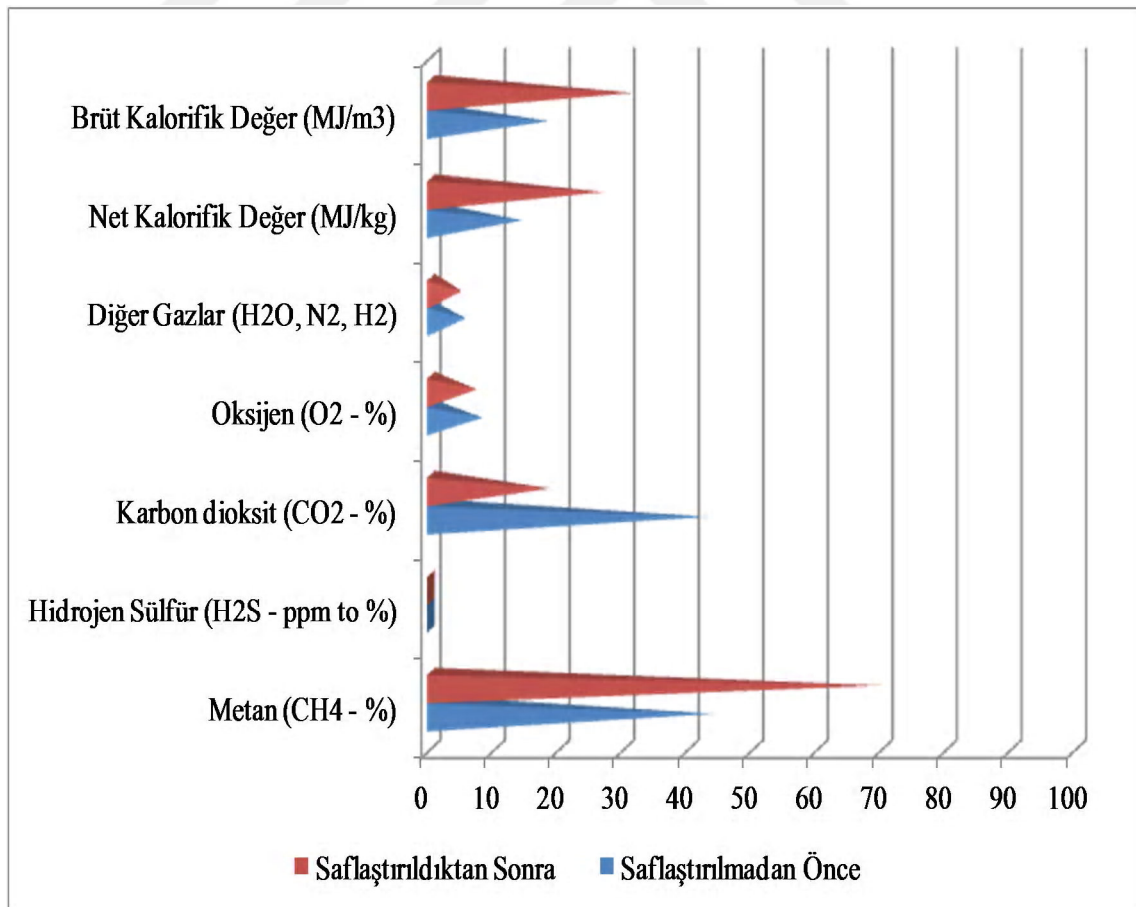
Şekil 4.1. Biyogaz bileşenleri ile net ve brüt kalorifik değerlerin 1 bar kolon basıncında değişimi.

Kolon basıncı 1 bar olan deney yapıldıktan sonra 1,5 bar basınçtaki çalışmaya geçilmiştir. Bu arada tanktaki gaz basıncının düşmesi nedeniyle, lastik depodan tanka ekovat aracılığıyla tekrar biyogaz aktarılmıştır. Tanktaki gazın basıncı yükseldikten sonra kolona beslenmeden önce yeniden analiz edilmiş olup, tanktan çıkış basıncı şartlandırıcı vasıtası ile 1,5 bar basınçta sabit tutulmuş ve biyogaz 1,5 bar basınçta kolona beslenmiştir. 1,5 bar kolon besleme basıncına sahip biyogazın saflaştırılmadan önceki ve saflaştırıldıktan sonraki bileşenlerinin hacimsel yüzdeleri, net ve brüt kalorifik değerleri Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Biyogazdaki metan derişimi % 43'den % 63'e yükselmiştir. CO₂ derişimi ise %38'den %20 değerine düşmüştür. H₂S gazının derişimi giriş ve çıkış gazlarında 8 ve 7 ppm olarak ölçülmüştür. O₂ ve N₂ değerleri giriş ve çıkış gazlarında % 3 ve % 8 olarak ölçülmüştür. Net kalorifik değer giriş gazında 12 MJ/kg olarak ölçülürken çıkış gazında 21 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Brüt kalorifik değerleri ise 17 MJ/kg'dan 26MJ/kg değerine yükselmiştir.



Şekil 4.2. Biyogaz bileşenleri ile net ve brüt kalorifik değerlerin 1.5 bar kolon basıncında değişimi.

Kolon besleme basıncı 1,5 bar olan deney yapıldıktan sonra, 2 bar basınçtaki çalışmaya geçilmiştir. Bu arada, tanktaki gazın basıncı kullanım sırasında düşmesinden dolayı lastik depodan tanka ekovat aracılığı ile yeniden biyogaz aktarılmıştır. Tanktaki gazın basıncı yükseldikten sonra kolona beslenmeden önce tekrar analiz edilmiş, tanktan çıkış basıncı şartlandırıcı vasıtası ile 2 bar basınçta sabit tutularak, kolona beslenmiştir. 2 bardaki kolon besleme basıncına sahip biyogazın saflaştırılmadan önceki ve saflaştırıldıktan sonraki biyogaz bileşenlerinin hacimsel yüzdeleri, net ve brüt kalorifik değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. 2 bar basınçta yapılan çalışmada, biyogazdaki metan derişimi % 42'den % 67'ye yükselmiştir. CO₂ derişimi ise %41'den %17 değerine düşmüştür. H₂S gazının derişimi giriş ve çıkış gazlarında 8 ve 7 ppm olarak ölçülmüştür. O₂ ve N₂ değerleri giriş ve çıkış gazlarında % 5 ve % 3 olarak ölçülmüştür. Net kalorifik değer giriş gazında 12 MJ/kg olarak ölçülürken çıkış gazında 23 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Brüt kalorifik değerleri ise 16 MJ/kg'dan 29 MJ/kg değerine yükselmiştir.



Şekil 4.3. Biyogaz bileşenleri ile net ve brüt kalorifik değerlerin 2 bar kolon basıncında değişimi.

O₂ ve diğer gazlar olarak gruplandırılan H₂O, N₂ ve H₂ gibi gazlar suda çözünmektedir (Tablo 2.4). Ancak gaz arıtımından sonra bu gazların derişiminde değişiklik olmamıştır (Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Bunun sebebi deney sistemindeki çeşitli bağlantı elemanlarından gaz kaçağının oluşmuş olabileceğidir. Deney sistemi üzerinde bulunan dolgulu kolon bağlantı noktaları, bağlantı elemanları (hortum, kelepçe vb.), sızdırmazlık görevi sağlayan elemanlar (conta, o-ring vb.) ve kaynak yerleri bu kaçaklar için öngürülebilecek yerlerdir. Bu bağlantı noktalarından atmosferik havanın emişinin yapılıyor olması ya da herhangi bir gaz kaçağının olması muhtemeldir. Herhangi bir hava emişi ya da gaz kaçağı kolon içerisine alınan biyogazın derişimini değiştirebilir.

Ekovat üzerindeki elektrik bağlantılarında meydana gelebilecek bir elektrik arkı, yanıcı ve patlayıcı özelliğı bulunan biyogazın tutuşmasına neden olabileceğinden gaz yüksek basınçlarda sıkıştırılmadı. Maximum Kolon besleme basıncı 2 bar ile sınırlandırıldı. Dolayısıyla, kolon besleme basıncı kademeli olarak 1 – 10 bar'a kadar yükseltilip biyogazın içerisinde metandan sonra en yüksek kesri oluşturan CO₂ değişimi 2 bardan sonraki basınçlarda analiz edilemedi. Deneylerimize, deney düzeneğine exproof özellikli bir kompresör ile daha yüksek basınçlarda kolona biyogaz besleme sureti ile enerji seyreltici olan CO₂ gazının değişimi incelenmelidir.

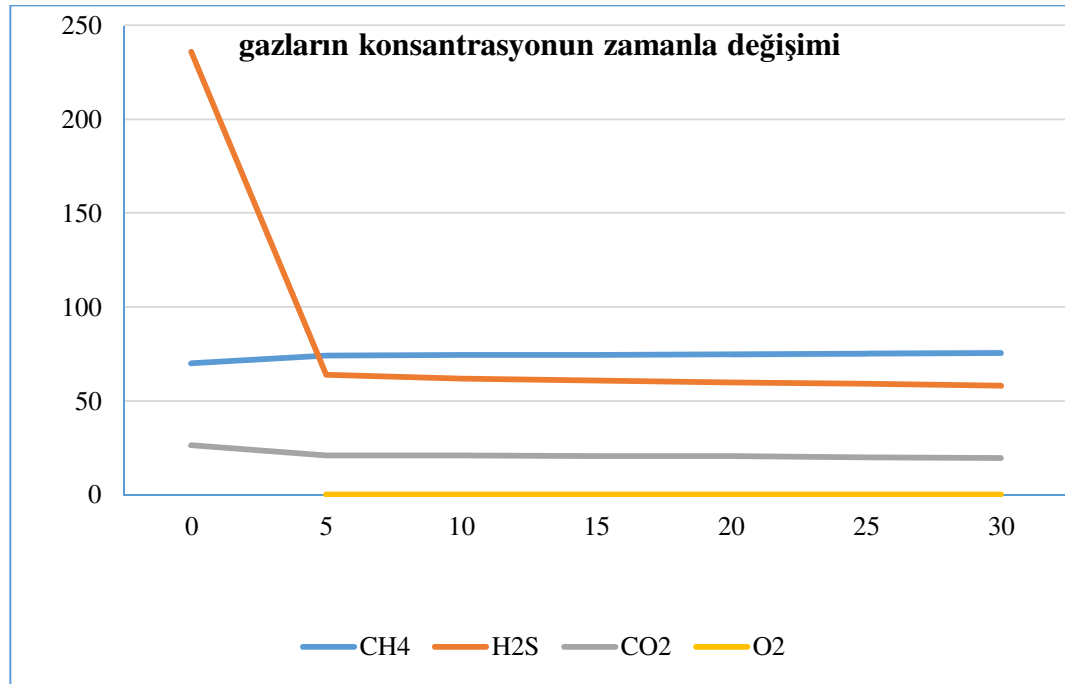
4.2.1.1. Temas Süresinin Biyogaz Arıtımına Etkisi

İlk deneysel çalışmada sistem eksiklikleri giderilmiş ve basınç kontrolleri yapılmıştır. Çalışma, şeker fabrikanın kampanya döneminde olması nedeniyle anaerobik reaktörde üretilen biyogaz ile yapılmış ve sürekli olarak biyogaz temin edilebilmiştir. Deney sistemimizde, kolon basıncı 3 bar olarak ayarlanmış ve biyogaz arıtma çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, basınç ayarlamalarından sonra gaz sisteme verilerek 5'er dakika aralıklarla ölçümler alınmıştır. Ölçüm sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiş olup, çalışmada absorpsiyon süresinin gaz bileşenlerine etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.2. Gaz-sıvı temas süresinin biyogaz bileşenleri derişimine Etkisi.

Süre (dk)	CH ₄ %	H ₂ S %	CO ₂ %	O ₂ %	Net cal val, MJ/kg	Gross cal val, MJ/kg
0	69,90	236	26,36		25,8	30,4
5	74,09	64	21,03	0,2	29,0	32,2
10	74,33	62	20,89	0,1	29,1	32,3
15	74,57	61	20,69	0,1	29,3	32,4
20	74,76	60	20,53	0,1	29,4	32,5
25	75,06	59	20,10	0,1	29,7	32,6
30	75,59	58	19,67	0,1	30,1	32,9

Bu deneysel çalışmada, kolon basıncı 3 bar iken 30 dakikalık absorpsiyon süresi boyunca absorpsiyon öncesinde ve absorpsiyon başladıktan sonra her 5 dakikada biyogaz bileşenleri olan CH₄, H₂S, CO₂ ve O₂ gazlarının derişimleri ve net kalorifik değer ile brüt kalorifik değerleri ölçülmüştür. Absorpsiyon işlemi sırasında biyogaz ve bileşenleri derişiminin absorpsiyon süresi ile değişimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere biyogaz bileşenlerinin derişimi 5. Dakikaya kadar hızla değişmiş, daha sonraki ölçümlerde değişiklik olmamıştır. Yapılan bu çalışmaya göre en uygun gaz-sıvı temas süresinin 5 dakika ve altında olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. Absorpsiyon süresinin biyogaz bileşenlerinin derişimine etkisi.

4.2.1.2. Kolon Basıncının Biyogaz Arıtımına Etkisi

Deneyisel çalışmalar, şeker fabrikasında üretilen biyogaz ve biyofix dolgu maddesi kullanılarak, 18.12.2018 tarihinde yapılmıştır. Deneyler ortam sıcaklığında, 1, 2 ve 3 bar kolon basınçlarında, 15 dakika süren absorpsiyonlar olarak gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işleminden önce ve absorpsiyon işlemi başladıktan sonra her 5 dakikada örnekleme yapılmış ve ölçümler alınmıştır. Ölçülen parametreler biyogazın bileşimini oluşturan CH₄, H₂S, CO₂ ve O₂ gazlarının derişimleri ile net kalorifik değer ve brüt kalorifik değerlerdir ve sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablo'dan görüleceği gibi, 1 bar kolon basıncında, CH₄ derişimi % 69,9'dan % 74,0'a yükselmiştir. H₂S derişimi 236 ppm'den 70 ppm'e düşmüştür. CO₂ derişimi ise % 26,4'ten % 17,9'a düşmüştür. O₂ gazı derişiminde herhangi bir değişiklik olmamış ve % 0,1 olarak ölçülmüştür. Biyogazın net kalorifik değeri 25,8 MJ/kg'dan 29,6 MJ/kg değerine, brüt kalori değeri ise 30,4 MJ/kg değerinden 32,2 MJ/kg değerine yükselmiştir.

Önceki çalışmada en uygun gaz-sıvı temas süresinin 5 dakika ve altında olduğu tespit edilmiş ve o nedenle bu tabloda 5, 10 ve 15. Dakikalarda alınan ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Sonuçları bu ortalama değerler üzerinden değerlendirmek ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliği açısından önemlidir. Değişimler kabul edilebilir sınırlar dahilindedir.

Tablo 4.3. 1 bar kolon basıncında gaz bileşenleri derişimi ve kalorifik değerler tablosu.

Süre (dk)	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	O ₂	Net kalori değeri, MJ/kg	Brüt kalori değeri, MJ/kg
0	69,90	236	26,36	-	25,8	30,4
5	74,15	71	17,95	0,1	29,7	32,2
10	74,03	70	17,85	0,1	29,6	32,2
15	73,94	69	17,75	0,1	29,5	32,1
Ortalama	74,04	70	17,85	0,1	29,6	32,2

Tablo 4.4'te kolon basıncı 2 bar iken elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Tablodan okunacağı üzere CH₄ derişimi % 70,1'den % 74,4'e yükselmiştir. H₂S derişimi 276 ppm'den 42 ppm'e düşmüştür. CO₂ derişimi ise % 26,8'den % 18,8'e düşmüştür. O₂ gazı derişimi % 0,3'ten % 0,7'ye yükselmiştir. Net kalori değeri ise 26,3'ten 30,2 MJ/kg değerine ve brüt kalori değeri ise 30,6'dan 32,4 MJ/kg değerine yükselmiştir.

Tablo 4.4. 2 bar kolon basıncında gaz bileşenlerin derişimi ve kalorifik değerler tablosu.

Zaman (dk)	CH ₄ %	H ₂ S %	CO ₂ %	O ₂ %	Net kalori değeri, MJ/kg	Brüt kalori değeri, MJ/kg
0	70,05	276	24.82	0,3	26.3	30.6
5	73.24	43	19.98	0.7	28.7	31.8
10	74.02	42	19.26	0.7	31.7	32.2
15	74.45	42	18.88	0.7	29.6	32.4
20	76.05	41	17.25	0.7	30.8	33.1
Ortalama	74,44	42	18.84	0.7	30.2	32.4

Kolon basıncı 3 bara yükseltilerek yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir. Tablodan okunacağı üzere CH₄ derişimi % 59.2'den % 66,2'ye yükselmiştir. H₂S derişimi 256 ppm'den 54 ppm'e düşmüştür. CO₂ derişiminde ise herhangi bir değişiklik ölçülmemiştir. O₂ derişimi başlangıçta ölçülememiş absorpsiyondan sonra değişken değerler ölçülmüştür. Bu değerlerin aritmetik ortalaması % 1,9'dur. Absorpsiyondan önceki ve sonraki net kalori değeri 24,6 ve 24,7 MJ/kg ve brüt kalori değeri 28,0 ve 28,8 MJ/kg olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.5. 3 bar kolon basıncında gaz bileşenleri derişimi ve kalorifik değerler tablosu.

Zaman (dk)	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	O ₂	Net cal. Val.	Gross cal. Val.
0	59.18	256	21.79	-	24.6	28.0
5	65.12	52	21.39	2.1	24.2	28.3
10	65.77	53	21.47	2.1	24.5	28.6
15	66.68	54	22.02	1.8	24.8	29.0
20	67.09	56	22.50	1.4	25.1	29.2
Ortalama	66.17	54	21,85	1.9	24,7	28.8

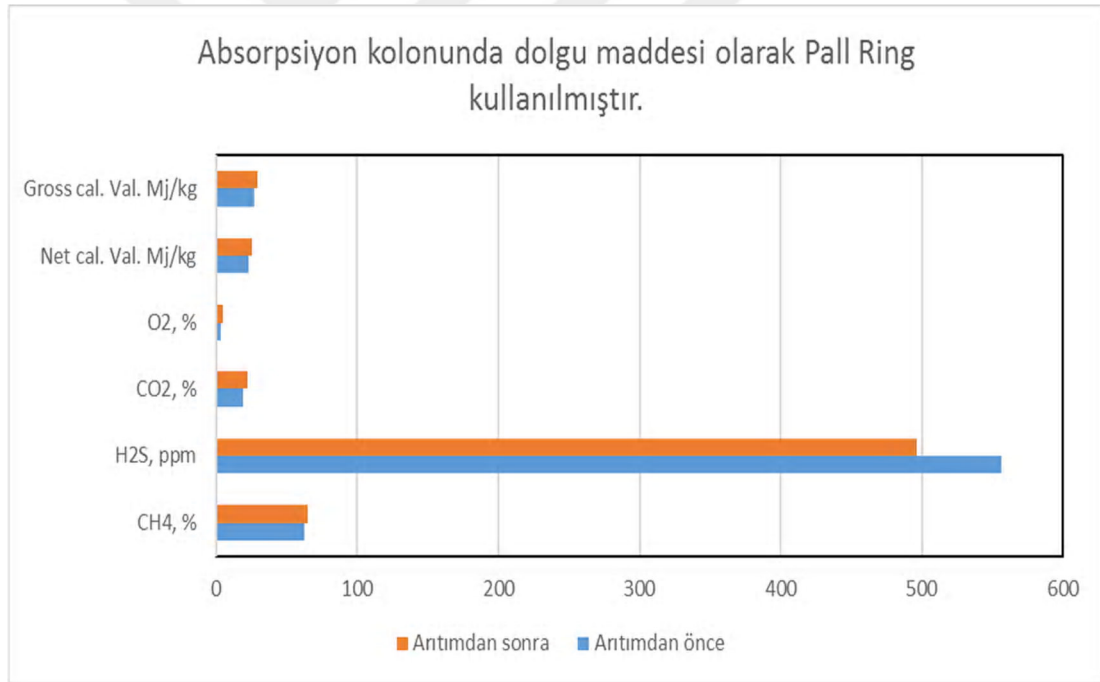
4.2.1.3. Dolgu Maddesinin Biyogaz Arıtımına Etkisi

Absorpsiyon kolonuna alabildiği kadar Pall Ring Doldurulmuştur. Kolonumuz, boyutlarından dolayı, ancak 8 adet Pall Ring alabilmiştir (Tablo 3.1). Yapılan deneysel çalışmada gaz basıncı 3,5 bar ve kolon basıncı 3 bar olarak ayarlanmıştır. Çalışmalar ortam sıcaklığında ve şeker fabrikasında üretilen biyogaz ile yapılmıştır. Deneysel çalışma 10.12.2018 Tarihinde yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarımızda en uygun gaz-sıvı temas süresi 5 dakika ve altı olduğundan 5. Dakikadaki ölçümler kaydedilmiştir ve sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Biyogaz bileşenleri tablosu (Pall Ring ve 3 bar kolon basıncı koşullarında).

Zaman (dk)	CH ₄ %	H ₂ S Ppm	CO ₂ %	O ₂ %	Net kalori değeri Mj/kg	Brüt kalori değeri. Mj/kg
0	62,14	556	19,25	3,0	23,0	27,0
5	67.68	236	15.61	0.5	24,8	29,4

Tablo 4.6’da verilen değerler okunduğunda CH₄ gazı derişimi % 62,1’den 67,7’ye yükselmiş, H₂S derişimi 556 ppm’den 236 ppm’e düşmüştür. CO₂ gazı derişimi % 19,3’ten % 15,6’ya, O₂ derişimi ise % 3,0’dan % 0,5 değerine düşmüştür. Biyogazın net kalori değeri 23,0’dan 24,8 MJ/kg değerine yükselmiş, brüt kalori değeri ise 27,0’dan 29,4’e yükselmiştir. Şekil 4.5’te bu değerlerin grafik şeklinde gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.5. Biyogaz bileşenlerinin değışimi (Pall Ring ve kolon basıncı 3 bar koşullarında).

Tablo 4.6 ve Şekil 4.5’te verilen grafik incelendiğinde, 3 barlık kolon basıncında beklenen biyogaz saflığı elde edilememiştir. Bunun sonucu olarak da kullanılmış olan Pall Ring’lerin yüzey alanının yetersiz olması ve kolon çapı ile kullanılmış olan dolgu maddesinin çapının uyumsuzluğundan bahsedilebilir.

4.2.2. Deneysel Çalışma ve Bulgular (2. Grup)

Deneysel çalışmalarımızda, biyogazın enerji seviyesinin yükseltilmesi (zenginleştirme) amaçlanmış olup, CO₂ ve H₂S gazlarından arındırılmaya çalışılmıştır.

Basınçlandırılan biyogazın gaz yıkama işlemi (basınçlandırılmış absorpsiyon) 2, 3, 4 ve 5 bar kolon basıncında gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızı ve su akış hızı tüm deneylerde 0,025 değerinde sabit tutulmuştur. Absorpsiyon kolonunda çalışılırken basıncın sabit kalması için şartlandırıcı kullanılmıştır. Bu çalışmalar, şeker fabrikasının üretim döneminde olmaması ve sürekli bir biyogaz akışı ile çalışmaların yapılması gerekliliği nedeni ile Kayseri evsel atıksu arıtma tesisi olan KASKİ’de yürütülmüştür. KASKİ çürütücü reaktöründen alınan biyogaz, deney sistemine direk olarak bağlanmıştır. Deneylerde biyogaz ve şebekeden alınan yıkama suyu oda sıcaklığında tutulmuştur. Biyogaz kolonun altından beslenirken, yıkama suyu kolonun üstünden zıt akım prensibi uyarınca beslenmiştir. Biyogazın saflaştırılmadan önceki ve saflaştırıldıktan sonraki bileşenlerinin hacimsel yüzdeleri ölçülmüştür. 2. Grup deneysel çalışmalara ait veriler Ek-1’de verilmiştir. Çalışmaya ait deneysel bulgular aşağıda başlıklar halinde anlatılmıştır.

4.2.2.1. Biyogaz Arıtımında Metan Kazanım Etkinliği

Biyogaz arıtma deney sistemi kullanılarak basınçlı su absorpsiyonu ile biyogazın zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Bu çalışmalarda sıvı ve gaz bileşenlerin akış hızları sabit tutulmuştur. Bu akışkanların akış hızları ve akış hızı oranları 1. Grup deneylerde tespit edilmiş ve Q_L/Q_G oranı 0.025 olarak alınmıştır. Kolon basıncı 2-5 bar arasında tutulmuş ve her bir basınçta deneyler yapılmıştır. Dolgulu kolonda biyofix, Pall ring, 500 BX dolgu maddeleri kullanılmış, bunların teknik özellikleri Tablo 3’te verilmiştir. Biyogaz hattından gelen biyogazın sıcaklığı ve şebekeden alınan suyun sıcaklığı deneysel çalışmalarda aynen kullanılmıştır. Biyogaz bileşenlerinin derişimleri Optima MRU 7 gaz analiz cihazı ile ölçülmüştür.

Yüksek basınçlı su absorpsiyonu ile biyogaz saflaştırma işlemi, laboratuvar ölçekli deney sistemi kullanılarak, başarılı bir şekilde yürütülmüştür. Deney sisteminde ana ekipmanı dolgulu yataklı absorpsiyon kolonudur ve kolon içinde yenilikçi dolgu maddeleri kullanılmıştır. Yenilikçi dolgu maddelerinin kullanılması çalışmayı diğer

çalışmalardan tamamen ayırır. Biyogazın zenginleştirilmesi için kullanılan 3 farklı özellikteki dolgu maddesinin performansları karşılaştırılmıştır. Deneyler, sabit su ve gaz akış hızlarında yürütülmüştür. Her bir deneysel çalışma kendi içinde 20 dakika sürmüştür. Bu sürede 5 farklı ölçüm alınmıştır. Ürün gazındaki bileşenlere ait ekstrem derişimler 1. Dakikada alınmıştır ve bundan sonraki ölçümlerde sonuçlar değişmemiştir. Sonraki beş ölçümdeki değerler birbirlerine çok yakındır ve değişiklik olmamıştır. Sonuçlar değerlendirilirken bu beş değerın ortalama alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

Zenginleştirme deneyleri sırasında, ham biyogazın metan, karbondioksit ve hidrojen sülfür içeriklerinin derişimleri sırasıyla, % $61,8 \pm 0,4$, % $\pm 35,0 \pm 0,4$ ve 1178 ± 47 ppm olarak ölçülmüştür (Tablo 4.7). Farklı dolgu maddeleri ayrı deney seti olarak çalışılmıştır. Çünkü dolgu maddesini değiştirmek için gaz ve sıvı akışlarını kesmek ve sistemi boşaltmak gerekmektedir. Bu deneylerde çok uzun zaman aldığından, farklı günlerde çalışılmıştır. Sayısal değerler arasında farklılık çıkmasın diye her deney setinin başında ham biyogaz ölçülmüş ve bu değer referans alınmıştır. O nedenle hesapla verilmiş olan rakamlar bizi yanıltmayacaktır. Her ölçüm beş kez tekrarlanmıştır. Bu farklı günlerde yapılan deney setleri için ölçülen ham biyogaz değerleri arasında fark çıkmamış ve birbirine yakın veriler elde edilmiştir. Bu nedenle, okuması ve veriyi değerlendirmesi açısından, ham biyogaz değeri verilirken tüm ölçümlerin aritmetik ortalaması alınmış ve standart sapması hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. 2. GRUP Deneysel çalışmalar sonuç tablosu.

Parametre	Dolgu Maddesi	Başlangıç Değerleri	Absorpsiyon kolonu basıncı, bar			
			2	3	4	5
Biyogaz sıcaklığı, °C		30,2				
Su sıcaklığı, °C		20				
Su pH’ı		7,4	5,4	5,4	5,3	5,3
Biyogaz hızı, $Q_g \text{ Nm}^3/\text{h}$		10,0-25,0				
Su hızı, $Q_s \text{ m}^3/\text{h}$		0,15-0,50				
CH_4 , % (v/v)	Biofix	$61,6 \pm 0,1$	$71,0 \pm 0,6$	$74,4 \pm 0,8$	$77,0 \pm 0,9$	$78,4 \pm 0,1$
	Pall ring		$69,1 \pm 0,4$	$71,6 \pm 0,6$	$73,1 \pm 0,1$	$75,0 \pm 0,1$
	500 BX		$67,7 \pm 0,3$	$70,7 \pm 0,2$	$72,3 \pm 0,2$	$73,4 \pm 0,3$
CO_2 , % (v/v)	Biofix	$35,0 \pm 0,5$	$22,2 \pm 0,2$	$21,3 \pm 0,2$	$20,1 \pm 0,2$	$18,7 \pm 0,1$
	Pall ring		$28,4 \pm 0,4$	$24,2 \pm 0,6$	$21,2 \pm 1,6$	$19,7 \pm 0,1$
	500 BX		$24,6 \pm 0,2$	$23,5 \pm 0,1$	$22,9 \pm 0,1$	$21,4 \pm 0,1$

Tablo 4.8. 2. GRUP Deneysel çalışmalar sonuç tablosu. (Devamı)

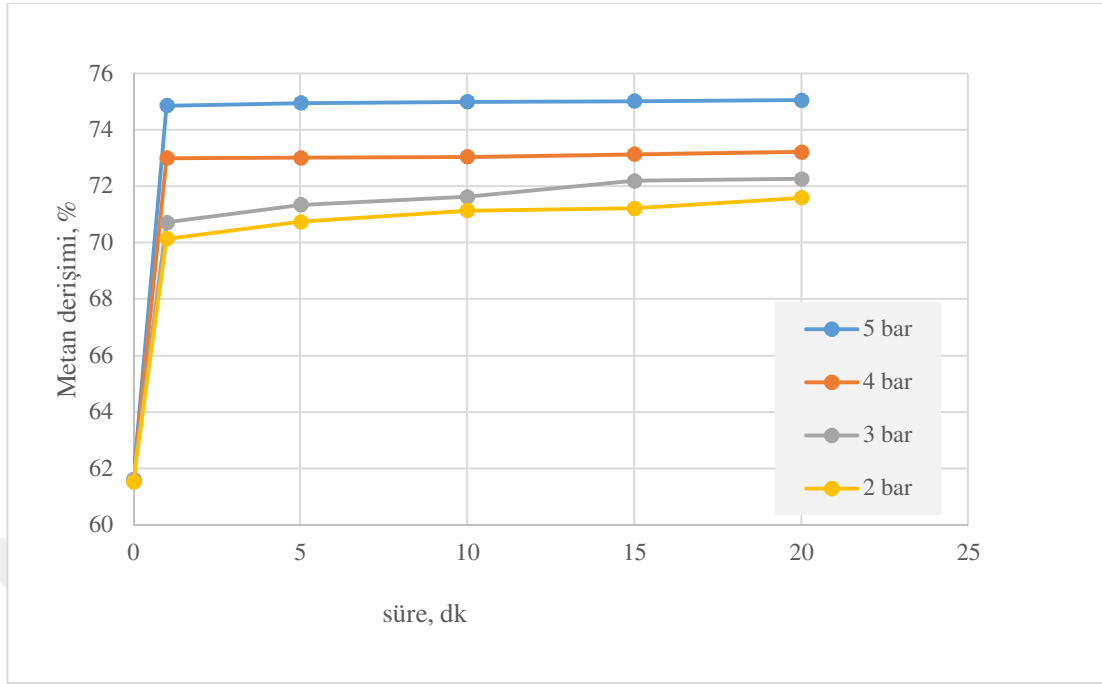
H₂S, ppm	Biofix	1169 ± 57	102 ± 1	94 ± 3	67 ± 3	61 ± 1
	Pall ring		280 ± 12	233 ± 24	152 ± 43	99 ± 13
	500 BX		223 ± 5	198 ± 2	180 ± 4	154 ± 4
Interfacial area, m²						
	Biofix	1,6				
	Pall ring	0,4				
	500 BX	1,0				

Ürün gazının ya da arıtılmış gazın içindeki, metan, karbondioksit ve hidrojen sülfür içerikleri sırasıyla %78,4±0,1, % 18,7±0,1 ve 61±1 ppm olarak ölçülmüştür. Bu veriler dolgu maddesi olarak biofix kullanıldığında ve 5 bar basınçta elde edilmiştir. Kolon basıncının 2 bardan 5 bara artması ile ürün gazındaki metan derişimi %71,0±0,6 ‘dan %78,4±0,1’e yükselmiş, ürün gazındaki karbondioksit derişimi ise % 22,2±0,2’den % 18,7±0,1 değerine düşmüştür (Tablo 4.7).

Deneyler sırasında, absorpsiyonda kullanılan suyun akış hızı, 0,15-0,50 L/h ve biyogazın akış hızı 10-25 Nm³/h arasında tutulmuştur. Kolondaki basınç, hem biyogazın basıncı hem de suyun akış hızı ile birlikte sağlanmıştır. Su akış hızının gaz akış hızına oranı 0,02 olarak sabit tutulmuştur.

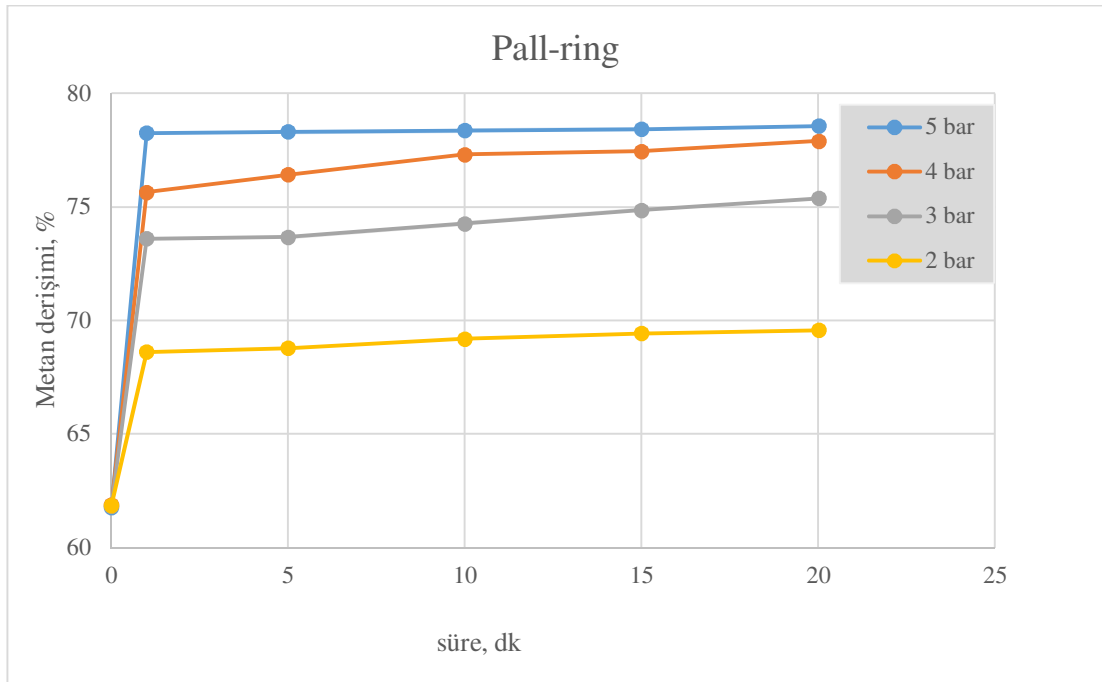
Absorpsiyon suyunun pH’ı 7.4’ten 5.3’e düşmektedir. Absorpsiyon suyunun pH değerindeki bu düşme, absorpsiyon suyunda çözünen 0,35 mol CO₂ ve 0,02 mol H₂S ‘ten gelen H⁺ iyonları deriminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.6a, 6b ve 6c’de görüleceği gibi, metan derişimleri 1. Dakikada maksimum değere ulaşmış ve daha sonraki zamanlarda değişmemiştir. Dolayısıyla gaz ve sıvı arasındaki temas süresi 60 saniye ve daha küçük bir değerdir. Bu da sistemin yatışkın koşullar altında çalıştığını göstermektedir. Bununla birlikte basıncın artmasıyla, metan derişimleri de artmıştır. Biofix dolgu maddesi ile yapılan çalışmada metan derişim 2 bar çalışma basıncında % 61.53’ten % 71.60’a, 3 bar çalışma basıncında % 61.63’ten % 72.27’ye, 4 bar çalışma basıncında % 61.60’dan % 73.22’ye ve 5 bar çalışma basıncında % 61.56’dan % 75.06’ya yükselmiştir (Şekil 4.6a).



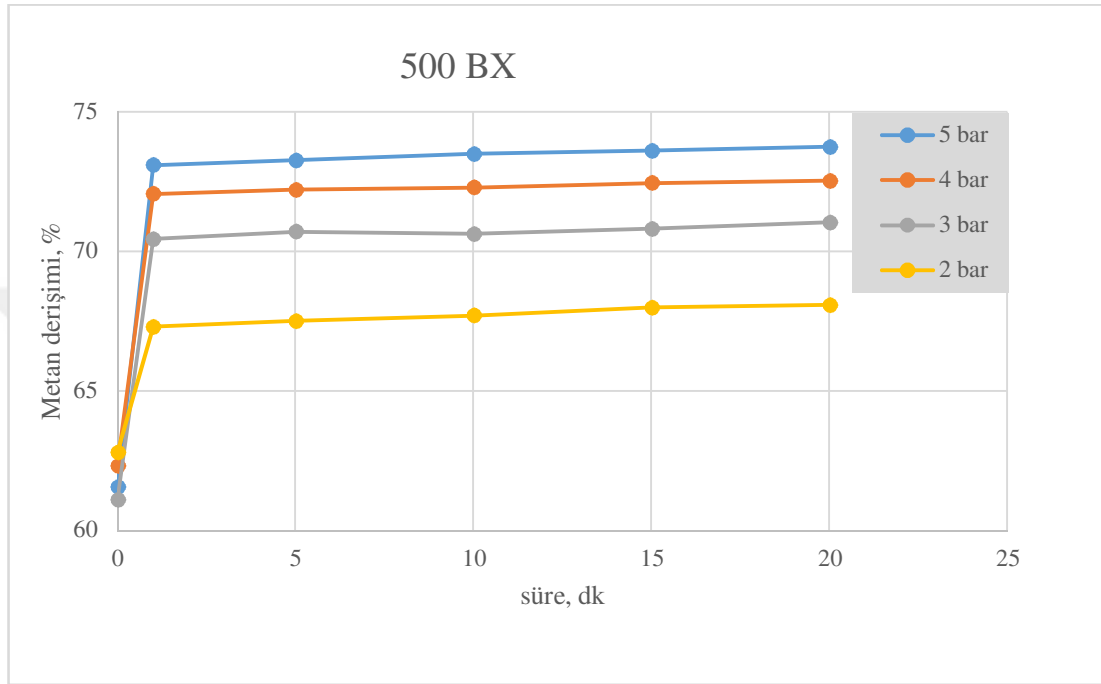
Şekil 4.6a. Kolon basıncının metan derişimine etkisi (biyofix ile).

Pall-ring dolgu maddesi ile yapılan çalışmada, metan derişimleri 2 bar çalışma basıncında % 61.88'den % 69.59'a, 3 bar çalışma basıncında % 61.84'ten % 75.39'a, 4 bar çalışma basıncında % 61.89'dan % 77.91'e ve 5 bar çalışma basıncında % 61.77'den % 78.57'ye yükselmiştir (Şekil 4.6b).



Şekil 4.6b. Kolon basıncının metan derişimine etkisi (pall-ring).

Multifil packing 500 BX dolgu maddesi ile yapılan çalışmalarda metan derişimleri, 2 bar çalışma basıncında % 62.79'dan % 68.08'e, 3 bar çalışma basıncında % 61.09'dan % 71.04'e, 4 bar çalışma basıncında % 62.32'den % 72.53'e ve 5 bar çalışma basıncında % 61.55'ten % 73.75'e yükselmiştir (Şekil 4.6c).

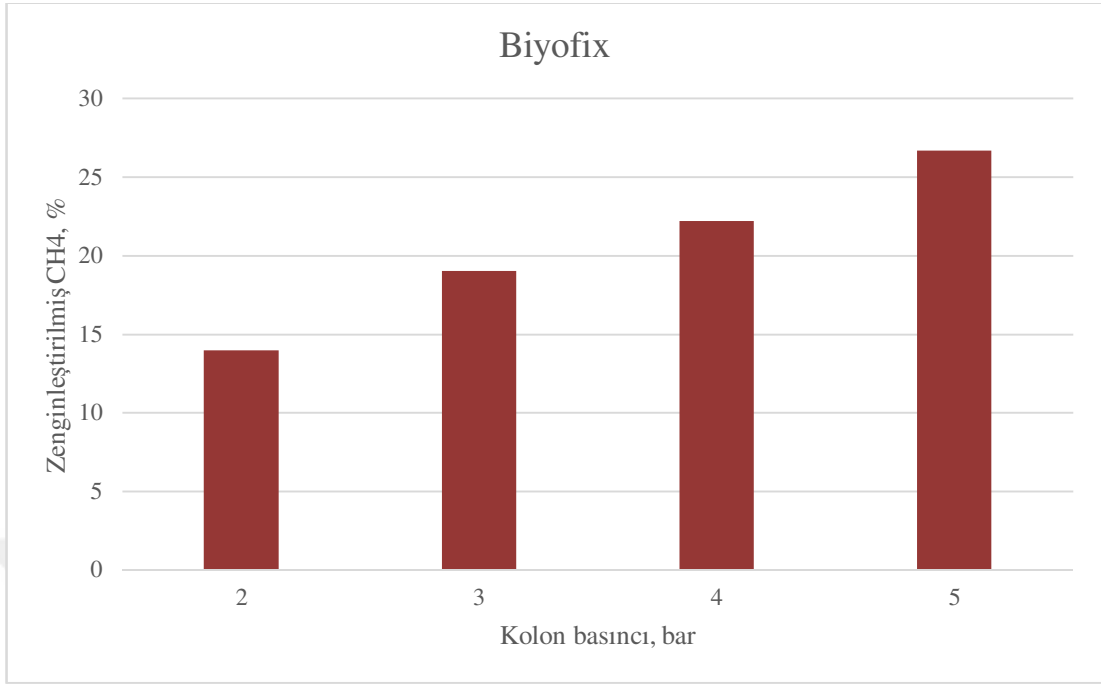


Şekil 4.6c. Kolon basıncının metan derişimine etkisi (500 BX).

Metan kazanımı ya da zenginleştirilmiş metan değeri hesaplamak için absorpsiyondan önceki ve absorpsiyondan sonraki % metan derişimleri kullanılmıştır ve aşağıda verilen formül ile zenginleştirilmiş metan yüzdesi hesaplanmıştır.

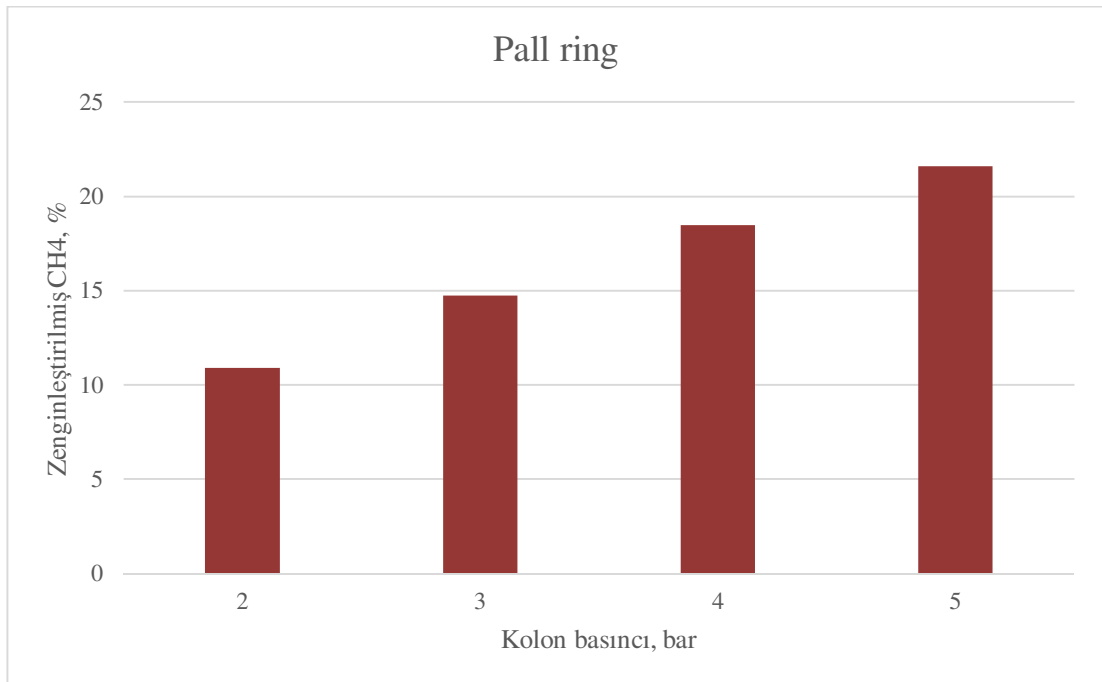
$$\text{Zenginleştirilmiş CH}_4(\%) = 100 * \frac{\text{Başlangıç CH}_4 \text{ derişimi} - \text{son CH}_4 \text{ derişimi}}{\text{Başlangıç CH}_4 \text{ derişimi}} \quad (4.1)$$

Biyofix dolgu maddesi kullanılan çalışmalarda, metan kazanımları ya da zenginleştirilmiş metan değerleri 2 bar çalışma basıncında % 14,01, 3 bar çalışma basıncında % 19,05, 4 bar çalışma basıncında % 22,25 ve 5 bar çalışma basıncında % 26,70 olarak hesaplanmış ve çalışma basıncı ile metan kazanımı arasındaki ilişki Şekil 4.7a'da gösterilmiştir.



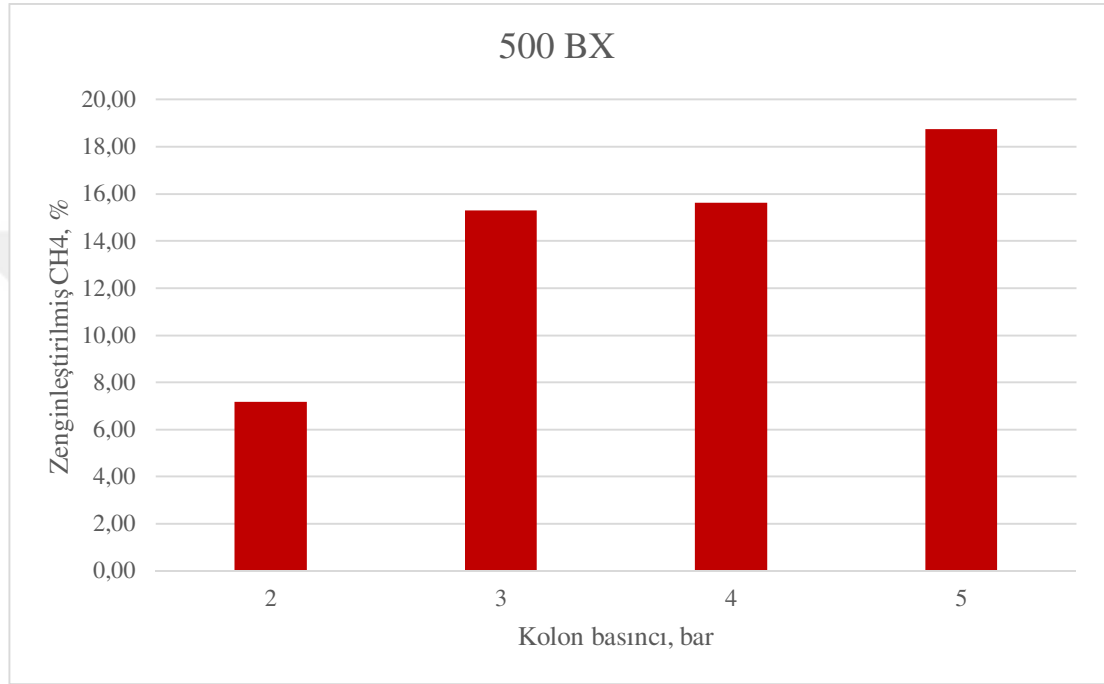
Şekil 4.7a. Zenginleştirilmiş metan değerleri (Biyofix).

Pall ring dolgu maddesi kullanılan çalışmalarda, metan kazanımları ya da zenginleştirilmiş metan değerleri 2 bar çalışma basıncında % 10,91, 3 bar çalışma basıncında % 14,77, 4 bar çalışma basıncında % 18,51 ve 5 bar çalışma basıncında % 21,62 olarak hesaplanmış ve çalışma basıncı ile metan kazanımı arasındaki ilişki Şekil 4.7b’de gösterilmiştir.



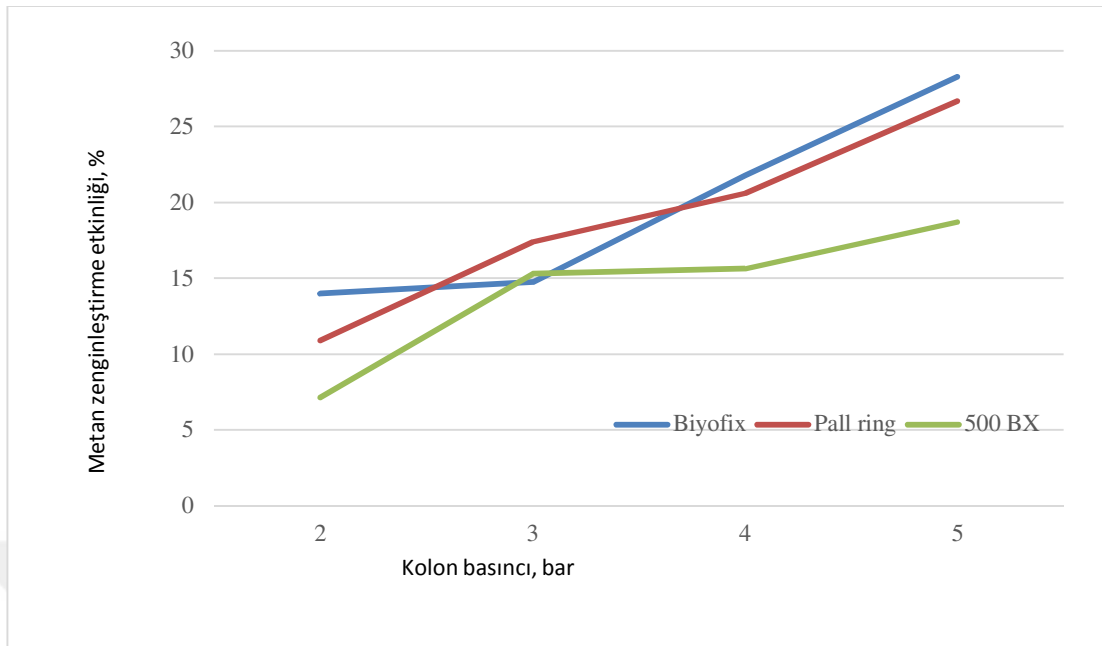
Şekil 4.7b. Zenginleştirilmiş metan değerleri (Biyofix)

500 BX dolgu maddesi kullanılan çalışmalarda, metan kazanımları ya da zenginleştirilmiş metan değerleri 2 bar çalışma basıncında % 7,18, 3 bar çalışma basıncında % 15,32, 4 bar çalışma basıncında % 15,63 ve 5 bar çalışma basıncında % 18,78 olarak hesaplanmış ve çalışma basıncı ile metan kazanımı arasındaki ilişki Şekil 4.7c’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7c. Zenginleştirilmiş metan değerleri (500 BX)

Kullanılan üç dolgu maddesi arasında biyofix ile en yüksek zenginleştirilmiş metan değerine ulaşılmıştır (% 26,70). En düşük zenginleştirilmiş metan yüzdesi ile 500 BX dolgu maddesi ile yapılan çalışmada elde edilmiştir (% 18,75). Dolgu maddesinin yüzey alanından bağımsız olarak kolon basıncının artması ile metan zenginleştirme etkinliği artmıştır. Şekil 4.8’de kolon basıncı değişimiyle zenginleştirilmiş biyogazdaki metan derişimleri her bir dolgu maddesi için tek bir seferde gösterilmiştir. Kolon basıncının artması metan derişimini artırmaktadır. Dolgu maddesinin yüzey alanının artması metan derişimini artırmaktadır.



Şekil 4.8. Dolgu maddelerinin ve kolon basıncının metan zenginleştirme etkinliğine etkisi.

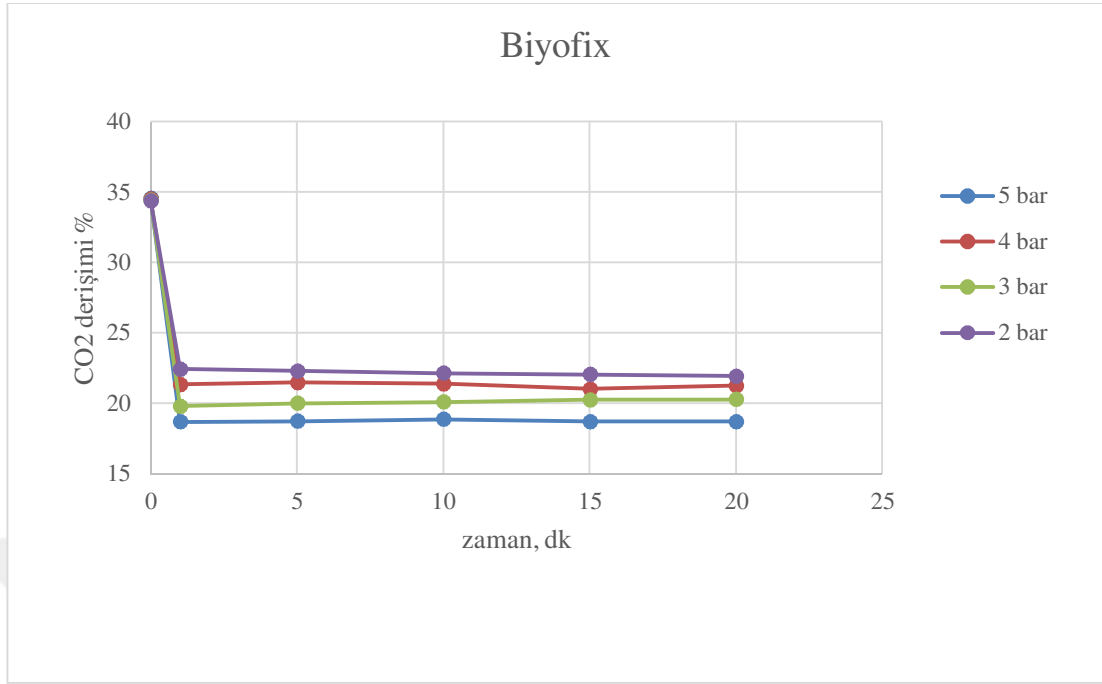
4.2.2.2. CO₂ Uzaklaştırma Etkinliği

Biyogazdaki CO₂ derişimi değerleri absorpsiyondan önce ve absorpsiyonun 1., 5., 10., 15. ve 20. Dakikalarında ölçülmüştür. CO₂ uzaklaştırma etkinliği aşağıda verilen formüle (formül 4.2) göre hesaplanmıştır.

$$\text{CO}_2\text{uzaklaştırma etkinliği (\%)} = 100 * \frac{\text{Başlangıç CO}_2\text{ derişimi} - \text{Son CO}_2\text{ derişimi}}{\text{Başlangıç CO}_2\text{ derişimi}} \quad (4.2)$$

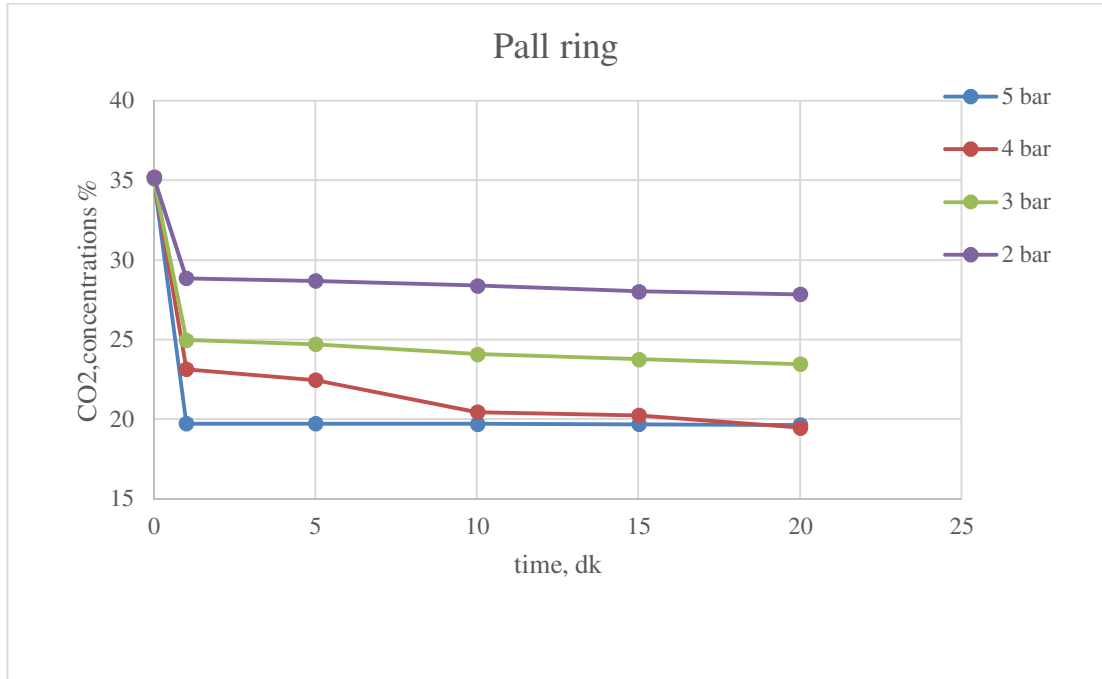
Karbondioksit derişimleri, her üç dolgu maddesi ile yapılan çalışmalarda kolon basıncının artması ile düşmüş, karbon dioksit uzaklaştırma etkinliği (%) artmıştır. Kolon basıncı 5 bar olduğunda, karbondioksit derişimleri de % 18,7 (biofix), %19,7 (Pall ring), % 21,5 (500 BX) olarak ölçülmüştür. Karbondioksit uzaklaştırma etkinlikleri ise sırasıyla % 46,0, % 43,9 ve % 39,4 olarak hesaplanmıştır.

Biyofix dolgu maddesi ile yapılan çalışmalarda, karbondioksit derişimleri 2 bar kolon basıncında % 34,40'tan % 21,93'e, 3 bar kolon basıncında % 34,46'dan % 20,27'ye, 4 bar kolon basıncında % 34,52'den % 21,27'ye ve 5 bar kolon basıncında % 34,57'den % 18,70'e düşmüştür (Şekil 4.9a). Arıtılmış gazdaki CO₂ derişimlerinin absorpsiyon süresiyle ve kolon basıncı ile değişimi deneysel çalışmada kullanılan her bir dolgu maddesi için aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.9a biyofix, Şekil 4.9b Pall ring ve Şekil 4.9c 500 BX dolgu maddesine ait sonuçlardır.



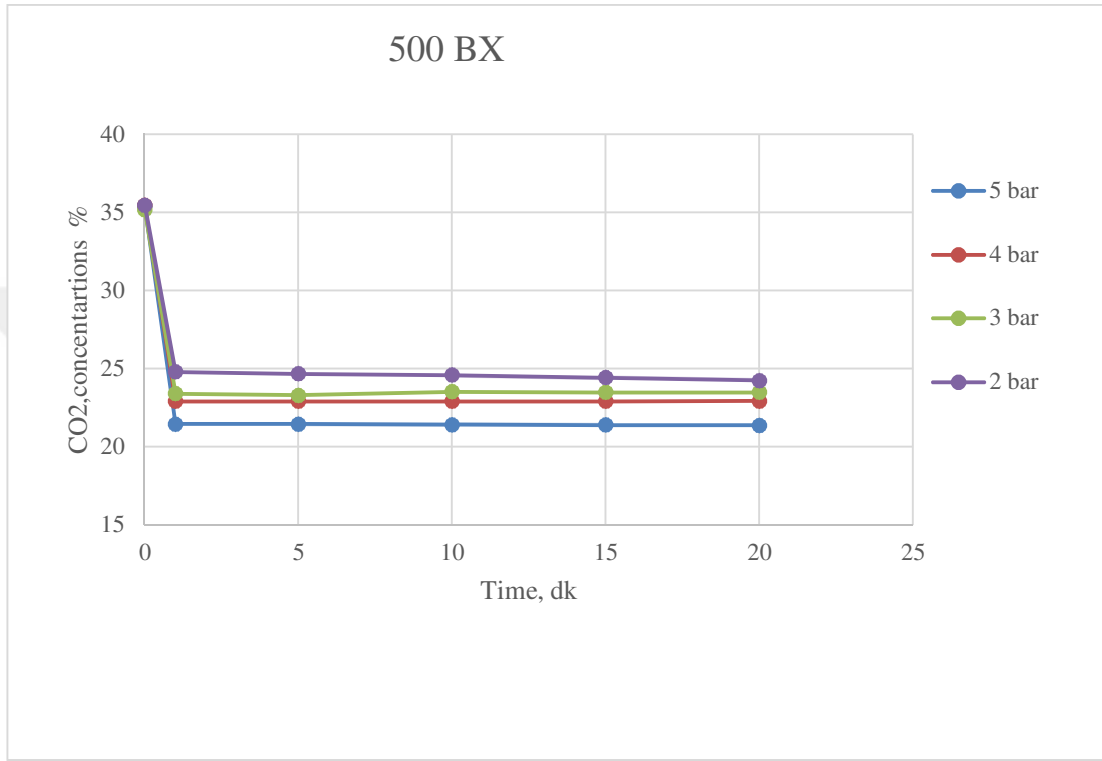
Şekil 4.9a. Kolon basıncının karbondioksit derişimine etkisi (biyofix).

Pall ring dolgu maddesi ile yapılan çalışmalarda, karbondioksit derişimleri 2 bar kolon basıncında % 35,20'den % 27,86'ya, 3 bar kolon basıncında % 35,13'ten % 23,47'ye, 4 bar kolon basıncında % 35,22'den % 19,48'e ve 5 bar kolon basıncında % 35,19'dan % 19,65'e düşmüştür (Şekil 4.9b).



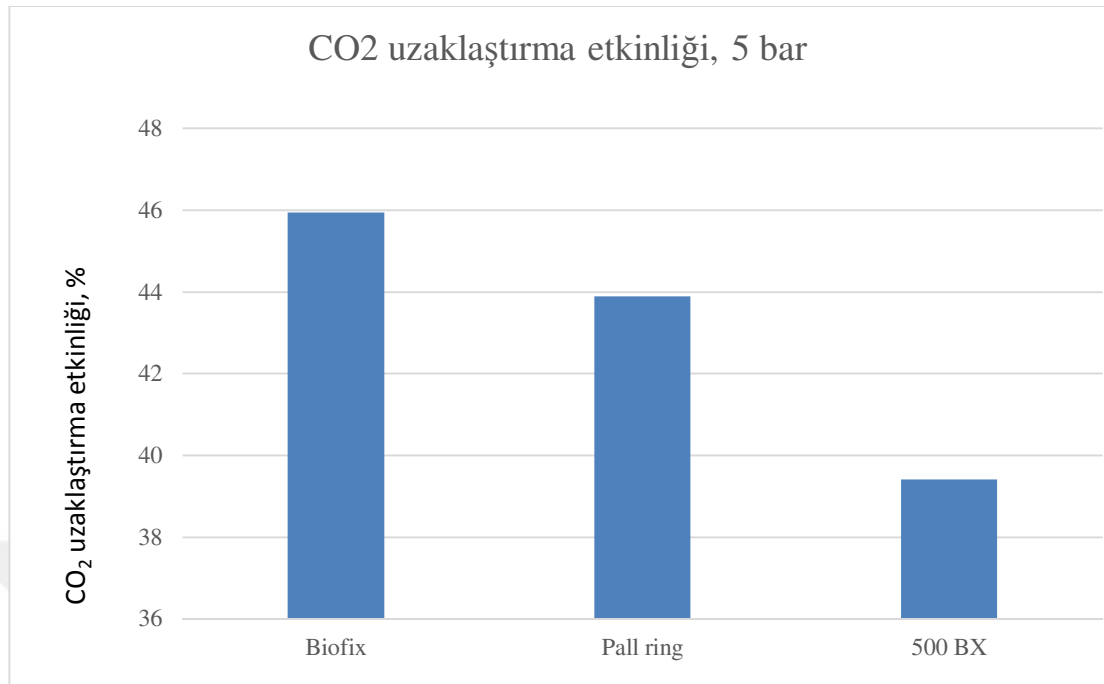
Şekil 4.9b. Kolon basıncının karbondioksit derişimine etkisi (Pall ring).

Multifill packing 500 BX dolgu maddesi ile yapılan çalışmalarda, karbondioksit derişimleri 2 bar kolon basıncında % 35,47'den % 24,26'ya, 3 bar kolon basıncında % 35,17'den % 23,48'e, 4 bar kolon basıncında % 35,45'den % 22,94'e ve 5 bar kolon basıncında % 35,44'ten % 21,39'a düşmüştür (Şekil 4.9c).



Şekil 4.9c. Kolon basıncının karbondioksit derişimine etkisi (500 BX).

Kolon basıncı 5 bar iken karbondioksit derişimleri absorpsiyondan önce ve absorpsiyondan sonra ölçülmüştür. Karbondioksit derişim değerleri % 34,57'den % 18,68'e (biyofix), % 35,19'dan % 19,74'e (Pall ring) ve % 35,44'ten % 21,47'ye düşmüştür. Bu verilerin ve ... nolu denklemin kullanılmasıyla karbondioksit uzaklaştırma etkinliği değerleri sırasıyla % 45,99, % 43,90 ve % 39,42 olarak hesaplanmıştır. Her üç dolgu maddesi ve 5 bar kolon basıncında elde edilen karbondioksit uzaklaştırma etkinliğini Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



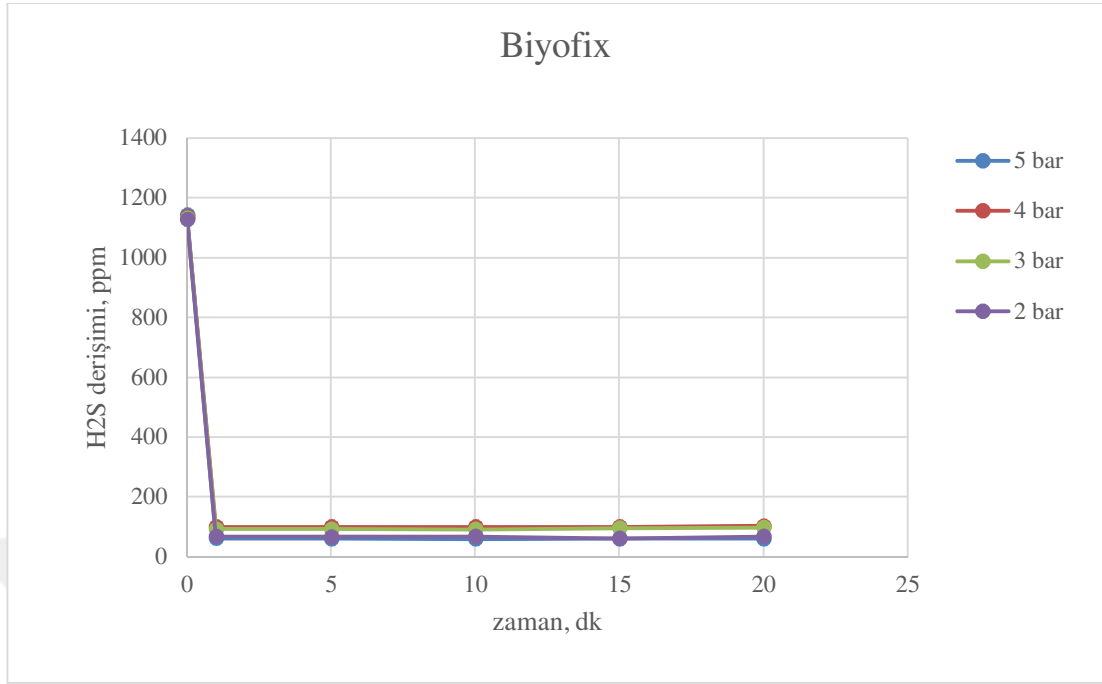
Şekil 4.10. Dolgu maddelerinin CO₂ uzaklaştırma etkinliği (Kolon basıncı: 5 bar).

4.2.2.3. H₂S giderme etkinliği

Sabit sıvı ve gaz akış hızında, 2, 3, 4 ve 5 bar kolon basıncında ve biyofix, Pall ring ve 500 BX dolgu maddeleri kullanılarak biyogazdaki H₂S derişim değerleri absorpsiyondan önce ve absorpsiyonun 1., 5., 10., 15. ve 20. Dakikalarında ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi, Farklı basınç değerlerinde ve farklı dolgu maddeleri kullanıldığında (biyofix, Pallring ve 500 BX) absorpsiyon işleminin 1. Dakikasında H₂S konsantrasyonu hızlı bir şekilde düşmüş ve bu düşük değerdeki stabilitesini korumuştur. Ürün gazındaki hidrojen sülfür derişimi değerleri kolon basıncının artması ile düşmüştür.

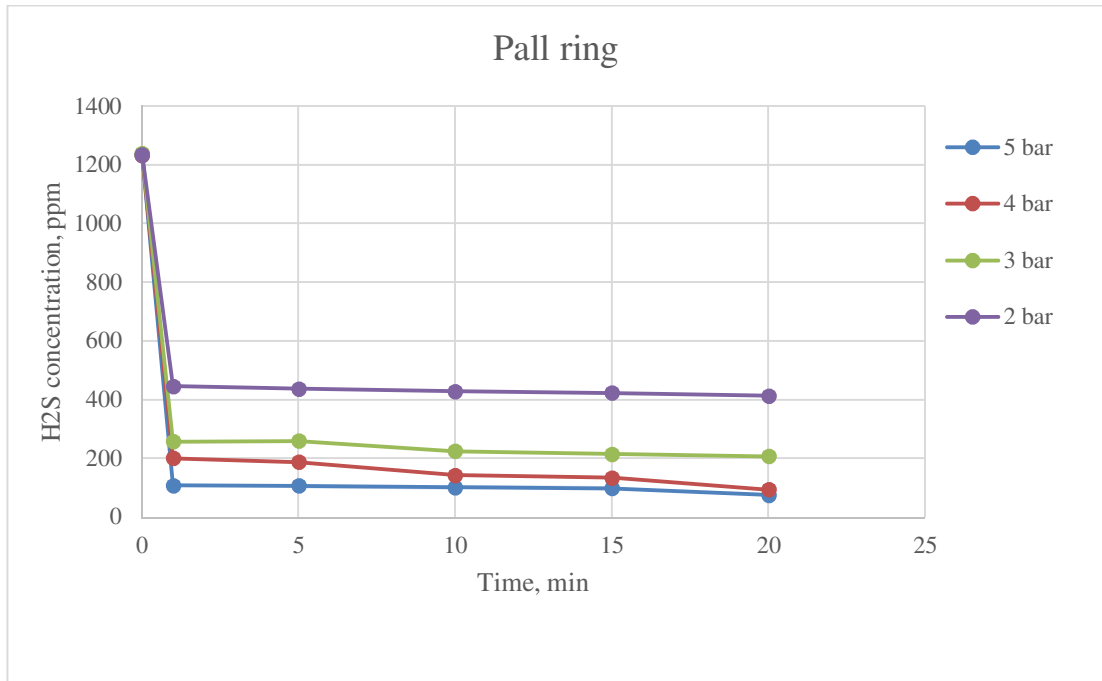
Şekil 4.11a, 4.11b ve 4.11c hidrojen sülfür derişimlerinin değişimini göstermektedir. Hidrojen sülfür derişimi 1. Dakikada minumum değerine ulaşmış ve sabit kalmıştır.

Biyofix dolgu maddesi kullanılan çalışmalarda, hidrojen sülfür derişimi değerleri 2 bar kolon basıncında 1130 ppm değerinden 69 ppm'e, 3 bar kolon basıncında 1133 ppm'den 98 ppm'e, 4 bar kolon basıncında 1138 ppm'den 104 ppm'e ve 5 bar kolon basıncında 1145 ppm'den 61 ppm'e düşmüştür (Şekil 4.11a).



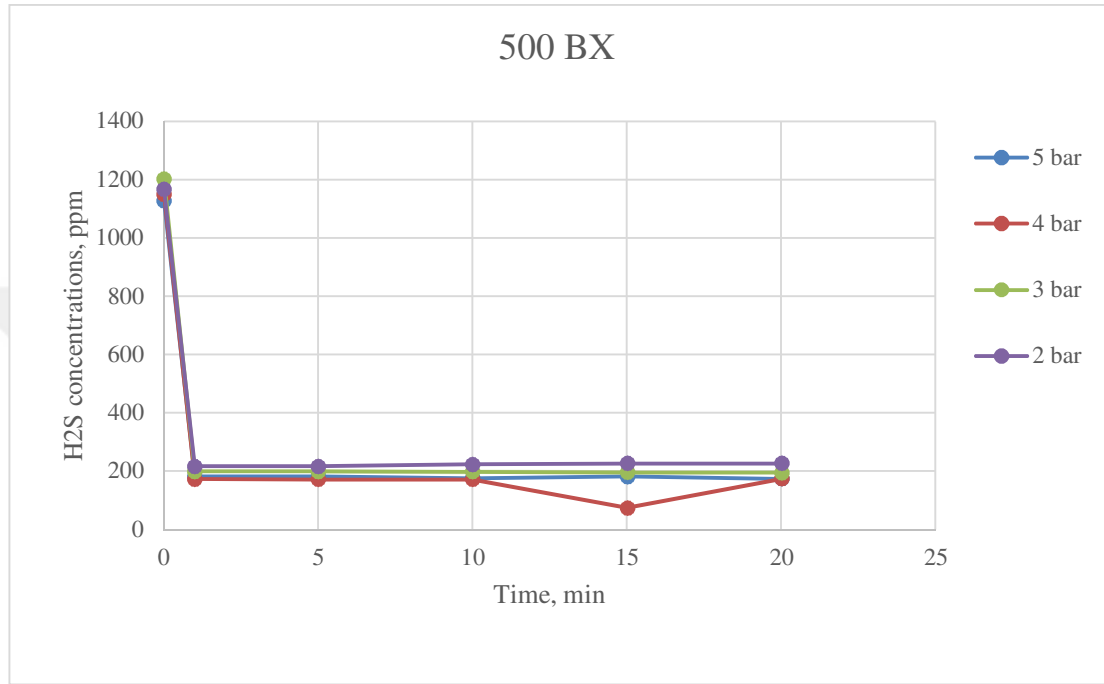
Şekil 4.11a. Kolon basıncının H₂S derişimine etkisi (Biyofix).

Pall ring dolgu maddesi kullanılan çalışmalarda, hidrojen sülfür derişimi değerleri 2 bar kolon basıncında 1235 ppm değerinden 414 ppm'e, 3 bar kolon basıncında 1239 ppm'den 208 ppm'e, 4 bar kolon basıncında 1233 ppm'den 94 ppm'e ve 5 bar kolon basıncında 1234 ppm'den 76 ppm'e düşmüştür (Şekil 4.11b).



Şekil 4.11b. Kolon basıncının H₂S derişimine etkisi (Pall ring).

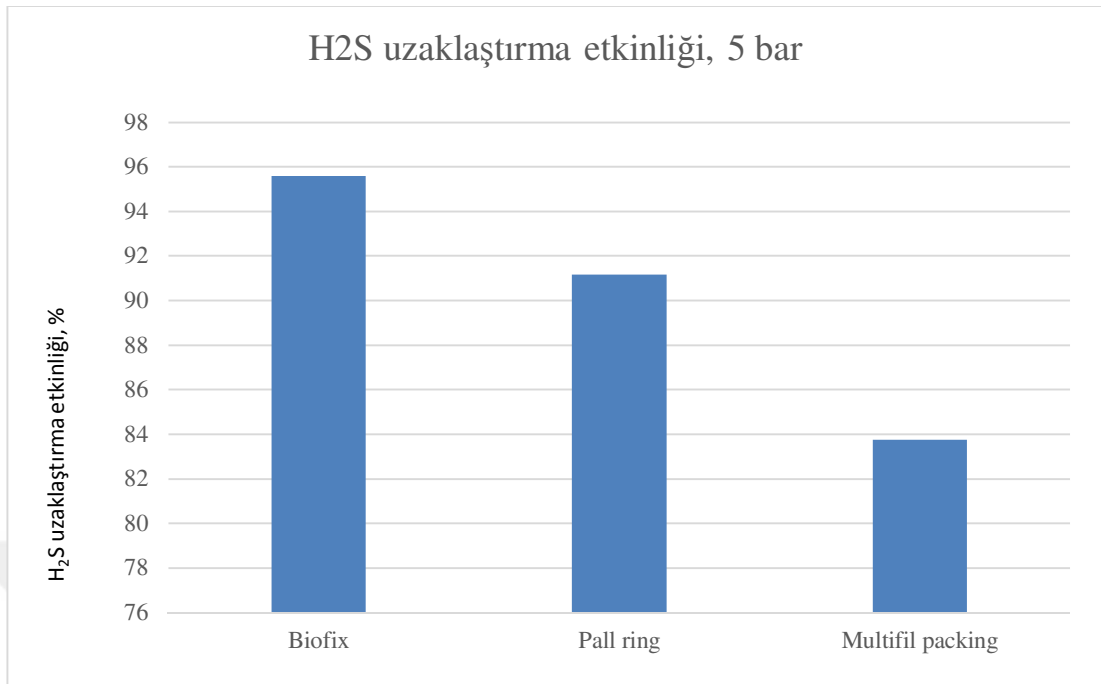
Multifill packing 500 BX dolgu maddesi kullanılan çalışmalarda, hidrojen sülfür derişimi değerleri 2 bar kolon basıncında 1167 ppm değerinden 227 ppm'e, 3 bar kolon basıncında 1202 ppm'den 196 ppm'e, 4 bar kolon basıncında 1149 ppm'den 175 ppm'e ve 5 bar kolon basıncında 1127 ppm'den 193 ppm'e düşmüştür (Şekil 4.11c).



Şekil 4.11c. Kolon basıncının H₂S derişimine etkisi (500 BX).

Hidrojen sülfür uzaklaştırma etkinliği değerleri 0. ve 1. Dakikada ölçülen derişim değerleri ve 4.3 nolu formül kullanılarak hesaplanmıştır. Dolgu maddelerinin 5 bar kolon basıncında H₂S uzaklaştırma etkinliği Şekil 4.12'de verilmiştir. Biyofix dolgu maddesi ile ve 5 bar kolon basıncında % 95,59 değeri ile en yüksek hidrojen sülfür uzaklaştırma sonucuna ulaşılmıştır. Pall ring ile % 91,17 ve 500 BX ile % 83,76 değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{H}_2\text{S uzaklaştırma etkinliği (\%)} = \frac{\text{Başlangıç H}_2\text{S derişimi} - \text{son H}_2\text{S derişimi}}{\text{Başlangıç H}_2\text{S derişimi}} \quad (4.3)$$



Şekil 4.12. Dolgu maddelerinin 5 bar basınçta H₂S uzaklaştırma etkinliği.

Kolon basıncı 5 bar iken, farklı dolgu maddeleri kullanılarak ham biyogazın su ile absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Kullanılan dolgu maddelerinin birbirlerine göre etkisini görmek amacı ile yapılan çalışmada % CO₂ giderme, % CH₄ zenginleştirme ve %H₂S gidermede parametrelerine göre en iyi sonuç biyofix ile elde edilmiştir. Bu önemli bir bulgudur. Çünkü biyofixler, hareketli yataklı biyoreaktörler olarak atıksu arıtımı için geliştirilmiş olup, dolgulu kolonlarda ilk defa bizim tarafımızdan kullanılmış olup, yeni bir kullanım alanı geliştirilmiştir.

4.2.3. Deneysel Çalışma ve Bulgular (3. Grup)

Deneyslerimizde, biyogazın enerji seviyesinin yükseltilmesi (zenginleştirme) amaçlanmış olup, ham biyogazın içindeki enerji seyreltici ve korozyif özellikteki gaz bileşenler olan H₂S ve CO₂ gazlarının uzaklaştırılması ya da metan gazı ile bu gazların birbirinden ayrılması çalışılmıştır.

Biyogaz zenginleştirmede biyogaz içerisindeki metandan sonra en yüksek kesri oluşturan CO₂ giderimi amaçlanmaktadır. Çünkü CO₂ biyogazın enerji seviyesinin düşmesinden sorumludur. Karbondioksitin düşük basınç altında sıcaklığa göre suda çözünme miktarları Tablo 4.8’de verilmektedir. Tabloda gauge basınçları verilmiştir.

Absolute basınca geçebilmek için tabloda görülen basınç değerlerine atmosferik basıncı eklemek gereklidir. Tez kapsamındaki çalışmalarda gauge basınçları kullanılmıştır.

Tablo 4.8'e göre basınç arttıkça ve sıcaklık düştükçe CO₂'in suda çözünme miktarı artmaktadır. Tablo, CO₂'in tez kapsamındaki basınç ve sıcaklık çalışma aralığına karşılık gelen değerlerden oluşturulmuştur (The Engineering Toolbox, 2017).

Tablo 4.9. Karbondioksitin Suda çözünürlüğü ($\text{m}^3\text{CO}_2/\text{m}^3\text{H}_2\text{O}$) Basınç (barg).

Sıcaklık $^{\circ}\text{C}$	0	1	2	3	4	5
10	1,19	2,4	3,5	4,7	5,9	7,1
15	1,02	2,0	3,0	4,0	5,0	6,1
20	0,88	1,7	2,6	3,5	4,4	5,2
25	0,76	1,5	2,3	3,0	3,8	4,5
30	0,67	1,3	2,0	2,7	3,3	4,0

Deneyisel çalışmalar, laboratuvar ölçekli deney sisteminde 2-7 bar kolon basıncında ve biyofix, pingxiang ve hebeisinta dolgu maddeleri kullanılarak, 5°C, 13°C ve 17 °C absorpsiyon sıcaklıklarında yapılmıştır. Absorpsiyon kolonunda çalışılırken basıncın sabit kalması için şartlandırıcı kullanılmıştır. Gaz akış hızı ve su akış hızı tüm deneylerde sabit değerde tutulmuştur. Deneyler şeker fabrikasının üretim dönemi olan Aralık 2019'da yapılmış, atıksu arıtım tesisinde üretilen biyogaz kullanılmıştır. Biyogaz, laboratuvar ölçekli deney sistemine membran gaz deposunun çıkışından gaz kurutucudan geçtikten sonra poliüretan DN8'lik bir boru yardımı ile alınmıştır. Gazı yıkamak için kullanılacak su ise, 1 tonluk IBC tanktan bir pompa yardımı ile alınmıştır. IBC tankta suyun sıcaklığı buz ve soğuk havanın etkisi ile 5°C, 13°C ve 17°C sıcaklıklara ayarlanmış ve bu su ile gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Her bir deneyisel çalışma 20 dakika sürdürülmüş, bu süre boyunca 5 ölçüm alınmış, sistemin tekrarlanabilirliği test edilmiştir. Diğer deneyisel çalışmalarda olduğu gibi bu deneyisel çalışmamızda da 1. Dakikadan sonra gaz bileşenlerinin derişiminde değışiklik olmamış, birbirinin tekrarı olan veriler elde edilmiştir. Dolayısıyla bu 5 ölçümün ortalaması alınarak standart sapması hesaplanmıştır. Deneyisel çalışmamız için elde edilen veriler Tablo 4.9'da verilmiştir. 3. Grup deneyisel çalışmalara ait bulgular Ek-2'de verilmiştir.

Tablo 4.10. Deneyisel çalışma sonuç tablosu (3. GRUP).

Parameter	Packing Materials	Initial Value	Absorption column pressure, bar				
			3	4	5	6	7
Biogas temperature, °C		30,2					
Water temperature, °C		5					
Water pH		7,4	5,4	5,3	4,7	4,6	4,5
Biogas velocity, Q _g Nm ³ /h		10,0-25,0					
Water velocity, Q _s Nm ³ /h		0,15-0,50					
CH ₄ , %	Pall ring	46,9±0,2	51,9±0,7	53,9±0,7	55,8±0,5	57,5±0,3	58,6±0,5
	Biofix	37,3±0,3	43,7±0,2	44,7±0,2	45,6±0,2	46,7±0,1	47,3±0,2
	Hebeisinta	33,8±0,6	38,5±0,8	39,6±0,2	40,6±0,4	41,5±0,2	44,5±0,3
	Pingxiang	31,8±0,5	43,2±0,7	44,6±0,4	45,6±0,4	46,4±0,3	47,1±0,3
CO ₂ , %	Pall ring	27,9±0,5	20,4±0,1	19,7±0,1	18,6±0,2	17,5±0,4	16,7±0,2
	Biofix	27,2±0,2	23,2±0,2	23,2±0,6	22,0±0,2	19,4±0,3	17,6±0,2
	Hebeisinta	26,7±0,4	18,9±0,1	19,2±0,1	19,3±0,2	20,0±0,1	20,9±0,4
	Pingxiang	38,2±0,5	22,9±0,5	22,3±0,3	21,9±0,5	20,1±0,4	18,5±0,7
H ₂ S, ppm	Pall ring	78±1	29±1	15±1	5±0	5±0	5±0
	Biofix	83±1	7±1	8±0	8±0	7±0	6±0
	Hebeisinta	78±1	16±1	17±1	17±0	16±1	15±1
	Pingxiang	78±1	8±1	7±1	6±1	6±1	6±1

4.2.3.1. Absorpsiyon sıcaklığının metan derişimine etkisi.

Laboratuvar ölçekli biyogaz saflaştırma deney sistemi ile biyogaz saflaştırma işlemi başarılı bir şekilde uygulanmış, dolgulu kolonda inovatif dolgu maddeleri kullanılmıştır. İnovatif dolgu maddeleri kullanılması çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran en belirgin özelliktir. Bu dolgu maddelerinin performansı biyogaz saflaştırma açısından karşılaştırılmıştır. Biyogazın bileşimindeki metan, karbondioksit ve hidrojen sülfür gazlarının derişimleri ölçülmüştür.

Şeker fabrikası atıksularından üretilen biyogaz, 5°C, 13°C ve 17°C, absorpsiyon sıcaklıklarında ve 2, 3, 4 ve 5 bar absorpsiyon basınçlarında arıtılmıştır. Tablo 4.9’da verildiği gibi pall ring dolgu maddesi kullanılarak ve 5 °C absorpsiyon sıcaklığı ile 7 bar kolon basıncında ham biyogazdaki metan derişimi % 46,9±0,2 değerinden % 58,6’a yükselmiştir. Aynı zamanda, karbondioksit derişimi % 27,0±0,5’ten %16,7±0,2’ye; hidrojen sülfür derişimi ise 78±1 ppm değerinden 5±0 ppm’e düşmüştür. Aynı deney

setinde en iyi sonuçlar pingxiang dolgu maddesi ile elde edilmiş, metan derişimi % $31,8\pm0,5$ 'ten % $47,0\pm0,3$ değerine yükselmiş, karbondioksit derişimi % $38,2\pm0,5$ değerinden % $18,5\pm0,7$ değerine hidrojen sülfür derişimi ise 78 ± 1 ppm'den 6 ± 1 ppm değerine gerilemiştir.

Absorpsiyon suyu pH değeri ise 7.4 değerinden 4,5 değerine düşmüştür.

Tablo 4.9'de verilen derişim değerleri kullanılarak metan kazanımı, karbondioksit ve hidrojen sülfür uzaklaştırma etkinlikleri aşağıda verilen formüllerden hesaplanmıştır.

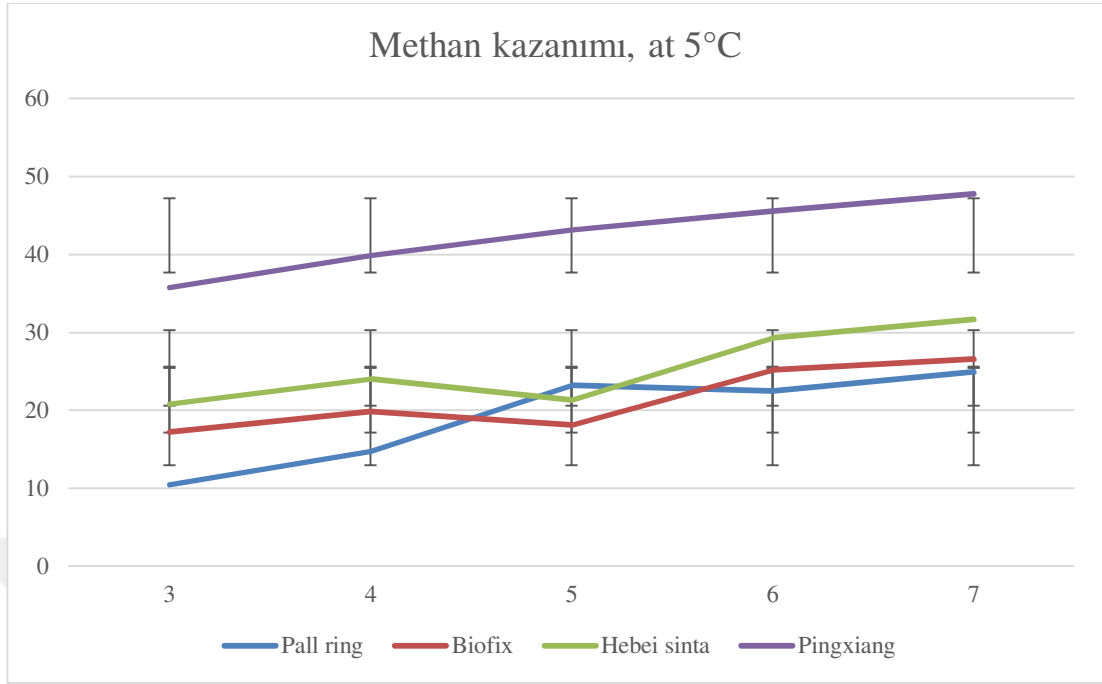
$$\text{CH}_4 \text{ kazanım etkinliği (\%)} = 100 * \frac{\text{Başlangıç CH}_4 \text{ derişimi-son CH}_4 \text{ derişimi}}{\text{Başlangıç CH}_4 \text{ derişimi}} \quad (4.4)$$

$$\text{CO}_2 \text{ uzaklaştırma etkinliği (\%)} = 100 * \frac{\text{Başlangıç CO}_2 \text{ derişimi-son CO}_2 \text{ derişimi}}{\text{Başlangıç CO}_2 \text{ derişimi}} \quad (4.5)$$

$$\text{H}_2\text{S uzaklaştırma etkinliği (\%)} = 100 * \frac{\text{Başlangıç H}_2\text{S derişimi-son H}_2\text{S derişimi}}{\text{Başlangıç H}_2\text{S derişimi}} \quad (4.6)$$

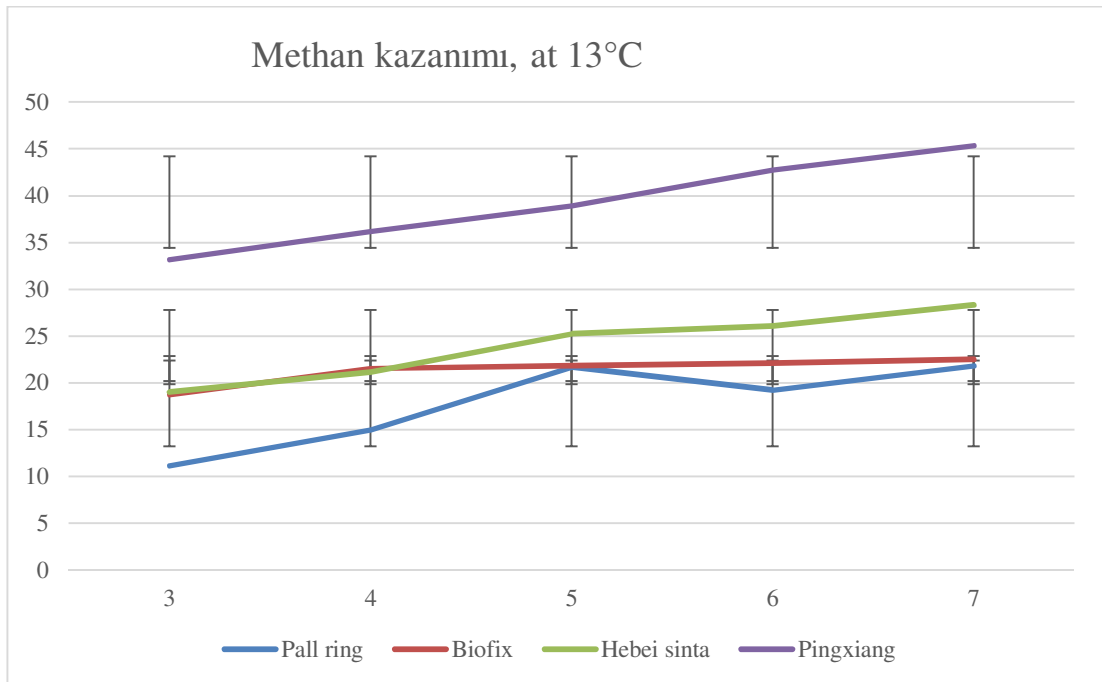
Bu deneylerde, dört farklı dolgu maddesi, pall ring, biofix, hebeisinta ve pingxiang kullanılmış, biyogaz saflaştırma üzerine yüzey alanı, sıcaklık ve basıncın etkisi incelenmiştir. 3 farklı sıcaklık (5 , 13 ve 17°C) ve 3-7 arasında her bir birim için 5 farklı basınç altında çalışma yapılmıştır. Yüzey alanı $217 \text{ m}^2/\text{m}^3$ olan pall ring ile başlanmış, sabit bir basınçta sıcaklığın artması metan kazanımı değerini düşürmüştür. Kolon basıncı 7 barda absorpsiyon sıcaklığı 5°C iken metan kazanımı % $25,0\pm0,5$, absorpsiyon sıcaklığı $13\pm\text{C}$ iken % $21,8\pm0,5$ ve 17°C iken % $20,2\pm0,5$ olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, aynı sıcaklıkta basıncın artması ile metan kazanım değerleri artmıştır.

Dolgu maddesinin yüzey alanının artması ile metan kazanım etkinliği artmıştır. Aynı zamanda metan kazanım etkinliği basıncın artmasıyla ve sıcaklığın düşmesi ile de artmıştır. Basınç ve dolgu maddesinin yüzey alanındaki değişikliklerle metan kazanım etkinliğindeki değişim 5°C için Şekil 4.13'te, 13°C için Şekil 4.14'te ve 17°C için Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



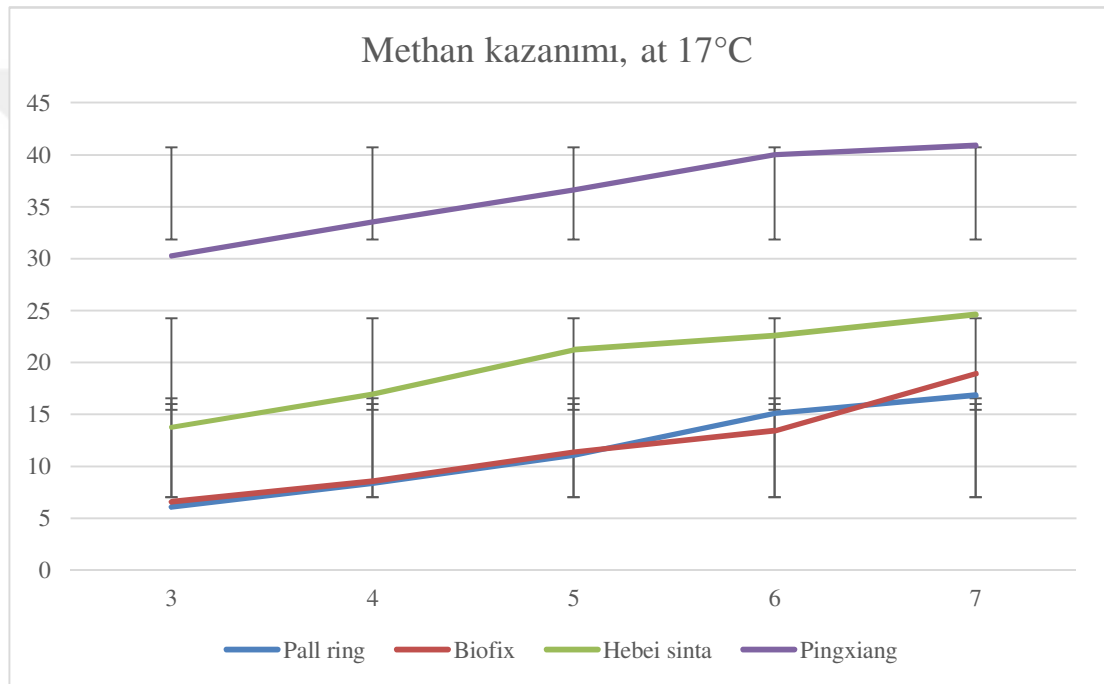
Şekil 4.13. Basınç ve dolgu maddesinin metan kazanımına etkisi (T=5°C).

Yüzey alanı $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ olan biyofix ile dolu kolonda, yukarıda açıklanan koşullar uygulandığında hemen hemen benzer trendler gözlenmiştir. Metan kazanımı tüm sıcaklık ve basınçlarda pall ring ile dolu kolondan çok az farklıdır. Metan kazanımı 7 bar basınçta, $26,6 \pm 0,2$ 5°C’de, $16,5 \pm 0,4$ 10°C’de ve $13,9 \pm 0,4$ 15°C’de. Biyofix dolu kolon ile 5°C’de ve 7 bar basınçta en iyi metan kazanım değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Basınç ve dolgu maddesinin metan kazanımına etkisi (T=13°C).

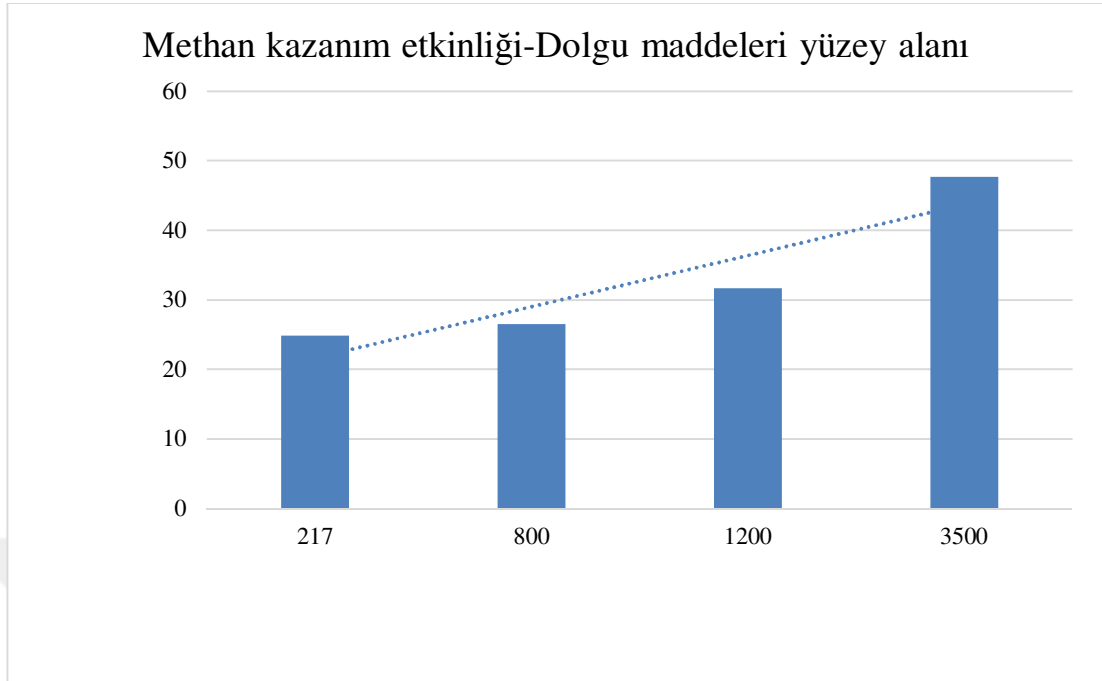
Daha iyi sonuçlara ulaşabilmek için yüzey alanı $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ yüzey alanına sahip hebeisinta denenmiştir. Hebeisinta ile pall ring ve biyofixe göre daha yüksek metan kazanımları elde edilmiştir. Bu sonuçların elde edilmesinde yüzey alanı en büyük rolü oynamıştır. Kolon basıncı 7 bar iken metan kazanımı değerleri % 31,7 5°C’de, %28,4 13°C’de ve % 24,7 dir 17°C sıcaklıkta. Metan kazanımı değerleri sıcaklıkla değişmiş, sıcaklığın artması ile metan kazanımı değerleri düşmüştür. Diğer taraftan basıncın 5 barın üstüne çıkması sıcaklık sabitken metan kazanım değerlerini hemen hemen iki katına çıkarmıştır.



Şekil 4.15. Basınç ve dolgu maddesinin metan kazanımına etkisi (T=17°C).

Bu deneyler yüzey alanının artması ile metan kazanım değerlerinin arttığını göstermiştir. Yüzey alanı $3500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ olan pingxiang dolgu maddesi ile deneyler yapılmıştır. Bu dolgu maddesi ile yapılan çalışmalarda metan kazanımı değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiş olsa da beklenen değerlere ulaşamamıştır. En yüksek metan kazanımı değerine (%47,8) 5°C sıcaklıkta ve 7 bar kolon basıncında ulaşılmıştır. Diğer metan kazanım değerleri % 45,4 13°C’de ve % 40,9 17°C’dedir.

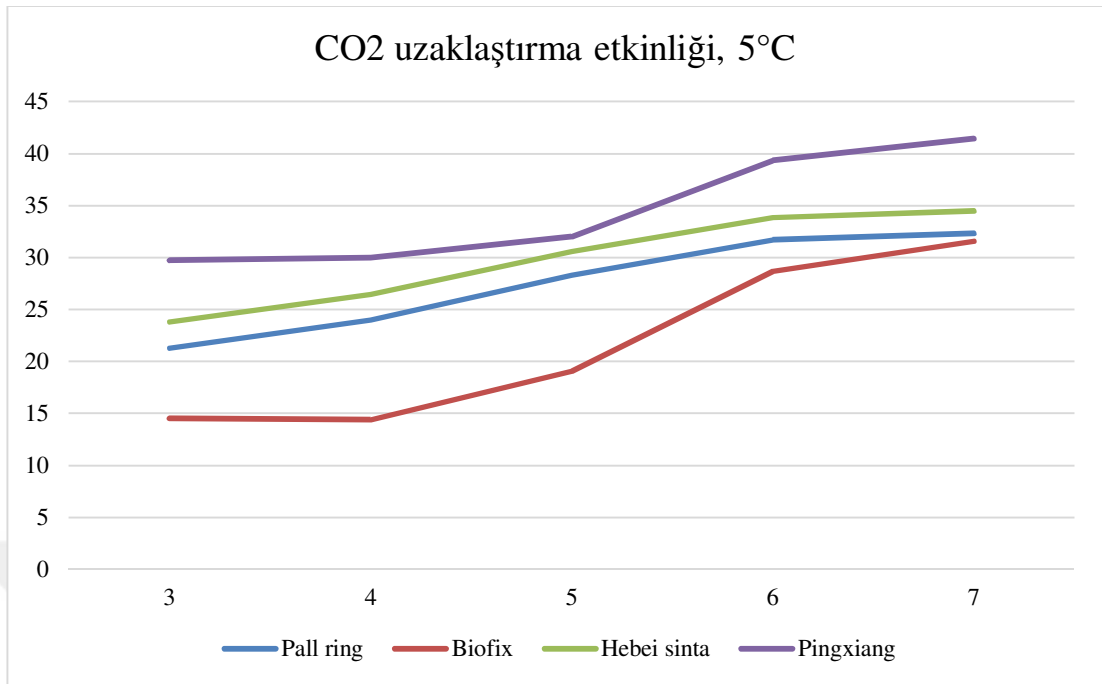
Sonuç olarak, sıcaklığın artması sabit bir basınçta metan kazanımı değerlerini düşürmüştür. Diğer taraftan, aynı sıcaklıkta metan kazanım oranları basınçla orantılıdır. Yüzey alanı deneylerde önemli bir rol oynamıştır. Yüzey alanının artması metan kazanım değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.16. Dolgu maddesi yüzey alanının metan kazanımına etkisi (T=5°C).

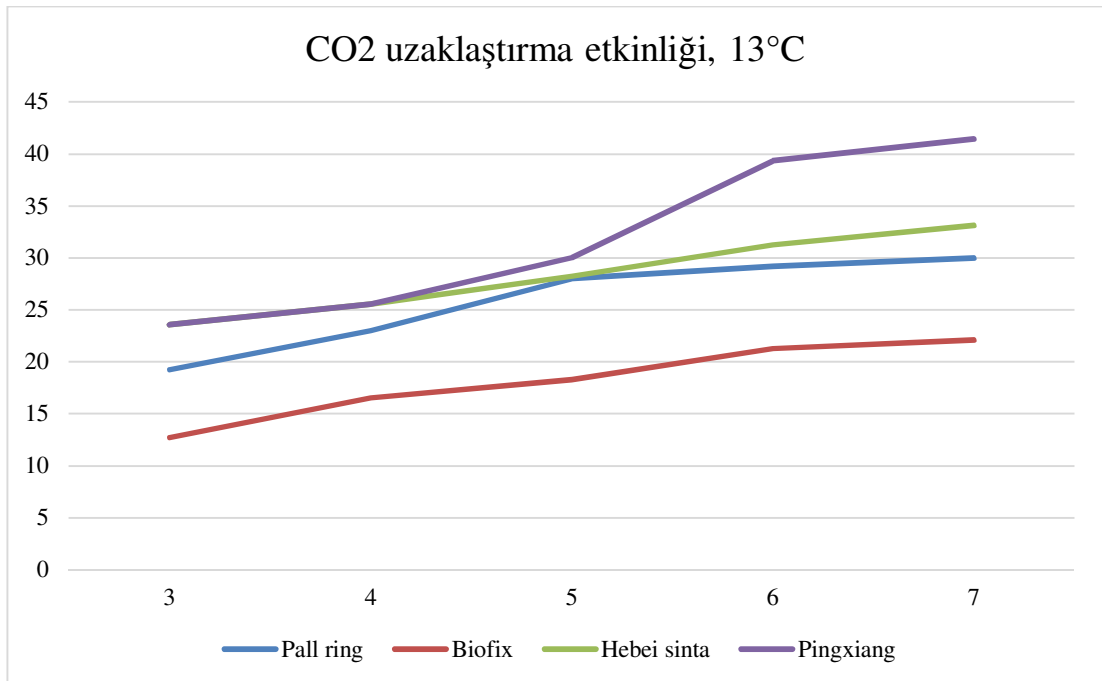
Biyogaz arıtımında dolgu maddeleri yüzey alanının etkisini araştırmak için 4 farklı dolgu maddesi kullanılarak, 3 farklı sıcaklık ve 7 farklı basınçta 60 tane deneysel çalışma yapılmıştır. Dolgu maddelerinin yüzey alanlarına göre CO₂ uzaklaştırma etkinliği yüzdeleri 5°C’de ve 7 bar kolon basıncında pall ring ile (217 m²/m³) % 36.2 ± 0.2; biyofix ile (800 m²/m³) % 31.6 ± 0.2; hebeisinta ile (1200m²/m³) % 38.2 ± 0.4 ve pingxiang ile (3500m²/m³) % 42.1 ± 0.7 olarak ölçülmüştür. Dolgu maddelerinin yüzey alanının artması absorpsiyon kapasitesini ve karbondioksit uzaklaştırma yüzdesini artırmıştır. Fakat, yüzey alanının artması ile karbondioksit uzaklaştırma yüzdesi lineer değildir.

Karbondioksit uzaklaştırma etkinliği, 5 °C sıcaklıkta yüzey alanının artması ile ve basıncın artması ile artmıştır (Şekil 4.17). 7 bar kolon basıncında karbondioksit uzaklaştırma etkinliği yüzey alanının artması ile artmıştır (Şekil 4.17). 7 bar basınçta CO₂ uzaklaştırma etkinliği 217 m²/m³ yüzey alanine sahip pall ring ile % 36.2 ± 0.2 % ve 3500 m²/m³ yüzey alanına sahip pingxiang ile % 42.1 ± 0.7 olarak hesaplanmıştır.



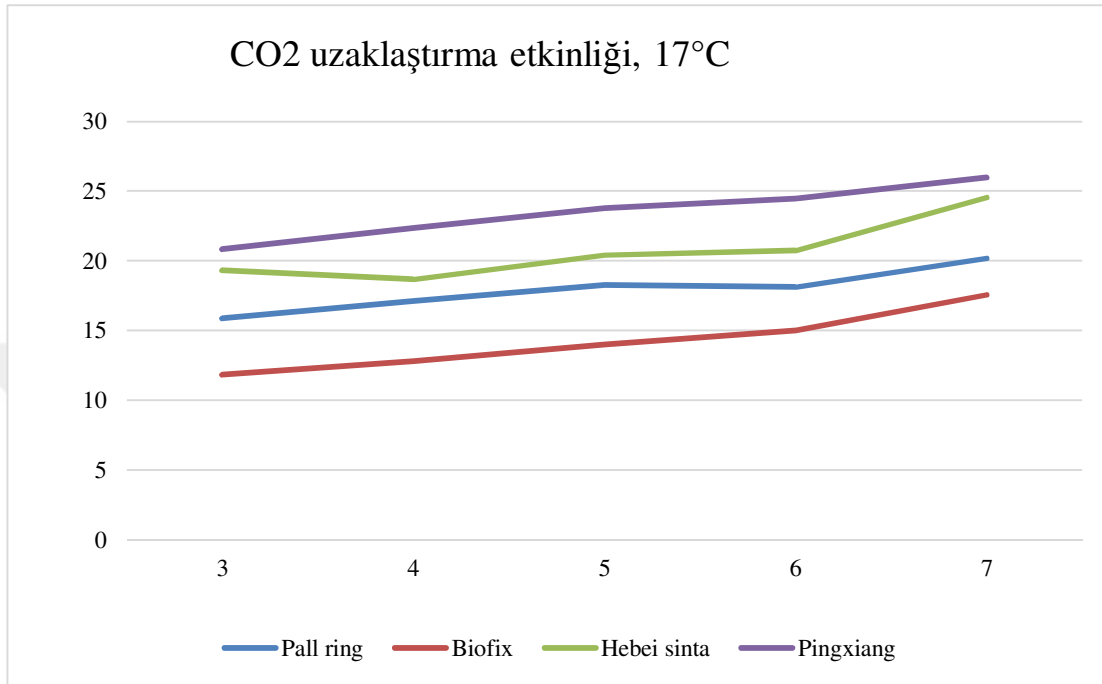
Şekil 4.17. Basınç ve dolgu maddesinin karbondioksit uzaklaştırmaya etkisi (T=5°C).

Yüzey alanının ve basıncın artması CO₂ uzaklaştırma yüzdesini 10°C sıcaklıkta artırmıştır (Şekil 4.18). CO₂ uzaklaştırma yüzdesi 10°C sıcaklıkta ve 7 bar basınçta % 38.7 ± 0.4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. Basınç ve dolgu maddesinin karbondioksit uzaklaştırmaya etkisi (T=5°C).

CO₂ uzaklaştırma etkinliğinin artışı artan yüzey alanı ve basınçla birlikte 15°C sıcaklıkta da artmıştır (Şekil 4.19). CO₂ uzaklaştırma etkinliği 17°C sıcaklıkta, 7 bar basınçta 3500 m²/m³ yüzey alanında % 24.6±0.1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.19. Basınç ve dolgu maddesinin karbondioksit uzaklaştırmaya etkisi (T=5°C).

Basınçtan bağımsız olarak dolgu maddelerinin yüzey alanının artması ile karbondioksit uzaklaştırma etkinliği yüzdesi artmıştır. Fakat karbondioksit derişimleri basıncın artması ile belirgin bir şekilde düşmüştür.

Dolgu maddelerinin yüzey alanlarındaki değişim H₂S uzaklaştırma etkinliğinde yüzdeleri çok az değiştirmiştir. Başlangıçtaki H₂S derişimleri 78 ppm seviyesinden 6-8 ppm seviyesine düşmüştür. Biyogaz bileşenlerinin derişimlerini ölçmeden önce, ham biyogaz ve arıtılmış biyogaz mekanik bir kurutma ünitesi ile kurutulmuştur. Basıncılı su ile yıkayarak biyogaz arıtmada O₂ ve N₂ derişimleri değişmemiştir. Bu gazların derişimleri ham biyogazda ve ürün gazında sırasıyla % 0.4±0.30 and % 2.8±0.6 şeklinde ölçülmüştür.

Absorpsiyon suyu ve biyogaz akış hızları kolondaki taşma oranıyla sınırlandırılmıştır. Dolgulu kolonlarda taşma hızı dolgu boyutu ve tipine göre belirlenir ve bunlarla sınırlandırılır.

Deneyisel çalışmalarda, absorpsiyon suyu akış hızı 0.15-0.50 L/h ve biyogaz akış hızı 10-25 Nm³/h aralıklarında sabit tutulmuştur. Biyogaz basıncı ile birlikte suyun debisi artırılarak kolondaki basınç sağlanmıştır.

Farklı toplam yüzey alanına sahip dolgu maddeleri kullanılmasına rağmen, dolgu maddelerinin metan kazanım değerlerinde önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Metan zenginleştirme değerleri birbirine yakın olduğu için yetersiz etkin yüzey alanları gözlemlenmiştir. Etkin yüzey alanını artırmak için Q_G ve Q_L oranları önemlidir.

Biyogazın akış hızı 10-25 Nm³/h arasında ve absorpsiyon suyunun akış hızı 0.20-0.50 m³/h arasında, su ve gaz akış hızlarının oranı 0.02'de sabit tutulmuştur. Daha yüksek metan kazanım değerleri elde etmek için gaz-sıvı akış hızı arttırılmalıdır. Gaz ve sıvının akış hızları, yüzey alanının bir fonksiyonudur ve akış hızı sabit tutulmasına rağmen, sıvıların hızı, dolgu maddelerinin yüzey alanları ile değişmiştir. Roslan yaptığı çalışmada Q_L/Q_G oranının CO₂ absorplamada önemli olduğunu vurgulamış ve farklı sıvı ve gaz akış oranlarını denemiştir. CO₂ uzaklaştırma etkinliği Q_L/Q_G oranı 1'e kadar çok hızlı artmış, ancak 1'den sonraki değerlerde artış hızı yavaşlamış ve hatta yatışkın hale ulaşmıştır. Arıtılmış gazdaki CH₄ derişimlerini ise Q_L/Q_G oranı 0.5 iken %75, Q_L/Q_G oranı 1'e çıktığında ise % 85 olarak ölçmüş, bundan sonraki değerlerde yüksek artışlar elde edememiştir (Roslan, 2019).

Suda çözünmüş 0.35 mol CO₂ ve 0.02 mol H₂S'den gelen H⁺ iyonları, absorpsiyon suyunun pH değerini 7,4'ten 4,5'e düşürmüştür.

Biyogaz zenginleştirme çalışmalarında, karbondioksit ve hidrojen sülfür su tarafından absorplanmıştır. Çözünmüş karbon dioksit molekülleri karbonik asit ve çözünmüş hidrojen sülfür molekülleri sülfürik asit oluşturmuştur. Absorpsiyon suyunun pH'ındaki düşüş önemli bir sonuçtur. Tersinir reaksiyon belirli miktarda asidik iyon tutabilirse, asidik su tarım arazilerinin sulanmasında kullanılabilir. Genel olarak ülkemizdeki tarım arazilerinin pH değerleri 8,0'dan büyüktür. Bu nedenle, tarlalar daha iyi tarım uygulamaları için uygun değildir. Asitli su toprağın pH dengesini koruyarak sürdürülebilir bir tarıma destek olabilir.

5. BÖLÜM

SONUÇ ve TARTIŞMA

5.1. Sonuç ve Tartışma (1. Grup)

Deneyisel çalışmada, tasarımı ve kurulumu tez kapsamında yapılmış olan dolgulu kolonda, akışkanlara ait akış parametrelerinin düzenlenmesi, gerekli basınçlara ulaşılma çalışmaları, kullanılacak dolgu maddelerine karar verilmesi, basıncın etkisini incelemek için, 1, 1,5, 2 ve 3 bar kolon basınçlarında deneyisel çalışmaların yürütülmesi, biyogaz ölçümlerinin sistem girişinde ölçülerek verilerin toplanması, akış hızlarının ölçülmesi ve optimal değerin tespit edilmesi, absorpsiyon süresinin tespit edilmesi ve ortaya çıkabilecek sorunların çözülmesi konuları çalışılmıştır. Aynı zamanda dolgulu kolonda pall-ring ve biyofix olmak üzere iki farklı yüzey alanına sahip dolgu maddesi kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda absorpsiyon süresi hakkında bilgi edinmek için 5, 10, 15, 20 ve 30. Dakikalarda biyogaz örneklenmiş ve biyogaz bileşenlerinin derişimleri ölçülmüştür. Tablo 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'te görüldüğü gibi 5. dakikadan sonraki biyogaz bileşenlerinin derişimi değişmemiştir. Dolayısı ile absorpsiyon süresi ya da gaz-sıvı temas süresi 5 dakikadan daha kısa olabilir. Sonraki çalışmalarımızda 1. Dakikadan itibaren her dakika ölçüm alınması ile gaz-sıvı temas süresi hakkında daha gerçekçi yorumlar yapılabilir. Ancak Lin ve Chen çalışmasında gaz karışımından CO₂'in absorplanmasının zıt akımlı dolgulu kolon reaktörde, CO₂ derişiminin önce düştüğünü, ardından 10-15 dakikada yatışkın hale geldiğini bildirmişlerdir (Lin, C. and Chen, B., 2010). Dolayısıyla bizim deney sistemimizdeki CO₂ absorplama hızı bu durumda çok hızlı olduğu söylenebilir.

Basıncın etkisini incelemek için, 1, 1,5, 2 ve 3 bar kolon basınçlarında deneyisel çalışmalar yürütülmüştür. Bu basınçlara ulaşılması ve ulaşılan basınç değerinin sabit tutulabilmesi esnasında çeşitli güçlüklerle karşılaşmıştır. Bu deneyisel çalışmanın

öncelikli amacı deney sisteminde oluşabilecek eksikliklerin giderilmesidir. Tasarımı ve kurulumu tez kapsamında yapılmış olan laboratuvar ölçekli deney sisteminin düzgün bir şekilde çalışması, üretilecek verilen güvenilirliği açısından en önemli parametredir. Çalışmalar başladığında kolon basıncının istenilen değerde sabit tutulabilmesi mümkün olmamış, öncelikli olarak sistemde oluşan kaçakların giderilmesine çalışılmıştır, bununla birlikte deney süreleri de uzamıştır. İlk deneysel çalışmalarda şeker fabrikası kampanya dönemi olmadığından dolayı lastik depolarla KASKİ'den getirilen biyogaz kullanılmıştır. Ancak gazın yeterli gelmemesi, sürekli yeni gaz alınması, her seferinde değişen biyogaz bileşen derişimleri ile anlamlı sonuçlara ulaşılammıştır. Absorpsiyon kolonu sürekli çalışma prensibine uygundur. Bu nedenle akışkanların sürekli beslemesi önemlidir. Şeker Fabrikası kampanya döneminde bu sürekli çalışma şekli yakalanacaktır. Her gelen gaz farklı bir parti oluşturduğundan bileşimi ile ilgili değişiklikler oluşabilmiştir. Bu deneysel çalışma grubunda, absorpsiyon kolonunda basıncın tutulabilmesi ve basıncın artırılması, artan basınçla birlikte karşılaşılabacak sorunlar ve bu sorunların çözümüne odaklanılmıştır. Biyogaz konusu ile çalışmada gerekli güvenlik önlemlerinin alınması, güvenli bir şekilde çalışmanın öğrenilmesi uzun bir süreç almıştır. Bu ilk grup deneysel çalışmada en çok 3 bar kolon basıncına ulaşılmıştır. Ancak daha yüksek basınçların denenmesi gereklidir.

Pall-ringin çapı büyük olduğundan dolgu kolonuna ancak 8 adet yerleştirilmiş, bununla da yeterli yüzey alanı sağlanamamıştır. Dolayısı ile yüzey alanı etkisini görebilmek için daha sonraki deneylerde farklı dolgu maddelerinin kullanılması anlamlı olacaktır. Dolgulu kolon tasarımında dolgu maddesi çapı ile kolon çapı arasında olması gerekli oran göz önünde bulundurulacaktır.

Pall-ring dolgu maddesi ile 1 bar kolon basıncında 29,6 MJ/kg, 2 bar kolon basıncında 30,2 MJ/kg ve 3 bar kolon basıncında 24,7 MJ/kg net kalorifik değeri olan biyogaz üretilmiştir. Basınç yükseldiğinde gaz arıtım değerinin iyileşmesi beklenmektedir. Ancak bu deneysel çalışmada 3 bar basınç değerinde biyogazın net kalorifik değerinin düşük olduğu ölçülmüştür. Bunun en önde gelen sebeplerinden birinin biyogazın başlangıç değerlerinin farklı olmasıdır. Deneylerin uzun süreli olması aynı biyogaz örneği ile çalışılmasını engellemiştir. Bu nedenle kolon basınçları 1, 2 ve 3 bar iken ham biyogazın içerdiği metan derişimleri sırasıyla %69,9, %70,0 ve %59,2 olarak ölçülmüştür. Metanın net kalorifik değeri 50,4 MJ/kg ve ham biyogazın kalorifik değeri

20-25 MJ/kg'dır (Angelidaki vd, 2018). Dolayısı ile bu deneysel çalışma sırasında arıtılmış biyogazın kalorifik değeri yükselmemiştir.

Dolgulu kolon ile yapılan çalışmalarda akışkanların akış hızları da kütle aktarımı açısından önemli bir parametredir. Deney sistemimizde akışkanların akış hızlarını ölçmek için her iki akış tarafına da akış ölçer konulmuştur (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4). 1. Grup çalışmada, optimal akış hızlarını belirlemek üzere, akışkanların akış düzenleri, kolon basıncının sabit bir değerde tutulabilmesi ve kolonda taşma yaşanmaması kontrol edilmiş olan parametrelerdir. Bu parametreler göz önünde bulundurularak tespit edilmiş olan akışkan hızları diğer deney setlerimizde de kullanılmıştır ve sabit bir oranda çalışma yapılmıştır. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan ve sabit tutulan akış hızları; biyogaz için 300 L/h, absorpsiyon suyu için 7.5 L/h'tir. Sıvı akış hızı, Q_L ve gaz akış hızı Q_G oranının 0.025 olarak deneysel çalışmamızda optimize edilmiştir. Q_L/Q_G oranının 0.025 olarak optimize edilmesi bu deneysel çalışma grubunda yapılmış olup, diğer deneysel çalışma gruplarında bu oranın biyogaz saflaştırma üzerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

5.2. Sonuç ve Tartışma (2. Grup)

2. GRUP deneysel çalışmamız ICAFEE 2021 konferansında sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Konferansta sunulan bildirinin makalesi yayınlanmak üzere Waste and Biomass Valorization Journal dergisine 03.12.2021 Tarihinde gönderilmiştir. Makalenin tamamı Ek-3'te verilmiştir.

Su ile biyogazın absorpsiyonu 3 farklı dolgu maddesi kullanılarak 5 farklı kolon basıncında çalışılmıştır. Biyofix, metan kazanımı ve CO_2 ve H_2S uzaklaştırma etkinliklerinde en iyi sonuçları göstermiştir. Metan kazanımı ve CO_2 ve H_2S ayırmada en iyi değerlere 5 bar basınçta ve biofix dolgu maddesi ile ulaşılmış olsa da pall ring ve 500 BX dolgu maddeleri ve 2-5 bar kolon basınçlarında birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.6). Biyofix dolgu maddesinin gerçek yüzey alanı diğerlerinin gerçek yüzey alanından daha yüksektir.

Biyofix biyogaz bileşenlerin ayrılmasında ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Biyofixler daha önceden atıksu arıtımında hareketli yatak biyoreaktörlerde kullanılmak üzere geliştirilmiştir ve ilk kez bu çalışmada dolgulu absorpsiyon kolonlarında

biyogazın saflaştırılmasında kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında, biyofixler için yeni bir kullanım alanını geliştirilmiştir. Daha yüksek etkinlik değerlerine ulaşmak için, deneyler, daha yüksek yüzey alanına sahip biyofixler kullanılarak tekrar edilmelidir. Dolgu maddesi olarak biyofixlerin bu alanda kullanılması ile absorpsiyon yüzey alanları artacağı için yatırım maliyetleri de düşecektir. Bu da endüstriyel kullanım için önemli bir sonuç olacaktır.

Biyogaz saflaştırma sistemi ile evsel atıksudan elde edilen biyogazın içeriğindeki metan derişimi %60'tan %78'e çıkarılmıştır. Bu oran endüstriyel kullanım için yeterli değildir. Metan derişimini daha yüksek değerlere çıkarmak için, kolon basıncını artırılması, kolon boyunun artırılması, absorpsiyon kolonu sıcaklığının düşürülmesi denenmesi gereken parametrelerden bazılarıdır.

Basıncın yükselmesi ile metan kazanımları da yükselmiştir. Bununla birlikte, çalışılan basınç aralığında, endüstriyel uygulamalar için gerekli verimlere ulaşılamamıştır. Daha sonraki çalışmalarda daha yüksek basınçlarda da çalışmalar yapılmalıdır.

Deneylerimizde pH ölçümü yapılmıştır. Çünkü absorplanan CO₂ miktarı absorpsiyon suyunun pH değerini düşürmektedir. Absorpsiyon suyunun pH değeri ne kadar CO₂ absorplandığının bir göstegesidir. Roslan çalışmasında absorpsiyon suyunun PH değerinin 8.00'dan 5.01'e kadar düştüğünü bildirmiştir. pH değerindeki düşme sonsuz olmayıp, çözünmüş CO₂ gazı derişimi ile kolon tabanındaki biyogazdaki CO₂ derişimi dengeye geldiğinde durmaktadır. Bu denge halinde pH değeri 5.01 ile 5.32 arasında bir değer alıp bu noktada sabit durmaktadır (Roslan, 2019). Absorpsiyon sonucunda elde edilen asidik sular son derece kıymetlidir. Tarım toprakları için pH düzenleyici olarak rol alabileceği düşünülmektedir. Bu konudaki çalışmalar devam etmelidir. Zenginleştirme prosesi sırasında, karbondioksit ve hidrojen sülfür suda absorplanmıştır. Çözülen karbondioksit molekülleri karbonik asit oluşturur ve çözünmüş hidrojen sülfür molekülleri sülfürik asit oluşturur. Absorpsiyon suyunun pH'ında düşme önemli bir sonuçtur. Tersinir reaksiyonda sıvı fazda tutulan asidik iyonların miktarı önemlidir. Asidik su basık karakterli tarımsal alanların sulamasında kullanılabilir. Türkiye'deki bulunan tarımsal topraklar genellikle, bazık karakterlidir ve pH değerleri 8,0'ın üstündedir. İyi tarım yapabilmek için bazık pH değerleri uygun değildir. Asidik karakterdeki sulama suyu tarımın sürdürülebilirliği için önemli bir unsur olabilir.

Literatürde daha yüksek basınçlarda çalışmalar yapılarak metan zenginleştirmede bizim elde ettiğimiz değerlerin üzerine çıkmıştır. Ancak endüstriyel kullanımda en önemli parametre maliyet olması nedeniyle, düşük maliyet son derece önemlidir. Ancak bu basınçlarda istenilen kazanım seviyesine ulaşamamış olup, daha yüksek basınçlar daha sonraki çalışmalarda denenecektir.

Çalışmalarımızda absorpsiyon işlemi oda sıcaklığında çalışılmıştır. Sıcaklık absorpsiyon işleminde önemli bir parametre olmasına rağmen sıcaklığın etkisi çalışılmamıştır. Bundan sonraki deneysel çalışmalarda sıcaklığın etkisi üzerinde durulmalıdır. Gazların çözünürlüğü tablosu incelendiğinde düşük sıcaklıklarda CO₂ ve H₂S'nin çözünürlüğünün daha yüksek olduğu görülmektedir.

Toplam yüzey alanı farklı olan dolgu maddeleri kullanılsa bile, metan kazanım değerleri arasında büyük farklar ölçülmemiştir. Gaz ve sıvı akış hızı limitlerine göre, yeterli etkin yüzey alanı elde edilememiştir. Çünkü her bir bileşen için hesaplanan zenginleştirilmiş etkinlik değerleri birbirine çok yakındır. Q_G ve Q_L oranları etkin yüzey alanının artması için önemlidir.

Yüksek metan değerlerine ulaşmak için, gaz ve sıvı akış hızları artırılmalıdır. Gaz ve sıvı akış hızları yüzey alanının bir fonksiyonudur ve akışkanların hızlarını sabit tutmamıza rağmen, akışkanların hızı absorpsiyon ortamında dolgu maddelerinin yüzey alanı ile de değişmektedir.

5.3. Sonuç ve Tartışma (3. Grup)

3. GRUP deneysel çalışmalar ICAFEE 2021 konferansında sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Konferansta sunulan bildirinin makalesi yayınlanmak üzere Waste and Biomass Valorization Journal dergisine 03.12.2021 Tarihinde gönderilmiştir. Makalenin tamamı Ek-4'te verilmiştir.

Deneysel çalışma şeker fabrikasının atıksu arıtımından elde edilen biyogaz ile yürütülmüştür. Deneylerin yürütüldüğü sırada atıksu arıtmanın rejiminde oluşan problem nedeniyle biyogazı oluşturan bileşenlerden metan derişimi oldukça düşük ölçülmüştür. Metan derişiminin düşük, karbondioksit derişiminin yüksek olması biyogazın endüstriyel kullanımını sınırlandırmış, metan kazanımı ve karbondioksit

uzaklaştırma etkinlikleri de beklenen seviyelere çıkamamıştır. Dolayısıyla atıksu arıtma normal çalışma rejiminde iken yeniden bu çalışmaların yapılması sonuçları daha farklı etkileyebilir, çalışmanın tekrar edilmesi yararlı ve gerçekçi olacaktır.

Bu çalışma, yüzey alanlarında geniş bir farklılığa sahip yenilikçi dolgu maddelerinin ham biyogaz saflaştırma üzerindeki etkisini araştırmaktadır. Artan sıcaklık ve basınçların arıtma miktarı üzerindeki etkisi, metan zenginleştirme verimliliği ve karbondioksit giderme verimliliği gibi parametreler analiz edilerek sonuçlar sunulmuştur.

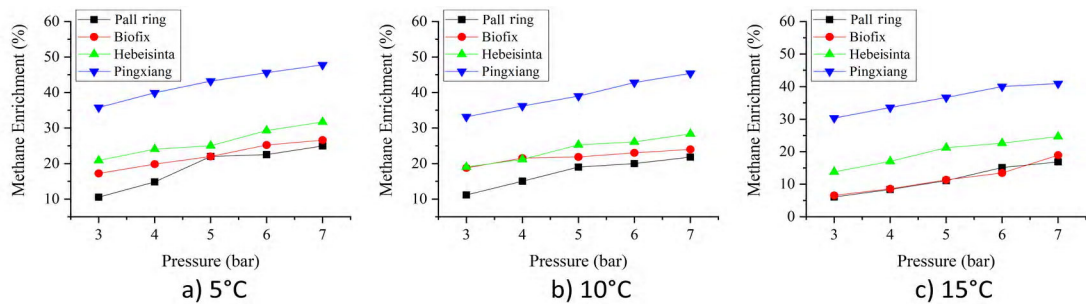
Mevcut yenilikçi yaklaşım, biyogaz saflaştırması için absorpsiyon kolonunda plastikten yapılan ucuz dolgu maddesi kullanmaktı. Pingxiang'ın diğer plastik dolgu maddelerine göre daha etkili olduğu görüldü. Bu dolgu maddesinin kullanımı, endüstriyel sistemler için kısa sürede kurulum maliyetlerini azaltabilir. Biyogazın plastik dolgu maddeleri kullanılarak arıtılması daha önceden Lothar tarafından patentlenmiştir (Lothar, 2006). Ancak Lothar çalışmasında $600-1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ yüzey alanlarına sahip olan plastik dolgu maddelerini kullanmıştır. Bu çalışmada ise $3500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ yüzey alanına sahip dolgu maddesinin kullanılması tekniğin bilinen durumunu geride bırakmıştır.

Ham biyogazın su ile absorpsiyonu 4 farklı dolgu maddesi kullanılarak ve 5 farklı kolon basıncında çalışılmıştır. Pingxiang dolgu maddesi ile metan kazanımı etkinliği ve karbondioksit ve hidrojen sulfur uzaklaştırma etkinliği bakımından en iyi sonuçlara ulaşılmıştır. Bu önemli ve umut verici bir keşiftir çünkü pingxiang biyogaz arıtımı için ilk defa kullanılmıştır. Biyogaz arıtma performansı sıcaklık, basınç ve yüzey alanından önemli ölçüde etkilenmiştir. Ek olarak, Q_L/Q_G oranı biyogaz arıtma performansını etkileyen en önemli faktördür. Bu çalışmada sıcaklık, basınç ve yüzey alanı parametreleri değiştirilirken, Q_L/Q_G oranı en düşük seviyede sabit olarak tutulmuştur. Üç yenilikçi malzemenin biyogaz arıtma yetenekleri, su yıkama yöntemi kullanılarak geleneksel olarak kullanılan Pall halkası ile karşılaştırılmıştır. Artan basınçlar ve sıcaklıklar gibi çeşitli parametrelerin etkisi, kullanılan malzemelerin yüzey alanları ile ilişkilendirilmiştir. Deneysel çalışma sırasında, biyogaz rejimindeki düzensizliklerin nedeni ile ham biyogazın metan içeriği $\%31,8 \pm 0,5$ ile $\%46,9 \pm 0,2$ arasında ve CO_2 içeriği $\% 27,9 \pm 0,5$ ile $\%38,2 \pm 0,5$ arasında değişmiştir. Bu nedenle, sonuçlar bileşenlerin

derişimine değil, s 4-6 denkleminde hesaplanan CH₄ zenginleştirme verimliliğine, CO₂ uzaklaştırma verimliliğine ve H₂S giderme verimliliğine dayanmaktadır.

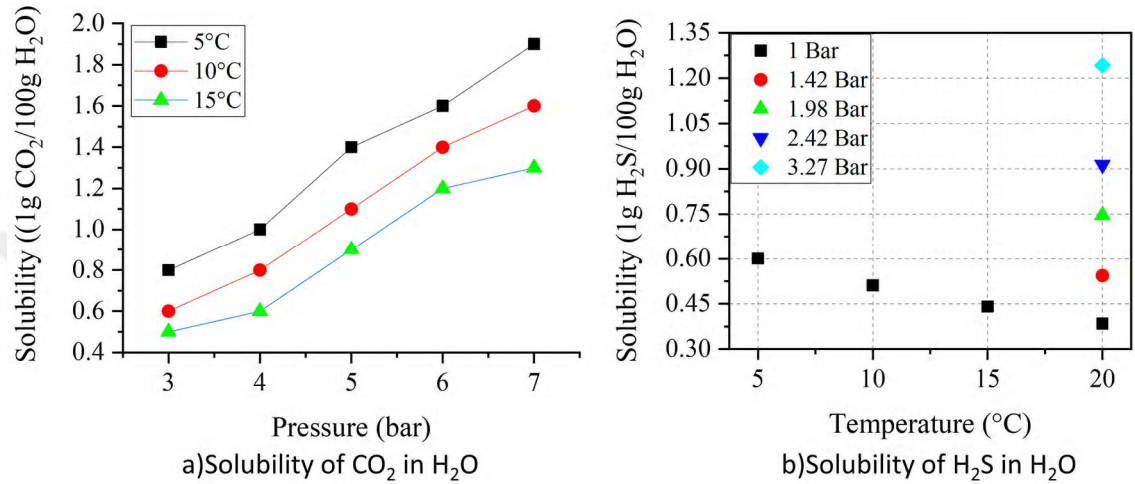
Kullanılan ambalaj malzemeleri sayesinde, yzeye alanlarının bir fonksiyonu olarak artan daha iyi pürifikasyon değerleri elde edildi. Arıtma deneyleri sırasında sıcaklığın arttırılması, ambalaj malzemelerinin yzeye alanından bağımsız olarak daha dşük metan zenginleştirme verimliliğine neden olur. Aksine, basınç arttıkça metan zenginleştirme verimliliği artar.

Sıcaklık, biyogazın zenginleştirmesinde önemli bir rol oynamıştır. Artan sıcaklıklarla CO₂'nin sudaki çözünürlüğü giderek azalmıştır. Yenilikçi dolgu maddeleri, orta sıcaklık ve basınç koşullarında kullanılmıştır. şekil 5.1, sıcaklık ve basınçtaki artışın her bir dolgu maddesi için CH₄ zenginleştirme verimlilikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. şekil 5.1'den sıcaklık parametresinin 5'ten 15° C'ye artırılması CH₄ zenginleştirme yzdelerinin azalmasına neden olduğu görülebilir. Pingxiang dolgu maddesi için CH₄ zenginleştirmesi değerleri diğer iki dolgu maddesine göre daha yüksekte kalırken, eğilimlerin dolgu maddelerinin yzeye alanlarıyla orantılı olduğunu göstermiştir. Tüm sıcaklık ve basınç değerleri için, kullanılan dolgu maddelerinin CH₄ zenginleştirmesi Pall ring dolgu maddesi ile elde edilen verileri aşmıştır. Bu sonuç, yenilikçi dolgu maddelerinin geniş yzeye alanlarına bağlanabilir. Ek olarak, her çalışma sıcaklığı değeri için, basınçın arttırılması, CH₄ zenginleştirmesinin artmasına neden oldu. Nihai CH₄ zenginleştirmesi, Pingxiang için 5 ° C'de 48.1 ± 7 bar s'de% 0.4 olarak elde edildi. Yukarıda belirtildiği gibi, artan sıcaklıklar dolgu maddelerinin daha az zenginleşmesine neden olmuştur, öyle ki, Biofix'in daha yüksek yzeye alanına rağmen, CH₄ zenginleştirme değerleri 15°C'de Pall halkasına dşürülmüştür (bkz. şekil 5.1c). Gelişmiş geri kazanımın nedeni, sudaki biyogaz bileşenlerinin çözünürlük farklılıklarına bağlanabilir.



şekil 5.1. Basınç ve sıcaklığın metan zenginleştirme (biyogaz arıtım etkinliği) üzerine etkisi.

Sıcaklık düştükçe, CO₂ ve H₂S'nin çözünürlüğü de artar (Şekil 5.2a, b), sonuç olarak biyometanda geri kazanım olarak daha fazla miktarda CH₄ ile sonuçlanır. Basıncın artmasıyla metan zenginleştirmesinde daha yüksek bir verim gözlemlendi. Ancak bu basınçlarda istenilen verim elde edilememiştir ve daha sonraki araştırmalarda daha yüksek basınçlar ile de çalışılması verimlilik bakımından etkili olacaktır.



Şekil 5.2. Sıcaklık ve basınç parametrelerine göre CO₂ ve H₂S bileşenlerinin çözünürlükleri.

Bu çalışmada yüksek yüzey alanına sahip dolgu maddelerinin kullanılmasına rağmen yüksek metan zenginleştirme ve karbondioksit giderim verimleri elde edilememiştir. Böyle bir durum, toplam yüzey alanı ile aktif yüzey alanı arasındaki önemli farklılıklara bağlandı. Bu nedenle aktif yüzey alanını artırmak için daha fazla araştırma yapılması önerilir. Toplam yüzey alanı ile aktif yüzey alanı (Denklem 5.1) arasındaki ilişkiler tamamen N_{Re} , N_{Fr} ve N_{We} benzeri akış parametrelerine bağlı olduğundan, aktif yüzey alanını artırmak için gaz ve sıvı akış hızları artırılabilir. Bu nedenle, farklı akış hızları ile daha iyi metan zenginleştirme verimleri elde etmek mümkündür.

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} N_{Re}^{0.1} N_{Fr}^{-0.05} N_{We}^{0.2} \right] \quad (5.1)$$

Dolgu maddelerinin miktarı artırılarak daha iyi metan zenginleştirme ve karbondioksit giderme etkinliklerine ulaşılabilir. Dolgu maddesi miktarını artırmak için kolon boyunu artırmak gereklidir.

Ayrıca bu çalışmanın diğer çalışmalara göre bir diğer farkı da, absorpsiyon sıvısı olarak musluk suyunun kullanılmasıdır. Her hangi bir kimyasalın kullanılması arıtma tesislerine

ilave yük getirmektedir ve çevreci bir yaklaşım olmaktan uzaklaştırmaktadır. Bu tip çalışmalarda absorpsiyon sıvısı olarak alkali çözeltiler olan kalsiyum hidroksit ve sodium hidroksit (Bacocchi vd, 2013; Tippayawong and Thanompongchart, 2010), amin çözeltileri mono etanol amin (Srichat vd, 2017; Tippayawong and Thanompongchart, 2010), mono dietanol amin ve monodietanol amin ile mono etanol amin karışımları (Capra vd, 2018) kullanmışlardır. Bu kimyasalların kullanımı ve rejenerasyonları için de ilave enerji ve ilave yatırım maliyetleri söz konusudur.

Absorpsiyon sonucu elde edilen asidik su son derece değerlidir. Tarım toprakları için pH düzenleyici olarak düşünülebilir.

Atıksu arıtım tesisindeki rejim bozukluğu ve biyogazın bileşimini oluşturan gazların beklenen seviyede olmaması önemli sorunlardan biridir. Dolayısı ile biyogazın içinde yer alan oksijen gazı ve azot gazı derişimlerinde önemli sapmalar ölçülmüştür. Ölçülen küçük derişimlerdeki değışiklikler ise büyük standart sapmaların hesaplanmasına neden olmuştur.

Ayrıca, dolgu maddelerinin geniş yüzey alanları, gaz ve su arasındaki etkileşimli arayüzlerin artmasına neden olmuştur. Böylece, daha yüksek miktarda CH₄ arıtmasına yardımcı olan suda istenmeyen safsızlıkların artan çözünürlüğü elde edildi. Mevcut araştırmada sunulan metodoloji nedeniyle, literatürde bulunan verilere kıyasla anlamlı derecede daha düşük Q_L/Q_G değerleri için daha yüksek metan verimliliği elde edilmiştir (bkz. Tablo 5.1). Bunun dışında Walozi ve ark. Metan saflaştırması üzerine ön araştırma yapılmış ve 0.75 Q_L/Q_G oranı için %47,2 CH₄ zenginleştirme verimliliği bildirilmiştir (Walozi vd, 2016). Daha yüksek Q_L/Q_G oranları, projenin ekonomik yönleri için istenmeyen daha fazla hammadde kullanımına karşılık geliyordu.

Tablo 5.1. Yüksek CH₄ zenginleştirme verimliliği için su yıkama performansını gösteren seçilmiş çalışmaların listesi

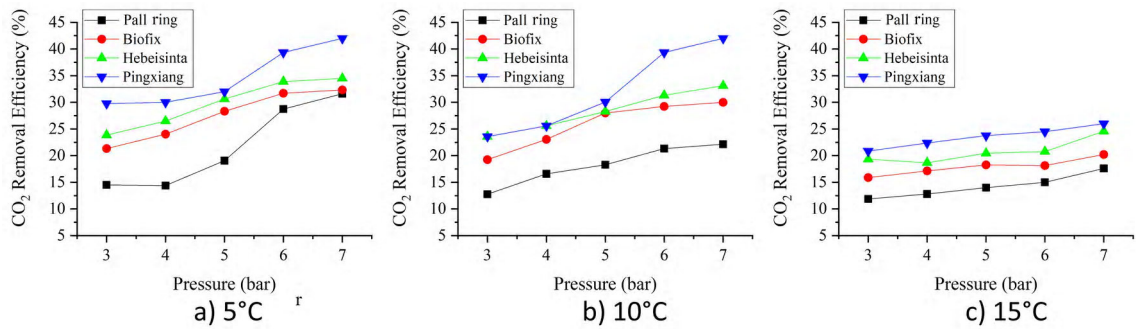
Dolgu maddesi	CH ₄			Geri döngü	Q _L /Q _G	Kaynaklar
	CH ₄ in (%)	CH ₄ out (%)	zenginleştirme etkinliği (%)			
Rasching super ring (206.3 m ² /m ³)	55.5	77.0	39	Geri döngülü	0.20	[31]
Rasching ring (13x13 mm)	51.1	70.6	38	Geri döngülü	0.15	[32]
Sponge carrier	67.0	91.0	36	Geri döngüsüz	1.50	[33]
Biofix (800 m ² /m ³)	37.3	47.2	26	Geri döngüsüz	0.02	Bu çalışma
Hebeisinta (1200 m ² /m ³)	33.8	44.5	32	Geri döngüsüz	0.02	Bu çalışma
Pingxiang (3500 m ² /m ³)	31.8	47.0	48	Geri döngüsüz	0.02	Bu çalışma

Şekil, dolgu maddelerinin artan yüzey alanlarının CH₄ zenginleştirme verimliliği üzerindeki etkisini göstermektedir. Metan zenginleştirme verimliliği, dolgu maddelerinin yüzey alanının artması ile artmaktadır. Bununla birlikte, Pall ring ve Pingxiang arasında yüzey alanlarında muazzam bir artışı olmasına rağmen (yüzey alanı neredeyse % 1500 artış), zenginleştirme kapasitesinde böylesine dramatik bir değişikliğe tanık olunmamıştır. Bu, dolgulu kolondaki suyun akış hızına bağlanabilir. Daha spesifik olarak, CH₄ zenginleştirme kapasitesi önemli ölçüde bu çalışma sırasında sabit tutulan su ve gaz akış hızına bağlıdır. Bu, Q_G (gazın akış hızı) ve Q_L'nin (suyun akış hızı) dolgu maddelerinin etkili yüzey alanlarının arttırılmasında belirleyici bir rol oynadığı anlamına gelir. Bunun nedeni, Q_G ve Q_L'nin Denklem 3'teki N_{Fr} ve N_{We} değerlerini değiştirmesidir ve bu da etkili alanın toplam alana oranını etkiler. Tablo 5.1, 31, 32 ve 33 numaralı referanslardan mevcut su yıkama seçeneklerine, dolgu maddelerine, CH_{4,in} (%) ve CH_{4,out} (%) verilerine ve Q_L/Q_G oranlarına genel bir bakış sunmaktadır. CH₄ zenginleştirme verimliliği değeri denklem 4'ten hesaplanmıştır. Metan konsantrasyonları yüksek olmasına rağmen, en yüksek metan zenginleştirme verimliliği değeri % 48 olan Pingxiang ile elde edildi (Tablo 5.1). Ayrıca absorpsiyonda en önemli parametrelerden biri olan Q_L/Q_G oranı da çalışmaların dışında bırakılmıştır. Çalışmalarda kullanılan oranlar tabloda listelenmiştir. Bu oranlar göz önüne alındığında çalışmamızda kullandığımız 0.02 oranı en düşük orandır. Bu, çok az su kullanımı ve çok az enerji kullanımı anlamına gelir. Bu, metan konsantrasyonundaki değişim göz önüne alındığında, en iyi sonucun Pingxiang ile elde edildiği anlamına gelir.

Dolgu maddelerinin yüzey alanı zenginleştirme verimliliğini önemli ölçüde artırmış olsa da, dolgu maddelerinin yüzey alanlarındaki büyük bir farklılığa rağmen çarpıcı bir değişikliğe tanık olunmamıştır. Bu, arıtma prosedürleri sırasında sabit tutulan suyun akış hızına bağlandı. Bu, gerçek yüzey alanları yüksek olduğunda bile ambalaj malzemelerinin etkin alanının azalmasına neden oldu. Zenginleştirme kapasitelerinin daha da artırılması için ekolojik alanların artırılmasına yönelik önlemler önerilmektedir.

Bununla birlikte, su ve gaz fazındaki sabit akış hızlarına rağmen, dolgu maddelerinin etkili alanlarındaki farklılıklar nedeniyle dolgu içindeki akış hızları değişmiştir. Bu temel neden, farklı dolgu maddelerinin artan etki alanları nedeniyle CH_4 zenginleştirme verimliliğinde artışa neden olmuştur. Bu gözlemlerden, CH_4 zenginleştirme kapasitesini daha da artırmak için akış hızının artırılması gerektiği söylenebilir. Bununla birlikte, önerilen dolgu maddeleri nedeniyle, CH_4 'ün gelişmiş zenginleştirme verimliliği elde edildi ve mevcut durumda endüstriyel ölçekte kitlesel projeler için kullanılabilecek şekilde elde edildi.

Şekil 5.3, artan sıcaklık ve basınçlara karşılık gelen biyogazın CO_2 giderme verimliliğini göstermektedir. Artan basınçların CO_2 uzaklaştırma verimliliğinde artışa neden olduğu görülebilir. Bunun nedeni, CO_2 'nin çözünürlüğünün artan basınçlarla artması ve suda daha yüksek miktarda CO_2 'nin çözülmesiydi. Bu şekilde, hem gelişmiş metan geri kazanımı hem de daha yüksek CO_2 giderme verimliliği elde edildi. Öte yandan, CO_2 'nin sudaki çözünürlüğü daha yüksek sıcaklıklarda düşüktü (Şekil 5.1). Böylece, suda çözünmeyen CO_2 , biyogazda bir safsızlık olarak kalır. Bu, daha yüksek sıcaklıklar için metan verimliliğinin azalmasına neden olur.



Şekil 5.3. CO_2 giderme verimliliğinin a) 5 °C, b) 10 °C ve 15 °C için basınçların bir fonksiyonu olarak etkisi.

Beklendiği gibi, sıcaklığın artması daha düşük CO₂ giderme verimliliğine neden olmuştur (Şekil 5.3a, b ve c'yi karşılaştırın). Bununla birlikte, basınçtaki artış CO₂ giderme verimliliğinde artışa neden olmuştur (Şekil 5.3a, b veya c içindeki eğrileri karşılaştırın). Ek olarak, çıkarılan CO₂ yüzdesindeki artış, 5° C ve 10°C'ye kıyasla 15°C (Şekil 5.3c) için daha uyumlu hale gelir ve bu artış eğilimi ani olmuştur (Şekil 5.3a ve b'yi c ile karşılaştırın). Bu gözlem aynı zamanda CO₂'nin artan sıcaklıklarda azalan çözünürlüğü ile de ilişkili olmalıdır.

Sıcaklık arttıkça dolgu maddelerinin H₂S uzaklaştırma verimliliğinde küçük farklılıklar gözlenmiştir. Gerçek şudur ki, H₂S ve CO₂'nin sudaki çözünürlükleri benzerdir ve sıcaklık ve basınçtaki değişikliklere tepkileri de benzerdir. Örneğin, farklı sıcaklık ve basınç değerleri de dahil olmak üzere tüm deney koşulları için, H₂S için nihai konsantrasyon 78 ppm olarak kaydedildi ve minimum konsantrasyon 6 ila 8 ppm arasında değişti.

H₂S aşındırıcı ve toksik olduğundan, hemen hemen tüm çalışmalarda, su ile yıkamadan önce biyolojik veya kimyasal olarak tutulmalıdır. Bu çalışmada H₂S su ile absorpsiyon yöntemiyle elimine edilmeye çalışılmıştır. H₂S su ile reaksiyona girdiğinde S²⁻ elde edilir. Kükürt (S), bitki büyümesi ve gelişimi için gerekli bir makro besindir. S, bitki kökleri tarafından bir sülfat iyonu olarak emilir, SO₄²⁻ (Qian vd, 2020). Bitkiler elementel S ile tozlanabilir. Normalde, S konsantrasyonları % 0.1 ila % 0.4 arasında değişir. S'deki eksiklikler gecikmiş büyümeye neden olur, bodur ve ince saplı bitkiler meydana gelir. Bazen, büyüme problemlerinde S eksikliği ile N eksikliği karıştırılır. Kükürt problemleri ilk önce genç yapraklarda ortaya çıkarken, N problemleri ilk önce yaşlı yapraklarda ortaya çıkar. S, uygun bitki amino asidi işleyişi için çok önemlidir. Bu S²⁻ bileşeninin büyümeye etkisinin dahil edildiği kanıtlanırsa, bu çalışma önemli bir çalışmaya dönüşebilir. Bu nedenle yeni çalışmalara ihtiyaç vardır.

O₂ ve N₂ konsantrasyonları su yıkama ile değişmemiştir. Bu gazların konsantrasyonları ham biyogaz ve biyometan ürün gazında sırasıyla %0.4±0.30 ve %2.8±0.6 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, O₂ ve N₂ gazlarının su tarafından absorplanmadığını göstermektedir, çünkü bu gazlarının çözünürlüğü çok küçüktür. Gantina ve ark. ayrıca O₂ ve N₂ gazlarının konsantrasyonlarının su temizleme ile değişmediğini bildirmiştir (Gantina vd, 2020). O₂ ve N₂ gazları suda çözünür. Bununla birlikte, saflaştırılmış

biyometan gazındaki varlıkları beklenmiyordu. Bu gazların biyometanda bulunmalarının nedeni, kontrol edilemeyen hava penetrasyonu ile ilişkili olabilir. Ek olarak, bu gazlar doymuş halde bile suda çözünebilirdi, bu da saflaştırılmış biyometanda O_2 ve N_2 gazlarının kontrol edilemez difüzyonuna neden oldu.

Rasi ve ark. tarafından kurutma ünitelerinin metan, karbondioksit, azot, oksijen veya hidrojen sülfid konsantrasyonları üzerinde minimum etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, kurutma üniteleri olsun veya olmasın, gaz bileşenlerinin konsantrasyonlarının farklı olduğu bulunmuştur. Kurutma ünitesi olmayan deneylerde, işlenmiş gazda oksijen tespit edilirken, ham biyogazda oksijen tespit edilmemiştir (Rasi vd 2014).

Su çıkışından çıkan atık suyun pH'ı, geleneksel bir pH metre ile ölçülmüştür. Suyun pH'ının düştüğü ölçülmüş, bu da CO_2 'nin su ile reaksiyonundan H^+ iyonlarının salınımına atfedilmiştir. Ek olarak, H^+ iyonları, H_2S 'nin su ile reaksiyonu nedeniyle de serbest bırakılır. Stokiyometrik analiz, H^+ iyonlarının 0.35 mol CO_2 ve 0.02 mol'den salındığını ortaya koymuştur. H_2S 'nin pH'ının suyun pH'ının 7.4'ten 5.4'e düşmesine neden oldu. pH, biyometan gazının arıtma verimlilikleri üzerinde çok az etkiye sahip olmasına rağmen, absorpsiyon suyunun pH'ı, CO_2 'nin suda çözünmesi nedeniyle azalmıştır. Roslan, arıtma işlemleri sırasında giriş ve atık suyun pH değerlerini araştırdı. pH değerlerinde 8.00'den 5.30-5.01'e 1 ile 3 arasındaki Q_L/Q_G oranlarına karşılık gelen bir düşüş olduğunu bildirdi. Q_L/Q_G oranları ile CO_2 gazının uzaklaştırılması arasında teorik bir ilişki olduğu doğrulanmıştır (Roslan, 2019). Bu çalışmanın önemli bir sonucu, atık suyun düşük pH'ıydı. CO_2 ve H_2S 'nin suda çözünmesi sonucunda sırasıyla HCO_3^- ve H^+ oluşur. Geri dönüşümlü reaksiyon belirli sayıda asidik iyon tutabiliyorsa, asidik su tarım arazilerinin sulanmasında kullanılabilir. Genel olarak Türkiye'nin tarım arazilerinin pH değeri 8.0'ın üzerindedir. Bu, atık suyun Türkiye'deki toprakların ekilebilirliğini artırmak için daha fazla kullanılabileceği anlamına gelir.

Türkiye'de yüksek pH'lı arazilerin ekilebilirliğini arttırmak için kullanılabilecek arıtma işlemlerinden sonra atık suyun pH'ının düşürüldüğü gözlenmiştir. Bir tarafta, önerilen dolgu maddeleri ham biyogazın arıtma kapasitesini arttırırken, diğer taraftan atık su tarım alanında yeniden kullanılabilirlik marjlarına sahiptir.

KAYNAKLAR

- Abanades, S., Abbaspour, H., Ahmadi, A., Das, B., Ehyaei, M. A., Esmailion, F., Bani-Hani, E.H. 2021. A critical review of biogas production and usage with legislations framework across the globe. **International Journal of Environmental Science and Technology**, **19**, 3377-3400.
- Abdullahi, M. E., Hassan, M. A. A., Noor, Z. Z., Ibrahim, R. K. R. 2014. Application of a packed column air stripper in the removal of volatile organic compounds from wastewater. **Reviews in Chemical Engineering**, **30**(5), 431-451.
- Ajibola, B.K., 2010. Optimization of flooding in an absorption desorption unit. Thesis Central Ostrobothnia University of applied sciences. Degree Programme in Chemical Engineering September.
- Akbulut, A. 2012. Techno-economic analysis of electricity and heat generation from farm-scale biogas plant: Çiçekdağı case study. **Energy**, **44**(1), 381-390.
- Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., Kougias, P. G. 2018. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology advances**, **36**(2), 452-466.
- Anon, 1997a. Energy From Biomass. Anaerobic Digestion for Biogas, Volume: 4, <http://www.dti.gov.uk/files/file14938.pdf>, (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- Anon, 1999a. Petersson, A., Wellinger, A. 2009. Biogas upgrading technologies–developments and innovations. **IEA bioenergy**, **20**, 1-19.
- Anon, 1999b, Biogas Digest, Biogas Basics, Information and Advisory Service on Appropriate Technology. Volume: I.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in energy and combustion science**, **34**(6), 755-781.
- Arnott, M., 1985. The Biogas/Biofertilizer Business Handbook, Peace Corps, Information Collection and Exchange, Reprint R-48.

- Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., Lyczko, N. 2017. A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. **Waste and Biomass Valorization**, **8**(2), 267-283.
- Bacciocchi, R., Carnevale, E., Costa, G., Lombardi, L., Olivieri, T., Paradisi, A., Zanchi, L. and Zingaretti, D., 2013. Pilot scale investigation of an innovative Process for biogas upgrading with CO₂ capture and storage. **Energy Procedia**, **37**, 6026-6034. Doi:10.1016/j.egypro.2013.06.531.
- Bedell, S.A., Hammond, C.A., Kirby, L.H. and Oostwouder, S.P., 1996. H₂S abatement in geothermal power plants. Geothermal Resources Council. 1996 Annual Meeting, Portland Oregon, September 29-October 2.
- Beşergil, B. 2021. Kütle Transferi; Gaz Absorpsiyonu (Gas Absorption). (Web sayfası: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_960.html) (Erişim tarihi: Kasım 2021).
- Biofix-06 Biyomedia. <http://filtrenozul.com/urun/biofix-06-mbbr-biomedial/> (Erişim tarihi: Kasım 2021).
- Biyogaz Kılavuzu: Üretimden Kullanıma, 2010. Türk-Alman Biyogaz Projesi, Yenilenebilir Hammaddeler İhtisas Ajansı, 5. Baskı, Gülzow. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/biyogaz%20kilavuzu%20pdf.pdf> (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- Boyd, R., 2000. Internalising Environmental Benefits of Anaerobic Digestion of Pig Slurry in Norfolk. University of East Anglia, 2000.
- Budzianowski, W.M., Wylock, C.E., Marciniak, P.A., 2017. Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression: Comparative analysis of various plant configurations. **Energy Conversion and Management**, **141**, 2-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.018>
- Capra, F., Fettareppa, F., Magli, F., Gatti, M., Martelli, E., 2018. Biogas upgrading by amine scrubbing: solvent comparison between MDEA and MDEA/MEA blend. **Energy Procedia**, **148**, 970-977. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.08.065>.
- Chen, K.Y., Morris, J.C. 1972. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen. **Environmental science & technology**, **6**(6), 529-537.

- Cooper, C. M., Christl, R. J., Peery, L. C. 1941. Packed tower performance at high liquor rates. **Trans. Am. Inst. Chem. Engrs**, **37**, 979-996.
- Cozma, P., Ghinea, C., Mămăligă, I., Wukovits, W., Friedl, A., Gavrilescu, M. 2013. Environmental impact assessment of high pressure water scrubbing biogas upgrading technology. **CLEAN–Soil, Air, Water**, **41**(9), 917-927. DOI: <https://doi.org/10.1002/clen.201200303>
- Cristy Catalistics, Metal Pall Rings. <https://www.christycatalytics.com/metal-pall-rings>. (Erişim tarihi: Kasım 2021).
- Cuimei, B., Wei, G., Chao, T., Jun, L., & Xiaohua, L. (2018). Dynamic control design and simulation of biogas pressurized water scrubbing process. **IFAC-PapersOnLine**, **51**(18), 560-565. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.09.365>
- Day, R. A., 1988. How to Write and Publish a Scientific Paper. 3rd ed. Phoenix, AZ: The Oryx Press.
- Edelmann, W. 2002. Products, impacts and economy of anaerobic digestion of OFMSW. *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. London: IWA Publishing, 265-301.
- Eyidoğan, M., 2008. Biyogazın Saflaştırılması ve Motor Yakıtı Olarak Kullanılması. **Mühendis ve Makine**, **49**, 584-596.
- Fischer, U. 1988. Sulfur in biotechnology. *Biotechnology*, **6**, 463-496.
- Fouhy, K., Shelley, S. 1997. Biogas cleans up its act. **Chemical Engineering**, **104**(5), 55-59.
- Foust, A.S., 1960. Principles of Unit Operations (1960-12-01). Hardcover, January 1, 1966, John Wiley & Sons.
- Geng, H., Chen, Q., Zhao, G. 2015. The experiment study of biogas atomization upgrading with water scrubbing at atmospheric pressure. In *2015 International Conference on Industrial Technology and Management Science* (pp. 293-298). Atlantis Press.

- Goswami, R., Chattopadhyay, P., Shome, A., Banerjee, S. N., Chakraborty, A. K., Mathew, A. K., Chaudhury, S. 2016. An overview of physico-chemical mechanisms of biogas production by microbial communities: a step towards sustainable waste management. **3 Biotech**, **6**(1), 1-12.
- Hagen, M., Polman, E., Myken, A., Jensen, J., Jönsson, O., Dahl, A., 2001, Adding Gas from Biomass to the Gas Grid, Contract No:XVII/4.1030/Z/99-412, Final Report, <http://uk.dgc.dk/pdf/altener.pdf> (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- Hebei Sinta. <http://sintafrp.cn>. (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- IPCC. (2001a) Climate Change 2001a: The Scientific Basic - Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC 2001). Houghton, JT., et al., eds., Cambridge University Press, Cambridge.
- İlkılıç, C., Deviren, H., 2011. Biyogazın Oluşumu ve Biyogazı Saflaştırma Yöntemleri. *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, 16-18 May 2011, Elazığ, Türkiye.
- Jadid, K.M., 2011. Chemical alteration of oil well cement with basalt additive during carbon storage application, A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, in Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Master of Science in Petroleum and Natural Gas Engineering, December 2011
- Jenangi, L., 1981, Producing Methane Gas From Effluent, Adelaide University Diploma in Agricultural Production, <http://www.ees.adelaide.edu.au/pharris/biogas/project.pdf> (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- Kajolinna, T., Aakko-Saksa, P., Roine, J., Kåll, L. 2015. Efficiency testing of three biogas siloxane removal systems in the presence of D5, D6, limonene and toluene. **Fuel Processing Technology**, **139**, 242-247.
- Kapdi, S.S., Vijay, V.K., Rajesh, S.K., Prasad, R., 2005. Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus in Indian Context. **Renewable Energy**, **30**, 1195–1202.

- Kapoor, R., Subbarao, P.M.V., Vijay, V.K., Shah, G., Sahota, S., Singh D., Verma, M., 2017. Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system. **Applied Energy**, **208**, 1379-1388.
- Kayhanian, M., Hills, D.J. 1988. Membrane purification of anaerobic digester gas. **Biological wastes**, **23**(1), 1-15.
- Kayseri Şeker Atıksu Arıtma Tesisi Proje Onay Başvuru Formu, 2006.
- Kismurtono, M., 2011. Upgrade Biogas Purification in Packed Column with Chemical Absorption of CO₂ for Energy Alternative of Small Industry (UKM-Tahu). **International Journal of Engineering&Technology IJET-IJENS**, **11**(1), 59-61.
- Kohl, A.L., Nielsen, R., 1997. Gas Purification, 5th ed., Houston.
- Kohl, A.L., Riesenfeld, F.C., 1979. Gas Purification, 3rd ed., Houston.
- Kougias, P.G., Angelidaki, I., 2018. Biogas and its opportunities-A review. **Frontiers Environmental Science Engineering**, **12** (3), 14-27.
- Krich, K., Augenstein, D., Batmale, J.P., Benemann, J., Rutledge, B., Salour, D., 2005, Biomethane from Dairy Waste: A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California. http://www.calstart.org/info/publications/Biomethane_from_Dairy_Waste_Full_Report.pdf
- Krohne Flowmeter. [https://www.instrumart.com/assets/krohne-DK46-800_data sheet.pdf](https://www.instrumart.com/assets/krohne-DK46-800_data_sheet.pdf). (Erişim Tarihi: 07.12.2021)
- Li, K., Teo, W. K. 1993. Use of an internally staged permeator in the enrichment of methane from biogas. **Journal of membrane science**, **78**(1-2), 181-190.
- Lie, J.A., 2005. Synthesis, performance and regeneration of carbon membranes for biogas upgrading. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology (NTNU).
- Lin, C., Chen, B., 2010. Carbon dioxide absorption in a cross-flow rotating packed bed. **Chemical Engineering Research and Design**, **89**, 1722-1729.
- Lothar, G., 2006. Method and Device for Separating Methane and Carbon dioxide from Biogas, Canada Patent CA2663832.

- Mahmood, A., 2004. CO₂ Capture and Bioconversion to Biogas in an Anaerobic System using UASB Biyogazin Oluşumu ve Biyogazi Saflaştırma Yöntemleri 155 Reactor, Department of Building, Civil Environmental Engineering, Degree of Master of Applied Science at Concordia University, Canada.
- Maile, O.I., Tesfagiorgis, H., Muzenda, E., 2017. The Potency of Monoethanolamine in Biogas Purification and Upgrading. **South African Journal of Chemical Engineering**, **24**, 122-127.
- Mamun M.R.A., Tortii, S., 2017. Enhancement of Methane Concentration by Removing Contaminants from Biogas Mixtures Using Combined Method of Absorption and Adsorption. **International Journal of Chemical Engineering**, **2017**, 1-9.
- Margareta, P., Owe, J., Arthur, W., 2006. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. IEA Bioenergy, December.
- McCabe W.L., Smith J.C., 1976. Unit operations of chemical engineering, 3rd edition, McGraw-Hill, New York.
- Metal wire gauze structured packing. <https://www.structuredpacking.org/structured-packing/metal-wire-gauze-structured-packing.html> (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- Mitzlaff, K.V., 1988. Engines for Biogas, A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien, GATE, A Division of the Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH.
- MRU User Manuel. <https://mru.eu>bedienungsanleitungen-en>, (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- Muche, H., Zimmermann, H., 1985. The Purification Of Biogas, Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien-GATE, Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, Eschborn.
- Munoz, F., López, R., 2000. Anaerobic Digestion System Installation of Cattle Manure in Two Farms in Puebla, Mexico.
- Nalbant, M. 1984. Biyogaz ve Kullanımı, 2. *Uluslararası Tarımsal Mekanizasyon ve Enerji Sempozyumu*, Ankara, 4-12.

- Neveux, T., Moullec, Y.L., Corriou J.P. and Favre, E., 2013. Modelling CO₂ capture in amine solvents: prediction of performance and insights on limiting phenomena. **Industrial&Engineering Chemistry Research**. **52** (11), 4266-4279. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie302768s>
- O'keefe, D.M., Brigmon, R.L., Chynoweth, D.P., 2000. Influence of Methane Enrichment by Aeration of Recirculated Supernatant on Microbial Activities During Anaerobic Digestion. **Bioresource Technology**, **71**, 217-224.
- Paolini, V., Tratzi, P., Torre, M., Tomassetti, L., Segreto M., Petracchini, F., 2021. Water scrubbing for biogas upgrading: development and innovations. **Emerging Technologies and Biological systems for Biogas Upgrading**, **3**, 57-71. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822808-1.00001-5>.
- Parashar, V., Sharma, S., More, A., 2017. Study of Biogas Purification and Storage Techniques-A Review. **International Journal of Engineering Science Invention Research&Development**, **4**(1), 50-53.
- Perry, R.H., Chilton, C.H., 1984. Chemicals Engineers Handbook (Sixth edition), McGraw-Hill Book Company, New York.
- Persson, M., Jönsson, O., Wellinger, A. 2006. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. **IEA Bioenergy task**, **37**, 1-34.
- Physical Properties of Carbon Dioxide. Carbon dioxide is a colourless odourless gas, is soluble in water, in ethanol and in acetone, has melting point of -55.6 oC, has boiling point of -78.5oC and has density 1.977g/ml. The Distillers Company (Carbon Dioxide) Limited.
- Pingxiang. <http://www.chemxing.com>. (Erişim Tarihi: Kasım 2021).
- Pirtle, L.L., Allen, M.C., Hammond, C.A., Anderson, K.D., 1994. Sulferox design criteria with special conciderations for offshore applications, GAS/SPEC Technical Service and Development.
- Qian, L., Yan Gao, An, Y. 2020. Sulfur Homeostasis in Plants. **Int J Mol Sci. Dec**, **21**(23): 8926. DOI: 10.3390/ijms21238926

- Qiang, G., Guisheng, Q., and Youzhi, L., 2018. Study on the selective absorption of hydrogen sulfide from coal gas with high gravity technology. **Chemical Engineering Transactions**, **69**, 187-92.
- Qiang, H., Lang, D. L., Li, Y. Y. 2012. High-solid mesophilic methane fermentation of food waste with an emphasis on Iron, Cobalt, and Nickel requirements. **Bioresource technology**, **103**(1), 21-27.
- Rasi, S., Läntelä, J., Rintala, J. 2014. Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process. **Fuel**, **115**, 539-543.
- Rautenbach, R., Welsch, K., 1994. Treatment of landfill gas by gas permeation-plot Plant results and comparison to alternatives. **Journal Membr. Sci.**, **87**, 107-118.
- Report of the Conference of the Parties on Its Third Session. Held At Kyoto From 1 To 11 December 1997. <https://unfccc.int/resource/docs/cop3/07a01.pdf#page=28>
- Roslan, S., 2019. Innovative Water Scrubber Packed with Sponge Carriers for Biogas Purification. PhD thesis, Doctor of Engineering in Civil and Environmental Engineering, Hiroshima University, Japan.
- Rotunno, P., Lanzini, A., Leone, P., 2017. Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel. **Renewable Energy**, **102**, 417-32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.10.062>
- Röhr, M., Wimmerstedt, R.A, 1990. Comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading. **Desalination**, **77**, 331-345.
- Ryckebosh, E., Drouillon, M., Vervaeran, H., 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, **35** (5), 1633-1645.
- Saidi, M., 2017. Mathematical modelling of CO₂ absorption into reactive DEAB solution in packed columns using surface-renewal penetration theory. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, **80**, 301-313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.012>
- Sarker, S., Lamb, J.J., Hjelme, D.R., Lien, K.M., 2018. Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques. **Fuel**, **226**, 686-697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.021>

- Scarlet, N., Dallemand, J.F., Fahl, F., 2018. Biogas: Development and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, **129**, 457-472.
- Schmid, C., Horschig, T. Pfeiffer, A. Szarka, N. ve Thrän, D., 2019. Biogas Upgrading: A Review of National Biomethane Strategies and Support Policies in Selected Countries. **Energies**, **12**, 3803. DOI: 10.3390/en12193803
- Srichat, A., Suntivarakorn, R., Kamwilaisak, K., 2017. A development of biogas purification system using calcium hydroxide and amine solution. **Energy Procedia**, **138**, 441-445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.196>.
- Stern, S.A., Krishnakumar, B., Charati, S.G., Amato, W.S., Friedman, A.A., Fuess, D.J., 1998. Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant. **J.Membr. Sci.**, **151**(1), 63-74.
- Strevett, K.A., Vieth, R.F., Grass, D., 1995, Chemo-Autotrophic Biogas Purification for Methane Enrichment: Mechanism and Kinetics. **The Chemical Engineering Journal**, **58**, 71-79.
- Stuckey, D.C., 1981. Gelişmekte Olan Ülkelerde Isı ve Katkı Maddelerinin Anaerobik Sindirime Etkisi. *Uluslararası Biyogaz Semineri*, 23-26 Kasım, Ankara, ss. 16-40.
- Tan, L. S., Shariff, A. M., Lau, K. K., & Bustam, M. A. (2015). Impact of high pressure on high concentration carbon dioxide capture from natural gas by monoethanolamine/N-methyl-2-pyrrolidone solvent in absorption packed column. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, **34**, 25-30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.12.020>
- Tan, L. S., Shariff, A. M., Lau, K. K., Bustam, M. A. 2012. Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **18**(6), 1874-1883.
- Tantikhajorngosol, P., Laosiripojana, N., Jiratananon, R., Assabumrungrat, 2019. Physical Absorption of CO₂ and H₂S from Synthetic Biogas at Elevated Pressures Using Hollow Fiber Membrane Contactors: The Effect of Henry's Constant and Gas Diffusivities. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, **128**, 1136-1148.

- Ter Maat, H., Hogendoorn, J. A., Versteeg, G. F. 2005. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. **Separation and Purification Technology**, **43**(3), 183-197.
- The Engineering Toolbox, Carbon Dioxide, Thermophysical Properties. https://www.engineeringtoolbox.com/CO2-carbon-dioxide-properties-d_2017.html, (Erişim Tarihi: 07.12.2021).
- Thiels, M., Wong, D.S.H., Yu, C.H., Kang, J.L., Jang, S.S., Tan, C.S., 2016. Modelling and Design of Carbon Dioxide Absorption in Rotating Packed Bed and Packed Column. **IFAC PapersOnLine**, **49** (7), 895-900.
- Tippayawong, N., Thanompongchart, P., 2010. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, **35**, 4531-4535. DOI: 10.1016/j.energy.2010.04.014.
- TKN Filtre. <http://filtrenozul.com/urun/biofix-06-mbbr-biomedial/>. (Erişim tarihi: Kasım 2021).
- Topham, S., Bazzanella, A., Schiebahn, S., Luhr, S., Zhao, L., Otto, A., & Stolten, D. (2000). Carbon dioxide. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 1-43. DOI:10.1002/14356007.a05_165.pub2
- Treybal, R.E., 1981. Mass Transfer Operations. Singapore: McGraw-Hill Book Company.
- Truong, L.V., Abatzoglou, N.A. 2005. H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. **Biomass and Bioenergy**, **29**, 142-151.
- Türk şeker Sektör Raporu, 2020. https://www.turkseker.gov.tr/data/dokumanlar/2020_Sektor_Raporu.pdf, (Erişim Tarihi: Aralık 2021)
- Türker, M. 2000. Hidrojen sülfür içeren gazların arıtılması: 1-fizikokimyasal yöntemler. **Su Kirliliği ve Kontrolü Dergisi**, **10**(1), 15-26.

- Türkeş, M. 2003. Sera gazı salımlarının azaltılması için sürdürülebilir teknolojik ve davranışsal seçenekler (Sustainable technological and behavioral options for reducing of greenhouse gas emissions). V. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi: Çevre Bilim ve Teknoloji: Küreselleşmenin Yansımaları, Bildiriler Kitabı*, 267-285, Ankara.
- Urban, W., Girod, K., Lohmann, H., 2009. Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007–2008.
- Vijayalekshmy, M.V., 1985. Biogas Technology-an Information Package, Tata Energy Research Institute, Bombay.
- Walozi, R. Nabuuma B. and Sebiti, A., 2016. Application of Low Pressure Water Scrubbing Technique for Increasing Methane Content in Biogas. **Universal Journal of Agricultural Research**, 4(2), 60-65.
- Walsh, J.L., Ross, C.C., Smith, M.S., Harper, S.R., 1989. Utilization of Biogas. **Biomass**, 20, 277-290. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(89\)90067-X](https://doi.org/10.1016/0144-4565(89)90067-X)
- Wilson, M. H., Mohler, D. T., Groppo, J. G., Grubbs, T., Kesner, S., Frazar, E. M., Crocker, M. (2016). Capture and recycle of industrial CO₂ emissions using microalgae. **Applied Petrochemical Research**, 6(3), 279-293. DOI 10.1007/s13203-016-0162-1.
- Zhao, X., Smith, K. H., Simioni, M.A., Tao, W., Kentish, S.E., Fei, W. Stevens, G.W., 2011. Comparision of Several Packings for CO₂ Chemical Absorption in a Packed Column, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 5, 1163-1169.

EKLER



ICAFEE-tam
makale-son.docx



Investigating the
effect of innovative pa



Biogas Purification by
Pressurized Water Ab.



Manuscript.docx

Hülya HERDEM

İmza

(Öğrenci)

Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

İmza

(Danışman)

