

**HAYVANSAL ATIKLARDAN ÜRETİLEN
BİYOĞAZIN ALTERNATİF MALZEMELER İLE
SAFLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ**

**2016
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ**

Nuri TUNÇ

**HAYVANSAL ATIKLARDAN ÜRETİLEN BİYOGAZIN ALTERNATİF
MALZEMELER İLE SAFLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ**

Nuri TUNÇ

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Aralık 2016

Nuri TUNÇ tarafından hazırlanan "HAYVANSAL ATIKLARDAN ÜRETİLEN BİYOGAZIN ALTERNATİF MALZEMELER İLE SAFLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylım.

Doç. Dr. Emrah DENİZ

Tez Danışmanı, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Makina Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir. 30/12/2016

Unvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan: Doç. Dr. Mustafa AKTAŞ (GÜ)

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÖZALP (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Emrah DENİZ (KBÜ)

İmzası



...../...../201

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü





“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Nuri TUNÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HAYVANSAL ATIKLARDAN ÜRETİLEN BİYOGAZIN ALTERNATİF MALZEMELER İLE SAFLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ

Nuri TUNÇ

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Emrah DENİZ
Aralık 2016, 73 sayfa**

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyogaz, gelişen ve yenilenen enerji piyasasında hem üretim hem de enerji potansiyeli ile önemli bir yere sahiptir. Biyogaz, biyokütlenin biyokimyasal bozulmasından üretilen ve kullanılmadan önce içeriğindeki kirletici gazların uzaklaştırılması gereken oksijen yoğunluğunda bir yakıt türüdür. Biyogazın saflaştırılması ve enerji potansiyelinden mümkün olan en üst seviyede yararlanılabilmesi amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmakta ve yeni alternatif yöntemler geliştirilmektedir.

Yapılan çalışmada, Karabük Üniversitesi bünyesinde kurulan Biyogaz Araştırma Tesisinde, %40'ı büyükbaş hayvan gübresi, %8'i tavuk gübresi, %17'si peyniraltı suyu ve %35'i su olan hammadde karışımından kofermantasyon yöntemi ile biyogaz üretilmiş ve 24 m³ hacime sahip olan bir depoda biriktirilmiştir. Biyogaz içeriğinde bulunan kirletici gazları saflaştırmak amacıyla üç farklı malzeme (6-10 mm çüruf, 4-

9 mm ponza taşı ve 4-18 mm ponza taşı ile yüksek fırın curufu karışımı) hazırlanmış ve deneysel inceleme için yapılan saflaştırma kulesine ayrı ayrı konularak, 0,5- 1,0- 1,5 bar basınçta ve 3-6-9 L/dak. debi için sabit basınçta mazlemelerin H₂S saflaştırma ve CH₄ zenginleştirme oranları incelenmiştir. Biyogazın içeriğinde bulunan gazların saflaştırma öncesi ve sonrası özellikleri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, Yapay Sinir Ağları (YSA) modeli kullanılarak değerlendirilmiş ve kullanılan malzemelerin deney yapılamayan şartlar için gösterecekleri performanslar tespit edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda, biyogazın 6-10 mm cüruf malzemeli saflaştırma kulesine giriş öncesi ölçülen 198 ppm H₂S değeri, %76,8 oranında saflaşarak 46 ppm seviyesine önemli bir CH₄ kaybı olmaksızın düştüğü durum, en ideal saflaştırma değeri olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, CO₂ oranında ise %14,4'lük bir azalma meydana gelmiştir. Cüruf malzemesi ile saflaştırmada, sabit basınçta debi değerine bağlı olarak H₂S (ppm) saflaştırma oranının değiştiği tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Biyogaz, biyogaz üretimi, CH₄ konsantrasyonu, H₂S saflaştırma.

Bilim Kodu : 914.1.233

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

STUDY OF PURIFICATION BY ALTERNATIVE MATERIALS OF BIOGAS PRODUCED FROM ANIMAL WASTES

Nuri TUNÇ

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Emrah DENİZ

December 2016, 73 pages

Biogas, as a renewable energy source, has an important place in developing and renewable energy market by its production and energy potential. Biogas is a type of fuel that is produced from the biochemical degradation of biomass. It has a density identical to oxygen, and it is necessary to remove the contaminant gases before the biogas can be used. Various methods are being used to purify the biogas and utilize the energy potential at the highest possible level, and new alternative methods are being developed.

In this study, biogas was produced in the Biogas Research Facility located in the Karabük University by co-fermentation method using a mixture of %40 raw animal feed, %8 poultry manure, %35 water and %17 whey. The produced biogas is stored in a 24 m³ tank. Three different materials (6- 10 mm slag, 4- 9 mm ponza stone and 4- 18 mm ponza stone mixed with blast furnace slag) were prepared in order to

purify the pollutant gases in the biogas content and added separately to the purification tower for the experimental investigation. H₂S purification and methane enrichment ratio values are investigated at 0,5- 1,0-1,5 bar pressure and constant pressures of flow rates of 3- 6- 9 L/min. The characteristics of the gases in the biogas have been determined before and after the purification. Obtained data was evaluated using Artificial Neural Networks (ANN) model, and the performance values of the materials for the conditions that couldn't be tested were determined.

As a result of the experiments, 198 ppm H₂S value of biogas which was measured before entering the purification tower has been reduced to 46 ppm without an important CH₄ loss with a rate of 76.8%, and it has been determined as optimum value. Moreover, there was a 14.4% reduction in CO₂. In purification with slag material, it was found that under a constant pressure the H₂S ppm values decreased as the flow rate increased.

Key Word : Biogas, biogas production, CH₄ concentration, H₂S, biogas purification.

Science Code : 914.1.233

TEŞEKKÜR

Bu tezin ortaya çıkmasındaki muntazam katkı ve yönlendirmelerinden dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emrah DENİZ'e; tezim boyunca sürekli yanımda olan bilgi ve tecrübeleri ile destek veren, Sayın Öğr. Gör. Dr. Mustafa KARAGÖZ, Öğr. Gör. Yusuf KURTGÖZ, Sayın Öğr. Gör. Burak ÇİFTÇİ'ye; Karabük Meteoroloji Müdürü Sayın Ahmet AKILLIER ve tüm mesai arkadaşlarıma; bana her zaman ve her konuda destek verip cesaretlendiren kuzenlerim Birol TUNÇ, Serap AYDEMİR ve yakın arkadaşım Turan ÖZGÜN'e sağladıkları destekten dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, bugünlere gelmemde maddi ve manevi emekleri olan annem Naciye TUNÇ ve babam Mehmet Ali TUNÇ'a; her zaman yanımda olup bana güç veren kardeşlerim Ayşe ve Tuncay TUNÇ ile Mehmet Akif ve değerli eşi Gizem TUNÇ'a; çalışmalarım boyunca bir an olsun desteğini esirgemeyen hayat arkadaşım Sultan TUNÇ ve biricik oğlum Furkan TUNÇ'a sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
BÖLÜM 3	9
BİYOGAZ.....	9
3.1. BİYOGAZIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	9
3.2. BİYOGAZ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ	12
3.2.1. Su Ve Polietilen Glikol Fırçalama.....	13
3.2.2. Kimyasal Emilim.....	14
3.2.3. Basınç Salınımı Adsorpsiyonu	15
3.2.4. Membran İle Ayrıştırma	16
3.2.5. Biyolojik Filtre	17
3.2.6. Kriyojenik Ayırma.....	18
3.2.7. Fiziksel Emilim.....	19
3.2.8. Hidrat Oluşumu İle Saflaştırma	19
3.2.9. Yerinde (In-situ) CH ₄ Zenginleştirme	20

	<u>Sayfa</u>
3.3. HİDROJEN SÜLFÜR ÖZELLİKLERİ	20
3.4. HİDROJEN SÜLFÜRÜN ETKİLERİ VE ZARARLARI	21
3.5. BİYOGAZDAN H ₂ S UZAKLAŞTIRMA	21
3.5.1. Biyolojik Filtreler	22
3.5.2. Besleme Materyeline Demir Klorür Katılması.....	22
3.5.3. Demir Oksit İle Saflaştırma	23
3.5.3.1. Demir Oksit Odun Yongaları Kullanımı.....	24
3.5.3.2. Demir Oksit Peletleri Kullanımı	24
3.5.4. Emprenye Edilmiş Aktif Karbon Kullanımı.....	24
3.5.5. Sodyum Hidroksit Yıkama	25
3.5.6. Seleksol Fırçalama.....	25
BÖLÜM 4	26
MATERYAL VE METOT	26
4.1. BİYOGAZ ÜRETİMİ	26
4.2. BİYOGAZIN SAFLAŞTIRILMASI.....	28
4.2.1. Granüle Cüruf Ve Yüksek Fırın Cürufu	29
4.2.2. Ponza Taşı.....	33
4.3. SAFLAŞTIRMA SİSTEMLERİ	35
4.3.1. Sabit Basınçta Saflaştırma	35
4.3.2. Farklı Basınçlar İçin Saflaştırma	37
4.4. DENEY SİSTEMİNDE KULLANILAN ELEMANLAR.....	38
4.4.1. Biyogaz Analizörü	39
4.4.2. Biyogaz Sayacı	39
4.4.3. Gaz Akış Ölçer	40
4.4.4. Fan	40
4.4.5. Kompresör	41
4.4.6. SCADA Ve Otomasyon Sistemi.....	41
4.5. YAPAY SİNİR AĞI.....	43
BÖLÜM 5	46
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	46

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 6	55
DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR	57
EK AÇIKLAMALAR A. BİYOGAZ ANALİZÖRÜNÜN KALİBRASYON SERTİFİKASI.....	66
EK AÇIKLAMALAR B. GAZ AKIŞ ÖLÇERİN TEKNİK ÖZELLİKLERİ.....	69
EK AÇIKLAMALAR C. KOMPRESÖRÜN TEKNİK ÖZELLİKLERİ	71
ÖZGEÇMİŞ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Su ve polietilen glikol fırçalama teknolojisinin akış şeması.....	14
Şekil 3.2. Kimyasal emilim işleminin akış şeması.....	15
Şekil 3.3. Basınç salıncaklı adsorpsiyon işleminin akış şeması.....	15
Şekil 3.4. Membran ile biyogaz arıtma işleminin akış şeması.....	17
Şekil 3.5. Biyolojik H ₂ S uzaklaştırma sistemi akış şeması.....	18
Şekil 3.6. Kriyojenik ayırma işlemi akış şeması.....	19
Şekil 4.1. Biyogaz üretim sistemi şeması.....	27
Şekil 4.2. SEM cihazı.....	29
Şekil 4.3. Deneyde kullanılan yüksek fırın cürufu.....	30
Şekil 4.4. Yüksek fırın cürufunun SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.5. Granüle cürufun hazırlanması.....	31
Şekil 4.6. Deneyde kullanılan granüle cüruf.....	32
Şekil 4.7. Granüle cürufun SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.8. Ponza taşı sınıflandırma ve kurutma.....	34
Şekil 4.9. Deneylerde kullanılan ponza taşı.....	35
Şekil 4.10. Ponza taşının SEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.11. Saflaştırma kulesi.....	36
Şekil 4.12. Sabit basınç için H ₂ S giderim sistemi.....	37
Şekil 4.13. Farklı basınçlar için H ₂ S giderim sistemi.....	38
Şekil 4.14. GA 5000 Biyogaz analizörü.....	39
Şekil 4.15. Gaz sayacı.....	40
Şekil 4.16. Gaz akış ölçer.....	40
Şekil 4.17. Blower fan.....	41
Şekil 4.18. Kompresör.....	41
Şekil 4.19. SCADA yazılımının kullanıcı ara yüzü.....	43
Şekil 4.20. Önerilen ÇKA modeli.....	44
Şekil 5.1. Biyogaz üretim miktarının zamana göre değişimi.....	46
Şekil 5.2. Biyogaz içeriğindeki % CH ₄ miktarının zamana göre değişimi.....	47

Şekil 5.3. Farklı malzemelerin % H ₂ S miktarının artan debilere göre değişimi.....	49
Şekil 5.4. % H ₂ S miktarının farklı basınçlara göre değişimi.	51
Şekil 5.5. H ₂ S çıktısı için deney ve YSA veri karşılaştırma grafiği.	53
Şekil 5.6. Test verileri için H ₂ S deney ve YSA çıktı karşılaştırma grafiği.....	53
Şekil 5.7. Granüle cüruf malzemesi debi deney ve YSA çıktı sonuçları.	54
Şekil 5.8. Granüle cüruf malzemesi basınç deney çıktı ve YSA çıktı sonuçları.....	54



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Biyogaz ve diğer gazların karakteristik özellikleri.	10
Çizelge 3.2. Farklı ülkelerin biyogaz kalite talepleri.	10
Çizelge 3.3. 1 m ³ biyogaza eşdeğer yakıt miktarları.	10
Çizelge 3.4. Biyogazın çevresel fayda analizi.	11
Çizelge 3.5. Biyogaz saflaştırma yöntemleri.	12
Çizelge 4.1. Karabük D. Ç. Fabrikasında üretilen YFC element içeriği.	30
Çizelge 4.2. Karabük D. Ç. Fabrikasında üretilen granüle cürufun element içeriği. .	32
Çizelge 4.3. Ponza taşının element içeriği.	34
Çizelge 4.4. Deneyleerde kullanılan cihazların teknik özellikleri.	39
Çizelge 4.5. Kullanılan ağ hakkındaki bilgiler.	45
Çizelge 5.1. Granüle cüruf malzemesi için farklı debi sonuçları.	47
Çizelge 5.2. Ponza taşı malzemesi için farklı debi sonuçları.	48
Çizelge 5.3. Karışımından oluşan malzeme için farklı debi sonuçları.	48
Çizelge 5.4. Granüle cüruf malzemesi için farklı basınç sonuçları.	49
Çizelge 5.5. Ponza taşı malzemesi için farklı basınç sonuçları.	50
Çizelge 5.6. Karışımından oluşan malzeme için farklı basınç sonuçları.	50
Çizelge 5.7. Gizli katmandaki nöron sayısına yönelik duyarlılık testi sonuçları.	51
Çizelge 5.8. Elde edilen sonuçlar.	52
Çizelge 5.9. Test veri seti için performans gösterge değerleri.	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Ca(OH)₂ : Kalsiyum Hidroksit

CH₄ : Metan

CO : Karbonmonoksit

CO₂ : Karbondioksit

CO₂ : Karbondioksit

Fe : Demir

FeS : Demir Sülfür

H₂ : Hidrojen

H₂O : Su

H₂S : Hidrojen Sülfür

KI : Potasyum İyodür

MgO : Magnezyum Oksit

N₂ : Nitrojen

NaOH : Sodyum Hidroksit

NH₃ : Amonyak

O₂ : Oksijen

S : Kükürt

SO₂ : Sülfür Dioksit

Ti : Titanyum

TiO₂ : Titanyum Dioksit

KISALTMALAR

ANN	: Artificial Neural Network (Yapay Sinir Ağı)
CI	: Compression Ignition (Sıkıştırma İle Ateřlemeli Motor)
CPU	: Central Process Unit (Merkezi İşlem Birimi)
ÇKA	: Çok Katmanlı Algılayıcı
DEA	: Dietanolamin
DMPEG	: Dimetil Polietilen Eglicol
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Analysis (Enerji Dağılımı X-Rey Analizi)
GHG	: Greenhouse Gase (Sera Gazı)
HYO	: Hava Yakıt Oranı
LPG	: Liquid Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
MAPE	: Mean Absolute Percentage Error (Ortalama Mutlak Yüzde Hata)
MDEA	: Metildietanolamin
MEA	: Monoetanolamin
MSE	: Mean Square Error (Ortalama Karesel Hata)
PLC	: Programmable Logic Controller (Programlanabilir Mantık Denetleyicisi)
PSA	: Pressure Swing Adsorption (Basınç Salıncaklı Adsorpsiyon)
PSA	: Pressure Swing Adsorption (Basınç Salınım Adsorpsiyonu)
R	: Korelasyon Katsayısı
RMSE	: Root Mean Square Error (Ortalama Karesel Hata Karekökü)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SFS	: Meyve Tohumları Kabukları
XRD	: X-ray diffraction (X Işınları Kırınımı)
YFC	: Yüksek Fırın Cürufu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Enerji, günümüzde endüstride, ticarete, gündelik hayattaki ev işlerinde, ulaşımda ve enerji üretimi gibi birçok sektörde vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Enerji kaynakları kısa sürede üretilmeyen fosil yakıtlar olarak bilinen yenilenemez enerji kaynakları ve güneş, rüzgâr, hidro enerji ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları olarak ikiye ayrılır. Küresel enerji talebi, teknolojik gelişmelerle birlikte hızla büyümekte ve bu talebin yaklaşık olarak %88'i ana enerji kaynağı olan fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Senaryolar bu yüzyılda enerji talebinin iki ya da üç kat arasında artacağını göstermektedir [1].

Fosil yakıtların tüketiminin ve sera gazı (GHG) emisyonlarının azaltılmasına ilişkin Avrupa Birliği hedefleri göz önünde bulundurulduğunda, yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılmasına ve kullanılmasına öncelik verilmelidir [2,3]. Artan seragazı emisyon oranlarından dolayı birçok ülke enerji ihtiyacını yenilenebilir ve nükleer enerji gibi alternatif enerji kaynaklarından sağlamaya yönelmiştir [4]. Fosil kaynaklı karbondioksit (CO₂) emisyonlarının azaltılması amacıyla, fosil yakıtların yerine alternatif enerji kaynaklarından olan biyokütleden enerji üretimi önemli bir hale gelmiştir [5-7].

Yakın gelecekte, enerji altyapısı büyük olasılıkla ve büyük ölçüde yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı olacaktır. Bu bağlamda; tarımsal yan ürünlerin, hayvan gübresinin ve biyolojik atıkların havasız ortamda çürütülmesinden üretilen biyogaz önemli bir potansiyele sahiptir [8]. Avrupa'da üretilen tüm biyoenerjinin en az %25'inin ıslak biyolojik malzemelerin sindiriminden kaynaklandığı tahmin edilmektedir [9]. Metan (CH₄) bakımından zengin olan biyogaz, elektrik ve ısı üretmek amacıyla, aneorabik ortamda çürütmenin son ürünü olan sindirim ürünü (digestate) ise, tarımsal alanda biyolojik gübre olarak değerlendirilir. Ancak,

sindirilmiş atık malzeme ve gübre olarak iyi tanınan biyokütlenin aksine, digestatenin özellikleri iyi bilinmemektedir ve tarımsal kullanımı tam olarak keşfedilmemiştir [10].

Organik maddelerin havasız ortamda çürütülmesi ile elde edilen biyogaz içeriğinde %40-75 CH₄, %15-60 CO₂, %<5-10 su (H₂O), %<0-2 azot (N₂), %<0-1 oksijen (O₂), %<1 amonyak (NH₃), %<0,6 karbonmonoksit (CO), %<0,005-2 hidrojen sülfür (H₂S) bulundurmaktadır [11]. Biyogaz küresel ısınma potansiyeline sahip bir gaz olan CH₄ içerir. Bu nedenle, biyogazı kullanmadan atmosfere salmak küresel ısınmaya sebep olabilir. Biyogaz, yüksek bir ısı değeri içerdiğinden dolayı iyi bir yakıt kaynağı olarak kullanılabilir. Ancak, biyogazın içeriğindeki H₂S içten yanmalı motorların mekanik aksamaları üzerinde korozyon etkisine sebep olan asidik bir gaz olmasından dolayı yanmadan önce biyogazdan ayrıştırılmalı ve 23 ppm değerinin altına düşürülmelidir [12].

Biyogaz saflaştırma işlemlerinde dikkat edilmesi gereken yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması, biyogazın farklı akış hızları ve değişen bileşimlerinde yüksek verim elde edilmesidir. Yatırım ve işletme maliyetlerini düşürmek amacıyla alternatif saflaştırma yöntemi olarak atık ve doğal malzemeler kullanılarak hem atıkların çevreye olan olumsuz etkileri azaltılabilir hemde bu malzemelerin doğru bir şekilde kullanımıyla ekonomiye katma değer kazandırarak geri dönüşümü sağlanabilir.

Literatürde, biyogaz saflaştırma konusunda birçok çalışma olmasına karşın kofermantasyon yöntemi ile üretilen biyogazın içeriğindeki H₂S ve CO₂'i alternatif yöntemlerden biri olan cüruf ve ponza taşı gibi atık ve doğal malzemelerin kullanıldığı saflaştırma işlemi yoluyla CH₄ zenginleştirmenin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyogazın saflaştırılması için demir çelik atığı olan cüruf malzemesini kullanarak geri kazanımını sağlamak ve doğada bol miktarda bulunan ve ekonomik olan ponza taşının biyogaz üzerindeki filtrasyon etkisini araştırmak için yapılan bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında, Karabük Üniversitesi Biyogaz Araştırma Tesisinde %40'ı büyük baş hayvan gübresi, %8'i tavuk gübresi, %17'si peyniraltı suyu ve %35'i sudan oluşan karışımdan kofermantasyon yöntemi ile biyogaz üretilmiştir. İkinci aşamada ise, üretilen biyogaz bünyesindeki CO₂ ve H₂S gibi kirletici gazların uzaklaştırılması amacıyla cüruf ve ponza taşından oluşan filtrenin saflaştırma kapasitesi ve CH₄ zenginleştirmeye olan etkisi deneysel olarak incelenmiştir.



BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

Canlı yaşamının devamlılığı için en önemli gereksinimlerden biri enerjidir ve günümüzde enerji üretimi amacıyla yaygın olarak fosil kökenli yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak, fosil kökenli yakıtların azalması ve tüketimi sonucu çevreye verdiği negatif etkilerden dolayı, alternatif enerji kaynaklarının incelenmesi, verim ve kalitesinin artırılması yönündeki araştırmalar hız kazanmıştır. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyogaz; hayvansal atıklar, ürün atıkları, lağım pisliği, atık su ve çöp gibi organik madde olan biyolojik metaryellerin havasız ortamda çürütülmesi sonucu elde edilir. Elde edilen biyogaz içeriğindeki kirletici gazlardan dolayı sera gazı etkisine sahiptir ve atmosfere doğrudan bırakılmamalıdır. Biyogaz depolamadaki sorunlardan dolayı bir yöntem olarak öncelikle elektrik enerjisine dönüştürülmesi daha uygundur.

Biyogazın elektrik enerjisine dönüştürülmesi öncesinde içeriğindeki CO₂ ve H₂S saflaştırılmalı ve CH₄ içeriği zenginleştirildikten sonra içten yanmalı bir motorda yakılarak elektrik enerjisi üretilmelidir. Biyogaz saflaştırma işlemi kendi aralarında avantaj ve dezavantajları olan birçok yöntem kullanılarak yapılabilir. Aşağıda biyogazın saflaştırılma yöntemleri, cüruf ve H₂S saflaştırma yöntemleri hakkında literatür özeti verilmiştir.

Özekmekci vd., çalışmalarında; zeolitlerin iyi bir H₂S tutma kapasitesine, yenilenebilir ve bozulmayan bir yapıya sahip olduğunu vurgulamışlardır. Yaptıkları deneysel ve teorik çalışmalarda, biyogazdan H₂S'i uzaklaştırmada farklı zeolitler için tahmin edilen emme seçiciliği için yaklaşık olarak aynı sonuçlar bulunmuş olup, en iyi değeri 13X olarak bilinen faujasite için 4,5-10 aralığında, en düşük değeri 4A ve 5A olarak bilinen zeolitler için 1,8-2,7 aralığında bulmuşlardır. Ayrıca zeolitlerin metal yada metal oksitlerle değişikliği ile yüksek H₂S tutma kapasitesi olduğu

belirtmiştir. Sonuç olarak emme faktörlerinin en önemlilerinden biri olan yüksek yüzey-hacim oranından dolayı zeolitlerin umut verici metaryel olduğu vurgulanmıştır [13].

Aguilera ve Ortiz, çalışmalarında; biyogazdan H₂S'in uzaklaştırılması için yüksek performansta rejeneratif emici olarak ısıl işlem görmüş kanalizasyon atığı ile çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, 250 °C'de 15 dakika için 0.65 oranında buhar/adsorban kütle ve 5 dakika için 0,05 oranında kuru hava/adsorban kütle oranı içeren, biyogazdan H₂S uzaklaştırmak için kullanılan ısıl işlem görmüş kanalizasyon atığı rejeneresinin enerji verimlilik metodunu incelemiştir. Kullanılan buhar ve havanın miktarı çok az olup, sıcaklık düşüktür. Ayrıca, rejenera süresi çok kısa olmuştur. Rejenerasyon sırasında ilk olarak buhar yatağı ısıtılmış ve H₂S ayrıştırılmıştır. Daha sonra hava soğutulmuş ve yatak kurutulmuştur. Böylece bir sonraki adsorbsiyon döngüsü için sistem hazır hale getirilmiştir. Yapılan rejenera işlemi aynı kanalizasyon pisliği üzerine 14 defa uygulanmıştır. 14. döngüde adsorbenin emme kapasitesi en baştaki emme testlerinde emprenye edilmemiş aktif karbondan daha yüksek olmasına rağmen, emme/rejenera döngüsünün sayısı sınırlandırılmıştır. Kimyasal olarak emilen sülfür tamamen uzaklaştırılmamış, bu yüzden taze adsorban ile yatağın yeniden yüklenmesine birkaç emme/rejenera döngüsünden sonra ihtiyaç duymuşlardır. Rejenerasyonun tahmini enerji maliyetini taze adsorbana göre %10 daha ucuz olarak tahmin etmişlerdir. Dolayısıyla, taze adsorban ile yatak şarj edilmeden önce 10-14 defa adsorbanın rejeneresi, kırılma noktasındaki yeni yaze adsorbanın kullanımından %80 daha ucuz olacağı belirtmişlerdir [14].

Liu ve arkadaşları, çalışmalarında; verimli bir hibrit adsorban/fotokatalitik bileşim olan titanyum dioksit (TiO₂)/zeolit ile ultrasonik-kalsinasyon yoluyla ucuz ve doğal zeolit yüzeyi üzerine TiO₂ kaplayarak, biyogazdan kükürt dioksit (SO₂) yakalama ve H₂S gidermeyi amaçlamışlardır. Deneyde ilk olarak 100 mm'den daha küçük tanecik boyutundaki zeolit toza sodyum hidroksit (NaOH) sulu solisyonu (pH=10) eklenerek birinci hamur yapılmış ve hamur 1,0-1,5 mm boyutlarında yuvarlak tanecikler haline getirilmiştir. TiO₂ tozu TiO₂ harcına eklenerek ikinci hamur yapılmış ve 1,3-1,5 mm boyutlarında yuvarlak tanecikler yapılmıştır. 2 farklı hamur

12 saatten uzun süre 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Optimum koşulları belirlemek için sinterlenmiş deney serisini, sırasıyla 300 °C- 400 °C- 500 °C (1- 2 ve 3 saat için) incelemişlerdir. En yüksek uzaklaştırma kapasitesini 2 saat süre için 400 °C'de olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda; 5-TiO₂/Zeolit performansını biyogazın içeriğinde bulunan nemden dolayı, biyogazda yüksek miktardaki CO₂'i az etkilediği yönünde olmuştur. 5-TiO₂/Zeolit (0,013 mmol/g), Zeolit (0,05 mmol/g) ve TiO₂ (0,07 mmol/g) ile karşılaştırıldığında en yüksek H₂S saflaştırma oranını göstermiş ve en düşük SO₂ emisyonu ise nemli durumdaki TiO₂ ile karşılaştırıldığında gerçekleştiğini belirtmişlerdir [15].

Rakmak ve arkadaşları, çalışmalarında; biyogazdan H₂S saflaştırmak için Fe⁺³ katkılı MgO katalizör kullanmışlardır. Bir ince asıntılı pelte şeklinde olan katalizör içerisine H₂S oksidasyonu için köpük seramik petek daldırılıp, seramiği kaplayarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörü X-ışını kırınım yöntemi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişlerdir. Katalizör kolon ve emme kolonu içeren çift dolgulu kolon H₂S gidermek için incelenmiştir. Su adsorban içeren emme kolunu biyogazdan H₂S emmek için ters akıntı modu ile çalıştırılmıştır. Sentezlenen katalizör, sulu adsorban sıvısı içerisinde H₂S çözünmesinin devamı için kolona doldurulmuş ve hava akımı verilerek sistemin rejenere edilmesini sağlamışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda; optimum durumun çift dolgulu kolon sisteminde 0.6 sıvı/gaz oranı, 1 L/dak. biyogaz akış oranı ve 10 parça katalizör ile CH₄ kaybı olmaksızın en yüksek H₂S uzaklaştırma veriminin %72 olduğunu ortaya koymuşlardır [16].

Lestari ve arkadaşları, dolgulu yataklı bir reaktörde, kükürt oksitleyici bakterilerin biyofilm olarak ekli olduğu meyve tohumları kabukları ile H₂S giderimi için çalışmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Bakteriler bir biyogaz tesisi için atık su çamurundan izole edilmiştir. Önceki çalışmalarda umut verici olan bir izole, bir biyofiltre olarak kullanılmış ve operasyon süresinin etkileri, biyogaz akış hızının etkileri, eksenal mesafe etkileri ve paketleme malzemesi etkileri açısından H₂S kaldırma kapasitesini incelemişler ve sonuçları değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar 80 cm yüksekliğinde 8 cm iç çapa sahip bir biyo filtreye ekli izolat'ın 4 saatlik bir kalma süresine tekabül eden 8550 g m⁻³ h⁻¹ biyogaz akış hızında biyogazdaki H₂S'i 142,48

ppm değerinden 4,06 ppm değerine indirebileceğini (%97,15 H₂S giderme verimi) göstermiştir. Biyofiltrenin çalışmasını tarif etmek için H₂S giderme ve bakteri üremesi basit kinetik modellerini önermişlerdir. Akan gazdaki radyal H₂S konsantrasyonu gradyanı ve biyofilmdeki belirli bir aksenel mesafede H₂S konsantrasyonunun ihmal edilmesi gerekmiştir. Yaptıkları çalışmada, H₂S parçalanma hızını Monod tipi denklem ile yaklaşık olarak bulmuşlardır. Elde edilen eşzamanlı adi diferansiyel denklemleri Runge-Kutta yöntemi ile çözmüşlerdir. Hesaplanan sonuçlar ve deneysel veriler karşılaştırıldığında, önerilen modelin H₂S kaldırma performansını yeterince tanımlayabildiği sonucu vurgulanmıştır [17].

Alonso-Vicario ve arkadaşları, çalışmalarında; iki sentetik moleküler elek (5A ve 13X) ve emici malzeme olarak doğal zeolit (Klinoptilolit) kullanılarak termal desorpsiyon ile basınç salınım adsorpsiyonu (BSA) yaparak biyogaz iyileştirmeyi (sentez gazı sentezi için CO₂/CH₄ oranı ayarı) ve biyogaz temizlemeyi (biyogazdan H₂S uzaklaştırmayı) incelemişlerdir. Kullanmadan önce Zeolitler, zeolit aktif siteler için H₂S ve CO₂ ile rekabet edebilir adsorplanmış gazlar ve çözünür kirliliklerin bertaraf edilmesi amacıyla literatür metodlar ve tedarikçi tavsiyelerine göre aktive edilmiştir. Zeolit seçicilik, kapasite ve rejenerabilite davranışları olarak üç temel parametre kullanılarak karşılaştırmışlardır. Deneysel sonuçlara göre biyogaz saflaştırılması ve iyileştirilmesi için her ikisi ile aynı anda uygun olması nedeniyle Klinoptilolit'in en iyi malzeme seçimi olduğunu belirtmişlerdir. Oranları 59,95/39,95/0,10 olan bir CH₄/CO₂/H₂S biyogaz molar kompozisyon için, 1 cm/biyogaz besleme hızında Klinoptilolit'in atılım kapasitesi (7 bar ve 25 °C), 1,39 mg H₂S/g Klinoptilolit, incelemeye tabi sentetik moleküler eleklerin adsorpsiyon kapasitesinin iki katıdır. Gözlenen yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesi (173,9 mg CO₂/g klinoptilolit) biyogaz CH₄/CO₂ oranı ayarlamayı mümkün kılmıştır. Ayrıca, klinoptilolit birkaç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde tamamen rejenere ve stabil olmasıyla birlikte bolluk ve düşük maliyeti ile ekonomik açısından bu sürecin son derece cazip hale geldiğini vurgulamışlardır [18].

Okada ve arkadaşları, çalışmalarında; 100 ml H₂S solüsyonun içerisine çelik cürufu eklendikten sonra beyaz çökeltiler oluşmuş ve X-ışını soğurumlu ince yapı spektrumları ile elemental sülfür olarak tespit etmişlerdir. Çelik cürufu oksidasyon

yoluyla, FeS için mineralizasyon sayesinde ve cüruftan kaynaklanan Fe ve Mn ile desteklenen süreç ile etkili bir şekilde H₂S giderilebileceğini çalışmalarında belirtmişlerdir [19].

Tippayawong ve Thanompongchart, çalışmalarında, biyogaz yıkama ve CH₄ zenginleştirme için bir yöntem sunmuşlardır. Sızdırmaz bir kolon içinde sulu çözeltiler ile CO₂ ve H₂S'in kimyasal emilimini, deneysel olarak incelemişlerdir. Kullanılmış olan sulu çözeltiler, NaOH, kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ve Monoetanolamin (MEA) dir. Sıvı solvenler kolon boyunca dolaştırılmış ve biyogaz ters akışta temas ettirilmiştir. İnceledikleri emme karakteristiklerine göre; kullanılan sıvı çözeltiler biyogazdaki CO₂ ile etkin bir şekilde reaksiyona girmiş (%90 üzerinde saflaştırma verimliliği) ve metan oranı zenginleştirilmiş yakıt elde edilmiştir. H₂S tespit edilebilme limitinin altına indirgenmiştir. Emme yeteneği, doğal olarak geçici olmuş ve doygunluğa ulaşım süresi, sırasıyla, Ca(OH)₂ için yaklaşık 50 dakika ve NaOH ve MEA için 100 dakika olarak gözlenmiştir. Normal değiştirme ya da kullanılan çözeltilerin rejenerasyonu ile iyileştirilmiş biyogaz elde edilebileceği sonucuna ulaşmışlardır. Dolgulu kolon içerisindeki çözücüler ile kimyasal emilimin, kısa süre içerisinde CO₂ ve H₂S giderimi için etkili bir teknik olduğu fakat zaman içerisinde emme kapasitesi hızlı bir şekilde azaldığını belirtmişlerdir. Ca(OH)₂ diğer çözücülerden daha hızlı bir şekilde doygunluğa ulaşmış ve kullanılan kimyasalın her bir kilogramı için CO₂ yükleme aralığı 0,18 ila 0,22 kg CO₂ arasında vurgulamışlardır. Bu teknik ile biyogaz iyileştirme sürecinin umut verici olduğunu kanıtlamışlardır [20].

Literatürde yapılan çalışmalarda, CH₄ kaybı olmaksızın H₂S uzaklaştırma veriminin %72 ile %97 arasında olduğu vurgulanmıştır. Yapılan çalışmada, biyogazdaki H₂S'i saflaştırmak için alternatif bir yöntem olarak cüruf ve ponza taşı kullanılmış ve malzemelerin H₂S saflaştırma oranları incelenmiştir.

BÖLÜM 3

BİYOĞAZ

3.1. BİYOĞAZIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Biyogaz, organik maddelerin anaerobik ayrışması ile üretilen içeriğinde yaklaşık olarak %55-70 CH₄, %30-45 CO₂ ve az miktarlarda NH₃ (80-100 ppm), H₂S (1000-3000 ppm) ve hidrokarbonlardan (<100 ppm) oluşan bir karışımdır [21]. Az miktarda hidrojen (H₂), azot (N₂), karbon monoksit (CO), doymuş veya halojenli karbonhidratlar ve oksijen (O₂) bazen biyogazda bulunur. Aynı şekilde, karışık gaz su buharı ile doymuştur ve menşesine (sabun ve deterjanlar içeren belediye atıkları) bağlı olarak genellikle 100 mg/m³'ün altındaki bir miktarda toz parçacıkları ve siloksanlar içerebilir [22,23].

Biyogaz içeriğindeki CH₄ gazı kokusuz bir gazdır fakat içeriğindeki H₂S ve diğer gazlardan dolayı, biyogaz sarımsak ve çürümüş yumurta kokusuna benzer bir kokuya sahiptir. Biyogazın yanması için gerekli hava miktarı, biyogazın içeriğindeki gaz konsantrasyonlarına göre değişir. Gaz formundaki diğer enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, biyogaz daha düşük enerjiye sahiptir. Bu karşılaştırmalar Çizelge 3.1'de ve bazı ülkelerin biyogaz kullanımına yönelik kalite talepleri ise Çizelge 3.2'de verilmiştir [24].

Saflaştırılmış biyogaz diğer yakıtlara göre düşük bir enerji içeriğine sahip olmasına rağmen yenilenebilir bir enerji olduğundan dolayı alternatif bir kaynaktır. Çizelge 3.3'te 1 m³ biyogaza eşdeğer yakıt miktarları verilmiştir [25-27].

Biyogaz üretimi ve kullanımı, ekonomik bir şekilde elde edilebilen yenilenebilir enerjiyi temsil ettiği ve birçok faydası olduğu için sürekli artmaktadır. Bu faydalardan bazıları Çizelge 3.4'te verilmiştir [28].

Çizelge 3.1. Biyogaz ve diğer gazların karakteristik özellikleri.

Parametre	Birim	Doğal Gaz	Hava Gazı	Biyogaz (%60 CH ₄ , %38 CO ₂ , %2 Diğer)
Alt Isıl Değer	MJ/m ³	36,14	16,1	21,48
Yoğunluk	kg/m ³	0,82	0,51	1,21
Wobbe Endeksi (Alt)	MJ/m ³	39,9	22,5	19,5
Maks. Ateşleme Hızı	m/s	0,39	0,70	0,25
Teorik Hava Gereksinimi	m ³ hava/ m ³ gaz	9,53	3,83	5,71
Bacagazındaki Maks. CO ₂	% hacim	11,9	13,1	17,8
Yoğuşma Noktası	°C	59	60	60 – 160

Çizelge 3.2. Farklı ülkelerin biyogaz kalite talepleri.

	Birim	Fransa	İsviçre	İsveç
Wobbe Endeksi (Alt)	MJ/nm ³			45,5
Wobbe Endeksi (Üst)	MJ/nm ³			48,2
Su Yoğuşma Noktası	°C		En Düşük Ortam Sıcaklığından 5°C Daha Düşük	
Üst Enerji İçeriği	kWh/nm ³	10,7		
Maksimum Su İçeriği	mg/nm ³	100	5	32
Minimum Metan	% hacim		96	97
Maksimum CO ₂	% hacim			3
Maksimum O ₂	% hacim	3,5	0,5	1
Maksimum CO ₂ + O ₂ + Nitrojen	% hacim	3	3	3
Maksimum Hidrojen	% hacim			0,5
Maksimum H ₂ S	ppm	7	5	23
Toplam Sülfür	MJ/nm ³		14,3	
Partikül ve Diğer Katı Kirlenimler (Maks. Çap)	mm			5

Çizelge 3.3. 1 m³ biyogaza eşdeğer yakıt miktarları.

=	0,66 lt	Motorin	=	0,62 lt	Gazyağı
=	0,75 lt	Benzin	=	1,46 kg	Odun kömürü
=	0,25 m ³	Propan	=	3,47 kg	Odun
=	0,43 m ³	Bütan	=	12,3 kg	Tezek
=	0,85 kg	Kömür	=	4,7 kWh	Elektrik enerjisi

Çizelge 3.4. Biyogazın çevresel fayda analizi.

Biyogaz Üretiminin Faydası	Faydanın İçeriği	Referanslar
Yeşil Enerji Üretimi	Elektrik	[29]
	Isı	
	Araç yakıtı	
	Trijenerasyon	
Organik Atık İmhası	Tarımsal ürün atıklar	
	Endüstriyel atıklar	
	Kentsel katı atıklar	
	Evsel atıklar	
Çevre Koruması	Organik atık karışımları	
	Sağlık hizmetleri ile patojen azaltma	
	Böceklerden daha az sıkıntı	
	Hava ve su kirliliği azaltma	
	Ötrafikasyon ve asitlenme azaltma	[30]
	Orman bitki örtüsü koruma	
Biyogaz Bağlanmış Agrosistem	Organik gübre değiştirme	[31]
	Hayvancılık-biyogaz-meyve sistemi	
	Domuz-biyogaz-sebze sera gazı sistemi	[32]
GHG Emisyonu Azaltma	Biyogaz canlı stok ve kümes hayvanları çiftlikleri sistemi	[33]
	Geleneksel enerji kaynakları yerine koyma	[30]

Biyogazdan kirleticilerin uzaklaştırılması, biyogaz iyileştirme süreçlerinde daha iyi performansların sağlanması ve gaz emisyonlarının çevresel etkilerinin azaltılması için çok önemlidir [34-37]. Biyogaz içeriğinde bulunan H₂S insanlar ve çevre için birçok zararlı etkiye sahiptir [38,39]. Biyogaz saflaştırılma işlemleri ile aşağıda verilen sonuçlar hedeflenmektedir.

- H₂S, su ve amonyak nedeniyle oluşabilecek korozif etkiler minimize edilerek motor ve ekipmanlarda oluşacak korozyonun engellenmesi,
- Biyogazın alt ısı değeri yükseltilmesi ile birim yakıt başına elde edilen enerjinin artırılması,
- Soğuk havalarda biyogaz içindeki su nedeniyle oluşabilecek buzlanmanın önüne geçilmesi,
- Gaz kalitesinin standart hale getirilmesidir.

3.2. BİYOGAZ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Hayvansal atıkların anaerobik ortamda çürütülmesi sonucu üretilen biyogaz, bir sera gazı olan yüksek metan içeriğinden dolayı atmosfere doğrudan bırakılmamalıdır. Bunun yerine içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanarak, elektrik ve mekanik güç elde etmenin yanı sıra doğrudan yakılması ile ısı enerjisi elde edilebilir. Ancak biyogazın yakıt gibi kullanılabilmesi için saflaştırma işlemi gerekmektedir. Biyogazda bulunan metan gazını hem içten yanmalı motorlarda yakıt olarak hemde ısıtma ve pişirme amaçlı olarak ev işlerinde verimli bir şekilde kullanmak için içeriğinde bulunan kirletici gazların saflaştırılması gerekmektedir. Saflaştırma işlemi, biyogaz içindeki yanma reaksiyonuna girmeyen H₂S, CO₂, nem ve diğer gaz bileşenleri biyogazdan uzaklaştırarak, metan içeriğini zenginleştirmeye ve biyogazın ısı değeri yükseltmeye yöneliktir. Saflaştırma işlemleri ile biyogazın alt ısı değerinin yükseltilmesi, H₂S ve su kaynaklı meydana gelen korozif etkilerin düşürülmesi hedeflenmektedir. Biyogazı saflaştırma işlemlerinden en yaygın olanları Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Biyogaz saflaştırma yöntemleri.

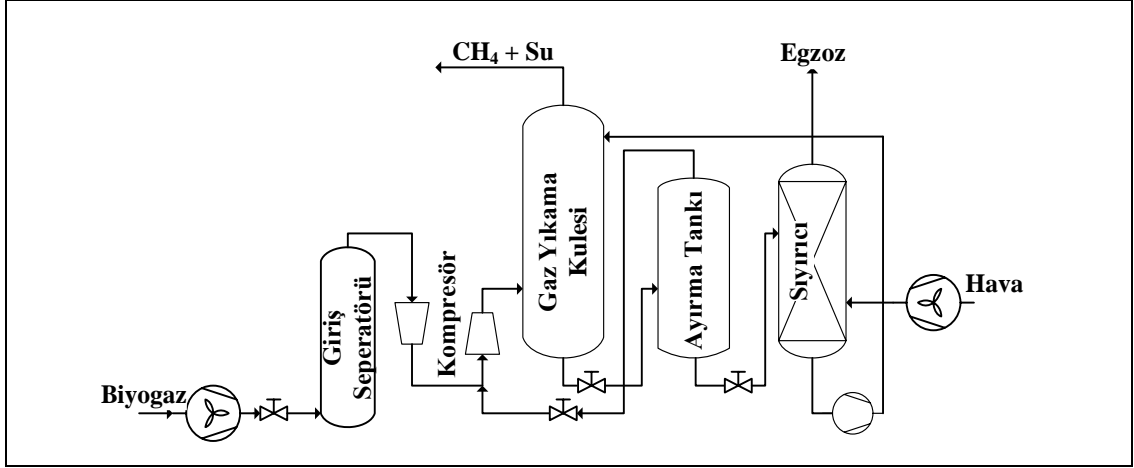
	Saflaştırma Yöntemi
1	Su ve Polietilen Glikol Fırçalama
2	Kimyasal Emilim
3	Basınç Salınımı Adsorpsiyonu
4	Membran ile Ayrıştırma
5	Biyolojik Filtre
6	Kriyojenik Ayırma
7	Fiziksel Emilim
8	Hidrat Oluşumu ile Saflaştırma
9	Yerinde (in-situ) Metan Zenginleştirme

3.2.1. Su Ve Polietilen Glikol Fırçalama

Su ile temizleme, CO₂ ve H₂S suda metandan daha fazla çözünür olduğu için biyogaz zenginleştirmede kullanılır. Emilim süreci tamamen fizikseldir. Bu sistem Şekil 3.1’de gösterildiği gibi genellikle biyogaz basınç altında paketlenmiş bir kolonun dibinden beslenirken, su üstten beslenir ve bu nedenle absorpsiyon işlemi karşı akışla çalıştırılır. H₂S suda karbondioksitten daha fazla çözünür olduğu için su ile temizleme H₂S’in seçici olarak çıkarılması için de kullanılabilir. Emilen CO₂ ve H₂S ile kolondan çıkan su yenilenebilir ve böylece absorpsiyon sütununa geri döndürülerek tekrar kullanılabilir. Rejenerasyon, basınç düşürülerek veya benzer bir kolondaki havayla sıyırarak gerçekleştirilir. İşletme problemlerine neden olan H₂S elementi suyu çok hızlı kirlettiğinden yüksek H₂S seviyelerinde hava ile sıyırma önerilmez.

Polietilen glikol fırçalama, su ile aynı temel mekanizmaya dayanır. Hem CO₂ hem de H₂S çözücünde CH₄’e göre daha fazla çözünür olduğu için fiziksel absorpsiyon işlemi ile süreç gerçekleşir. Seleksol, bu işlem için kullanılan yaygın çözücülerden biridir. Su ve çözücüler arasındaki en büyük fark, CO₂ ve H₂S’in seleksolde daha fazla çözünür olması, daha düşük solvent talebi ve pompalanmanın azlığıdır. Buna ek olarak, biyogazı seleksol ile yıkarken su ve halojenli hidrokarbonlar (biyogazdaki dolumlardan kaynaklanan kirleticiler) uzaklaştırılır. Seleksol fırçalama, yeniden dolaşım ile tasarlanmıştır. H₂S fırçalama elementi olan seleksol çözücüsünün temizliği, oluşumundan dolayı normalde hava ile değil buharla veya atıl gazla yapılır [40].

Fırçalamanın avantajları ise, özel kimyasallar gerektirmemesi (nispeten ucuz glikol) ve hem CO₂ hem de H₂S’in aynı zamanda giderilmesidir. Suyla yıkamanın dezavantajları, rejenerasyonda dahi çok fazla suya ihtiyaç duyması ve bunun yanı sıra H₂S’in alınması üzerindeki sınırlamalardır, çünkü CO₂ solüsyonun pH’ını düşürür ve H₂S’den kaynaklanan ekipman korozyonuna sebep olur [41].

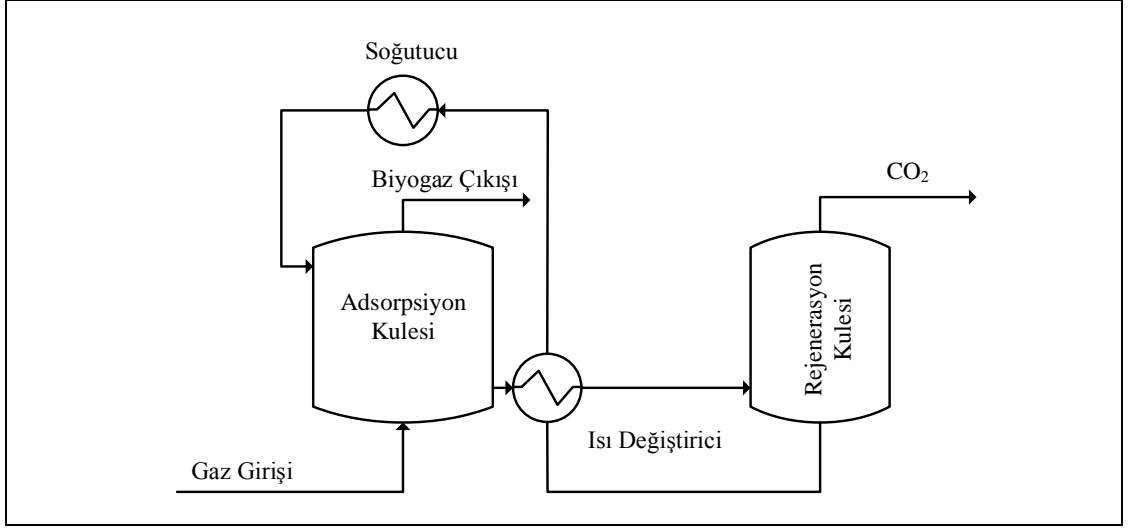


Şekil 3.1. Su ve polietilen glikol fırçalama teknolojisinin akış şeması.

3.2.2. Kimyasal Emilim

Kimyasal emilim, çözücü ve çözünen arasında geri dönüşümlü kimyasal bağların oluşumunu içerir. Bu nedenle, çözücünün rejenerasyonu bu bağların kırılmasını ve buna karşılık göreceli olarak yüksek bir enerji girişi içerir. Şekil 3.2'de kimyasal emilim prosesinin şematik gösterimi verilmiştir. Kimyasal çözücü olarak genellikle ya alkalin tuzlarının çözeltisi (sodyum, potasyum ve kalsiyum hidroksitler), ya da ticari olarak uygunluğu ispatlanan monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) ve metildietanolamin (MDEA) gibi aminlerin sulu çözeltileri kullanır [42].

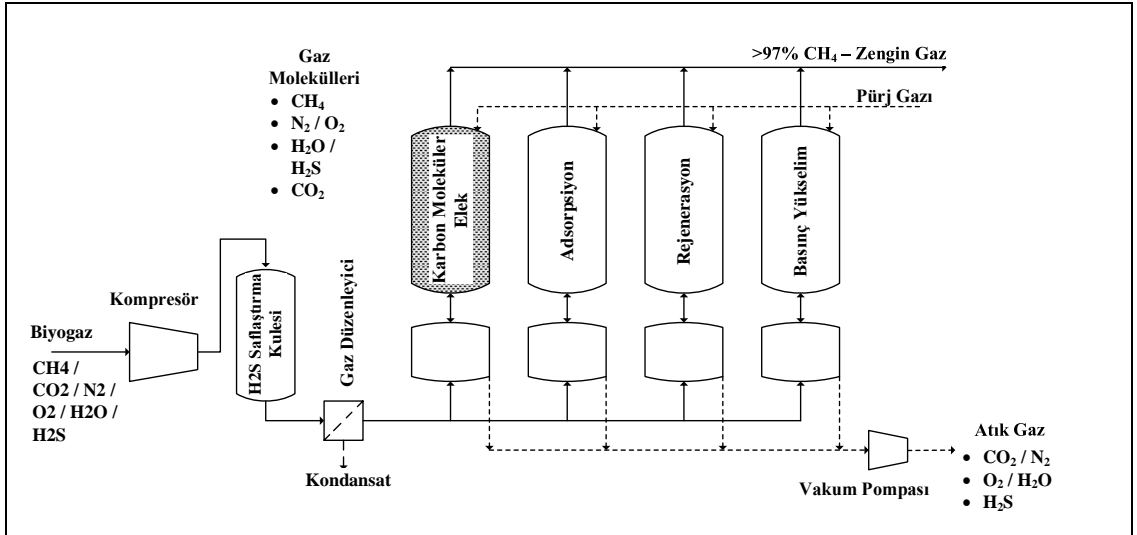
Kimyasal absorpsiyonun avantajları tamamen H₂S giderimi, su ile yıkamaya kıyasla yüksek verimlilik ve reaksiyon hızları, düşük basınçta çalışabilme kabiliyetidir. Bu avantajlardan dolayı, süreç, doğal gaz arıtımı da dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [43,44]. Bu sistemin dezavantajları ise; ihtiyaç duyulan ilave kimyasal girdiler ve atık kimyasalları süreçten uzaklaştırma ihtiyacıdır.



Şekil 3.2. Kimyasal emilim işleminin akış şeması.

3.2.3. Basınç Salınımı Adsorpsiyonu

Basınç salınım adsorpsiyonu (BSA), Şekil 3.3'te gösterildiği gibi bazı gaz türlerini, basınç altında gaz karışımından, emici materyalin tutuculuğu ve türlerin moleküler özelliklerine göre ayırmak için kullanılan bir teknolojidir.



Şekil 3.3. Basınç salıncaklı adsorpsiyon işleminin akış şeması.

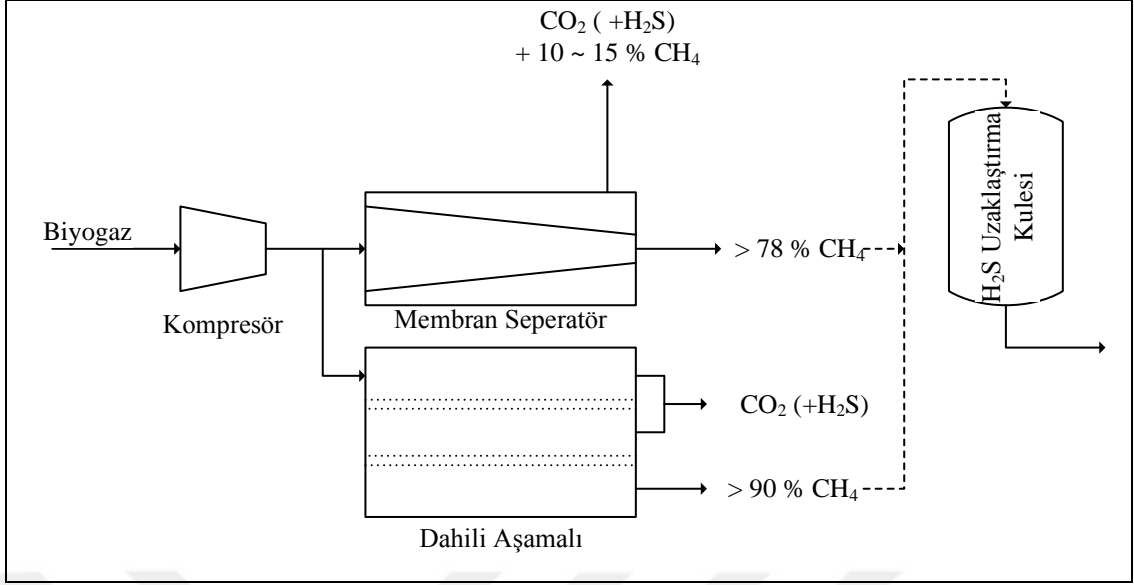
Yaklaşık olarak ortam sıcaklığında çalışır ve bu nedenle gaz ayrıştırma kriyojenik damıtma tekniklerinden farklıdır. Özel adsorptif malzemeler (örneğin, zeolitler ve

aktif karbon), tercihen yüksek basınçta hedef gaz türlerini adsorbe eden bir moleküler elek olarak kullanılırlar. İşlem daha sonra, adsorban malzemenin emilimini azaltmak için düşük basınçta geçer [45].

3.2.4. Membran İle Ayırıştırma

Membran ile ayırıştırma; ham gazın bazı bileşenleri ince membran sayesinde taşınırken, diğer bileşenlerin tutulması prensibine dayanır. Geçirgenlik, membrandaki hedef bileşenin kimyasal çözünürlüğünün doğrudan bir fonksiyonudur. Katı membranlar, hacim başına büyük bir membran yüzeyi oluşturan yapılar ya da içi boş fiber modülleri olarak imal edilebilir. Şekil 3.4'te gösterildiği gibi çok kompakt ünitelerdir. Çalışma basınçları 25-40 bar aralığındadır. Membran ile ayırıştırmanın temel prensibi yükseltilmiş olan gazdaki yüksek metan saflığıdır. Membran ile yüksek basınçta gaz ayırıştırma ve gaz-sıvı adsorpsiyon olmak üzere iki ayırıştırma tekniği vardır. Yüksek basınçlı ayırma işlemi H_2S ve CO_2 'yi CH_4 'ten seçerek ayırır. Genellikle bu ayırıştırma üç aşamada yapılır ve %96 saf CH_4 elde edilir. Gaz sıvı adsorpsiyonu yeni geliştirilen bir prosesdir. Gaz ve sıvılar arasındaki bir arayüz olarak mikro gözenekli hidrofobik zarları kullanır. CO_2 ve H_2S sıvıya çözünürken CH_4 kullanım için toplanır [46].

Membran ile ayırıştırmanın avantajları; işlemin kompakt, hafif, düşük enerji, düşük bakım gereksinimleri ve kolay işlenmesidir. Membran ile ayırıştırmanın dezavantajları ise; nispeten düşük CH_4 verimi ve yüksek membran maliyetidir [24].

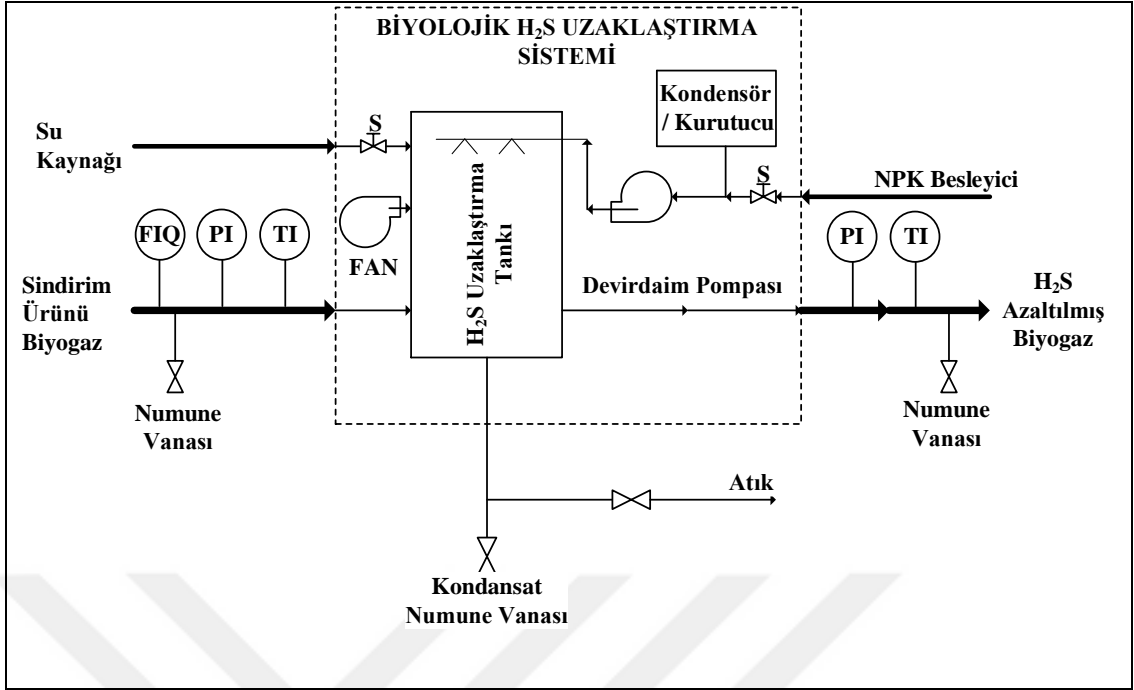


Şekil 3.4. Membran ile biyogaz arıtma işleminin akış şeması.

3.2.5. Biyolojik Filtre

Biyolojik prosesler özellikle biyogaz uygulamalarında H₂S'in giderilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal kullanım sınırlı olduğundan genellikle ekonomik ve çevre dostudur [47]. Biyogaz oluşumu için kemotropik bakteri türlerinin (*Thiobacillus cinsi*) kullanımı iyi sonuçlar vermiştir. Mikroalg kültürleri de incelenmiştir, ancak bu konuyla ilgili mevcut literatür az olduğundan bu seçenek uygun bir şekilde değerlendirilememiştir. Bir başka metodoloji, anaerobik fototrofik bakteri (*Cholorobium limicola*) ışık ve CO₂ varlığında H₂S'i oksitleme yeteneğine sahiptir. Soroushian ve arkadaşları tarafından tasarlanan bir biyolojik H₂S yıkayıcıyı Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Plastik malzeme ile dolu bir fiberglas tanktan ve atık su devir daim pompasından oluşur.

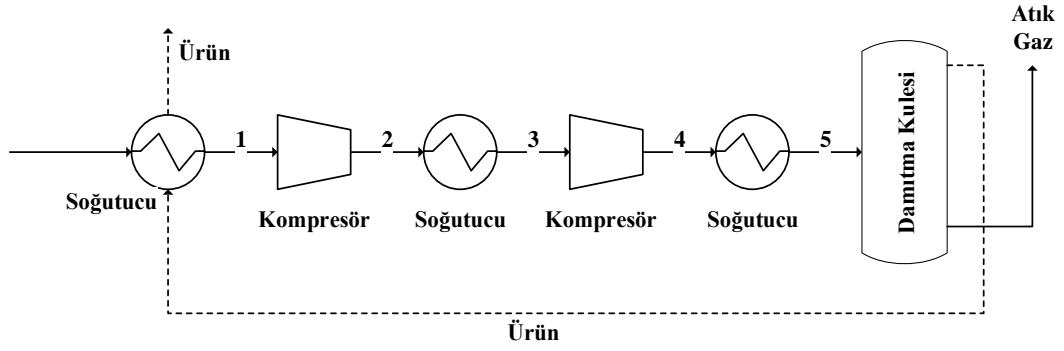
Biyolojik yöntemlerin avantajları; düşük enerji gereksinimi, hafif koşullar ve elemental sülfür yan ürünü içermesidir. Kükürt, sülfürik asit, hidrojen sülfür veya tarımsal uygulamalar için yeniden kullanılabilir. Dezavantajları ise; büyüyen bakteriler için ek besin maddeleri gereklidir ve az miktarda O₂ ve N₂ işlenmiş biyogaz içinde bırakılır [48,49].



Şekil 3.5. Biyolojik H₂S uzaklaştırma sistemi akış şeması.

3.2.6. Kriyojenik Ayırma

Biyogazın kriyojenik ayrıştırılması, CO₂, H₂S ve diğer biyogaz kirleticilerin farklı basınç ve sıcaklık altında sıvılaşması ile CH₄'ten ayrılabilmesi prensibine dayanır. Bu ayırma işlemi, -100 °C civarındaki düşük sıcaklıklarda ve yaklaşık 40 bar gibi yüksek basınçlarda çalışır. Şekil 3.3'te gösterildiği gibi bu gereksinimler doğrusal bir dizi kompresör ve ısı değiştirici kullanılarak sağlanmaktadır. Kriyojenik ayrışmanın ana avantajı, CH₄ içeriği zenginleştirilmiş biyogazın yüksek saflığı (%99) ve büyük miktarlardaki biyogazın verimli bir şekilde işlenebilmesidir. Ana dezavantajı ise, kriyojenik proseslerin, özellikle kompresörler, türbinler ve ısı eşanjörleri gibi önemli proses ekipmanlarının kullanılmasını gerektirmesidir. Diğer saflaştırma yöntemlerine göre ekipman ihtiyacı, sermaye ve işletme maliyetlerini yükseltir [40].



Şekil 3.6. Kriyojenik ayırma işlemi akış şeması.

3.2.7. Fiziksel Emilim

Fiziksel absorpsiyon prensibi, su yıkamada kullanılanla aynıdır. Su yerine, metilen gibi organik çözücüler ve polietilen eglicol dimetil tabakaları (DMPEG), CO₂ emmek için kullanılabilir [50]. Bu nedenle, fiziksel absorpsiyon, N₂ ve O₂'nin alınmaması ve CH₄'ün yüksek kayıpları gibi su ile yıkama ile benzer özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, CO₂'nin daha yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğu inorganik çözücüler olduğundan, yükseltme sistemi daha kompakt olabilir ve pompalama işinin bir bölümünden kaçınılabilir. H₂S'i özümleme işleminden önce ayırmak da zorunludur, çünkü H₂S'i solventten yenilemek zordur ve bu CO₂ absorpsiyon kapasitesini düşürecektir. Bu işlem yüksek saflıkta CO₂ üretebilir ancak maalesef bu konuda literatürde bilgi mevcut değildir. Fiziksel absorpsiyonun enerji tüketimi, suyla ovma ile karşılaştırılabilir. Elektrik enerjisine ek olarak, 55-80 °C sıcaklıkta çözücüyü yenilemek için ısı gereklidir [51].

3.2.8. Hidrat Oluşumu İle Saflaştırma

Çeşitli türlerin hidrat oluşumundaki farklılığa dayalı bir süreçte, gaz karışımının ayrılmasında gaz hidratları uygulanmaktadır. Ayırma işleminin temel mekanizması hedef bileşenin hidrat fazı ile gaz fazı arasında seçici olarak bölünmesidir [52]. Gaz hidrat, kirlenmiş doğal gazdan CO₂'nin tamamen çıkarılmasında başarılı olmuştur. Örneğin, %75/%25'lik bir CH₄/CO₂ oranı için, CO₂ konsantrasyonu %16'ya düşürülebilir. Bununla birlikte, CH₄'ten çıkarılan CO₂ miktarı hala yüksektir [53].

Hidrat oluşumu ile CO₂'nin tutulması, esasen hidrat oluşumunun gerektirdiği son derece yüksek basınca bağlı olarak büyük miktarda enerji tüketir [52].

3.2.9. Yerinde (In-situ) CH₄ Zenginleştirme

Sistem her ne kadar 20 yıl önce önerilmiş olsa da, in situ CH₄ zenginleştirme pilot ölçekte hala gelişme aşamasındadır [54–58]. In-situ zenginleştirme proseslerinde, sindirim odasındaki bulamaç bir sütuna yönlendirilir, burada hava veya N₂'ye karşı akışta marzu kalır ve bulamaçta çözülmüş olan CO₂ emilir. Ardından, daha fazla CO₂ absorbe etmek için bulamaç sindirim odasına geri gönderilir. Yerinde zenginleştirme işlemleriyle H₂S'i aynı anda çıkarmak mümkündür [59]. Yapılan çalışmaların sonucuna göre, desorpsiyon için saf N₂ gazı kullanan teknoloji, sırasıyla laboratuvar ve pilot ölçekte %95 ve %87 saflıkta CH₄ üretebilir [55–57,59]. Bununla birlikte, CH₄ kayıpları, pilot ölçekli testlere göre %2-8 arasında yüksektir [58,59]. Ek olarak, baca gazı içindeki CO₂ konsantrasyonu çok düşüktür, çünkü CO₂ emilmesinde çok miktarda hava veya N₂ kullanılmaktadır.

3.3. HİDROJEN SÜLFÜR ÖZELLİKLERİ

Hidrojen sülfür (H₂S), zehirli, aşındırıcı ve yanıcı bir gaz türüdür. H₂S doğada yaygın olarak bulunan organik maddelerin çürümesi esnasında atmosfere saldığı bir gaz olup, belirgin bir şekilde çürük yumurta kokusuna sahiptir. H₂S'in bazı karakteristik özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir [60].

Çizelge 3.6. H₂S özellikleri.

ÖZELLİKLER	
Kimyasal Formül	H ₂ S
Görünüm	Renksiz gaz
Koku	Çürük yumurta kokusu
Yoğunluk	1,363 g dm ⁻³
Erime Noktası	-82 °C (-116 °F; 191 K)
Kaynama Noktası	-60 °C (-76 °F; 213 K)
Çözünürlük (su içinde)	4 g dm ⁻³ (20°C)

3.4. HİDROJEN SÜLFÜRÜN ETKİLERİ VE ZARARLARI

H₂S gazı normalde, kanalizasyon, kömür madenleri ve petrol/doğal gaz endüstrilerinden üretilir ve yaygın olarak çeşitli kimyasal sektörlerde kullanılmaktadır [61]. Anaerobik sindirim sırasında kükürt, H₂S'e indirgenir [62]. H₂S sırasıyla, protein ve sülfattan gelen asidojenik bakteriler ile sülfat indirgeyiciler tarafından üretilir [63]. Hidrojen sülfür biyogazdan ayrıldığında, toplum, sağlık, çevre ve biyogaz kullanım tesisleri için zararlı etkilere sahiptir. Yani, değerler %0.01'in altında olduğunda kötü koku ve göz hasarına, hatta %0.03'ün üzerindeki değerlerde ölümlere sebep olabilir [64].

Bununla birlikte, en zararlı kirleticilerden biri olan H₂S, 10-30 ila 1000-2000 ppm arasında değişen bir konsantrasyonda bir biyogaz bileşenidir. Bir kişinin 30 dakika boyunca yalnızca 300 ppm H₂S konsantrasyonuna maruz kalması, bilinçsiz hale getirmek için yeterli olduğu düşünüldüğünde, bu fraksiyonun mutlaka daha düşük toksik limite indirgenmesi gerekmektedir [65]. H₂S konsantrasyonu 250 ppm'den yüksek olduğu durumlarda ölüme yol açabilir [66]. Daha düşük H₂S konsantrasyon düzeyinde bile, insan organları için zararlıdır. Zararlı H₂S molekülleri hızlı bir şekilde akciğerler tarafından absorbe edilir bunun sonucu olarak nörolojik sekel ve kardiyovaskülere bağlı ölüm vakalarına neden olur [67-70]. Son zamanlarda önemli bir endojen gaz olarak tanınan H₂S, metabolizma ve kan basıncı düzenlenmesi, beyin gelişimi, inflamasyonun (iltihaplaşma) düzenlenmesi gibi çeşitli fizyolojik ve patofizyolojik işlemleri içerebilir [71-74].

3.5. BİYOGAZDAN H₂S UZAKLAŞTIRMA

Biyogazda H₂S oluşması sonucu oksitlenmiş sülfür bileşikleri su varlığında çok aşındırıcı olacağından biyogazın ekonomik değerini önemli ölçüde düşürebilir. H₂S ayrıca çoğu metalle son derecede reaktiftir ve reaksiyon, basınç, sıcaklık ve su varlığı ile arttırılabilir. Bu nedenle, biyogazı kompresörlerde, gaz depolama tanklarında ve motorlarda kullanılmadan önce korozyonu en aza indirmek için H₂S'in çıkarılması veya en azından azaltılması gerekir [75,76]. H₂S'i saflaştırma yöntemlerinden bazıları aşağıda verilmiştir [77,78].

- Biyolojik filtreler
- Besleme materyeline demir klorür katılması
- Demir oksit ile saflaştırma
 - Demir oksit odun yongaları kullanımı
 - Demir oksit pelletleri kullanımı
- Emprenye edilmiş aktif karbon kullanımı
- Sodyum hidroksit yıkama
- Seleksol fırçalama

3.5.1. Biyolojik Filtreler

Biyofiltreler, mikroorganizmaların bloke edildiği sabit yataklı reaktörlerdir. Kirlenmiş gazlar gözenekli materyalden akar ve mikroflora tarafından sentezlenen biyofilm içine dağıldıktan sonra biyolojik oksidasyon meydana gelir. Büyük sindiricilerde genellikle suyla ovma (emme) ve biyolojik kükürdün giderilmesi işlemi kombine olarak uygulanır. Ham atık su ya da digestattan presle ayrılmış likör bir filtre yatağının üzerine dağıtılır. Yatakta likör ve biyogaz karşı akışla buluşur. Biyogaza %4 ila %6 hava, filtre yatağına girmeden önce eklenir. Filtre yatağı, kükürt giderme mikroorganizmalarının tutturulmasının yanı sıra fırçalama için gereken yüzeyi sağlar.

Sistem endüstriyel atık su arıtımı için birçok tesiste ve Danimarka tarımsal ve ortak sindirim tesislerinin çoğunda uygulanmaktadır [24].

3.5.2. Besleme Materyeline Demir Klorür Katılması

Demir klorür, doğrudan ön hazırlık tankında digest bulamacına veya besleme materyeline katılabilir. Demir klorür daha sonra üretilen H₂S ile reaksiyona girer ve demir sülfür tuzu parçacıkları oluşturur. Bu yöntem, yüksek H₂S seviyelerini azaltmada son derece etkilidir, ancak araç yakıt talepleri aralığında düşük ve dengeli bir seviyede H₂S elde etmede daha az etkilidir. Bu bağlamda, digester bulamacıyla demir klorür dozlaması yöntemi, yalnızca yükseltme işlemi ekipmanının geri kalanında korozyona uğramaktan kaçınmak için kısmi bir uzaklaştırma işlemi olarak

kabul edilebilir. Metod, yaklaşık 10 ppm'lik nihai ürün çıkarma ile tamamlanır. Bu yöntem için ihtiyaç duyulan yatırım maliyeti, demir klorür çözeltisi için bir depolama tankı ve bir dozaj pompası olduğundan düşük olmasına rağmen, gerekli olan demir klorür nedeniyle işletme maliyeti yüksek olacaktır [24].

3.5.3. Demir Oksit İle Saflaştırma

H₂S demir hidroksitler ve demir oksitler ile kolay bir şekilde reaksiyona girer. Biyogaz içeriği demir oksit peletleri ile doldurulmuş olan saflaştırma kulesinden geçirilir ve demir oksit peletleri H₂S ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon Denklem 3.1 ile gösterilir. Peletlerin rejenerasyonu için ise, oksijen gereklidir ve bu durum Denklem 3.2 ile gösterilmiştir [79].



Reaksiyon biraz endotermiktir, bu nedenle gerekli enerjiyi sağlamak için minimum 12 °C'lik bir sıcaklık gerekir. Reaksiyon, 25 ila 50 °C aralığında optimaldir. Demir oksit ile reaksiyon suya ihtiyaç duyduğundan, biyogaz çok kuru olmamalıdır. Bununla birlikte, demir oksit malzemesi (topaklar, granüller vb.) reaktif yüzeyi azaltan su ile birlikte yapışacağından yoğunlaştırmadan kaçınılmalıdır. Oluşan demir sülfidleri havayla oksitlenebilir ve demir oksidi geri kazanılır. Ürün, yine demir oksit veya hidroksit ve bazik kükürttür [79]. İşlem son derece ekzotermiktir ve rejenerasyon sırasında çok fazla ısı açığa çıkar. Bu nedenle, kitlenin kendiliğinden tutuşması ihtimali her zaman vardır. Oluşan elementer sülfür yüzeyde kalır ve aktif demir oksit yüzeyini örter. H₂S konsantrasyonuna bağlı olarak bir dizi döngüden sonra demir oksit veya hidroksit yatağının değiştirilmesi gerekir. Genellikle, bu tür saflaştırma tesisatının iki reaksiyon yatağı vardır. Birincide biyogazı esülfürize ederken, ikinci yatakta hava ile rejenere edilir. Kükürt giderme işlemi, pas ile kaplanmış, yağsız çelik yünü ile çalışır. Bununla birlikte, düşük yüzey alanı nedeniyle sülfür yakalama kapasitesi nispeten düşüktür.

3.5.3.1. Demir Oksit Odun Yongaları Kullanımı

Demir oksit ile kaplanmış odun yongalarının yüzey/hacim oranı düz çelikten biraz daha büyüktür. Ahşabın düşük yoğunluğu sayesinde yüzeye ağırlık oranı mükemmeldir. 100 gram demir oksit yongası başına yaklaşık 20 gram hidrojen sülfür bağlanabilir. Ağaç yongalarının uygulanması özellikle ABD’de çok popülerdir. Düşük maliyetli bir üründür ancak, demir filtrenin yenilenmesi esnasında sıcaklığın fazla yükselmesinden kaçınılmalıdır [24].

3.5.3.2. Demir Oksit Peletleri Kullanımı

En yüksek yüzey/hacim oranları; alüminyum üretiminin atık ürünü olan kırmızı çamurdan yapılmış peletlerdir. Bununla birlikte, yoğunluğu ahşap yongalarinkinden çok daha yüksektir. 1.000 ppm ile 4.000 ppm arasındaki H₂S konsantrasyonlarında toplam 50 gram, 100 gram pelet üzerine yüklenebilir. Demir klorür olmayan Almanya ve İsviçre kanalizasyon arıtma tesislerinin çoğunda bir demir oksit pelet tesisatı bulunur [24].

3.5.4. Emprenye Edilmiş Aktif Karbon Kullanımı

BSA sistemleri ile H₂S genellikle potasyum iyodür (KI) bulunan aktif karbon ile giderilir. Tıpkı biyolojik filterelerde olduğu gibi biyogaza hava eklenerek, H₂S katalitik olarak kükürt elementi ve suya dönüştürülür. Kükürt aktif edilmiş karbon tarafından adsorbe edilir. Reaksiyon 7 ila 8 barlık bir basınçta ve 50 ila 70 °C’lik bir sıcaklıkta en iyi sonuç verir. Gaz sıcaklığına, sıkıştırma sırasında oluşan ısı vasıtasıyla ulaşmak kolaydır. Genellikle, karbon dolumu 4000 ila 8000 saatlik bir çalışma süresi ile belirlenir. Sürekli bir proses gerekiyorsa, sistem iki kaptan oluşur. 3000 ppm’in üzerindeki H₂S konsantrasyonlarında işlem rejeneratif bir sistem olarak tasarlanmıştır.

3.5.5. Sodyum Hidroksit Yıkama

Sodyum hidroksit (NaOH) solüsyonunda emilim, suyun emme kapasitesini artırır ve emilim süreci artık tamamen fiziksel değil kimyasaldır. Sodyum hidroksit hidrojen sülfid ile reaksiyona girerek sodyum sülfid veya sodyum hidrojen sülfid oluşturur. Her iki tuz da çözünmez ve yöntem rejeneratif değildir. Suyun emme kapasitesi artırıldığından daha düşük hacimler gereklidir ve pompalama talepleri azaltılır. Ana dezavantaj, sodyum sülfür ile kirlenmiş çok miktardaki suyun atılmasıdır.

3.5.6. Seleksol Fırçalama

Seleksol fırçalama, su absorpsiyonuna benzer fiziksel bir absorpsiyon işlemidir. Seleksol, çoğunlukla DMPEG oluşturan çözücünün ticari isimlerinden biridir. Seçici H₂S giderme maliyeti henüz rekabetçi görünmemektedir. Bu nedenle Selexol fırçalama ile yıkama, kaliteli biyogaz olarak araç yakıt taleplerini karşılamak için karbondioksit ve hidrojen sülfürün aynı anda çıkarılması için düşünülebilir.

BÖLÜM 4

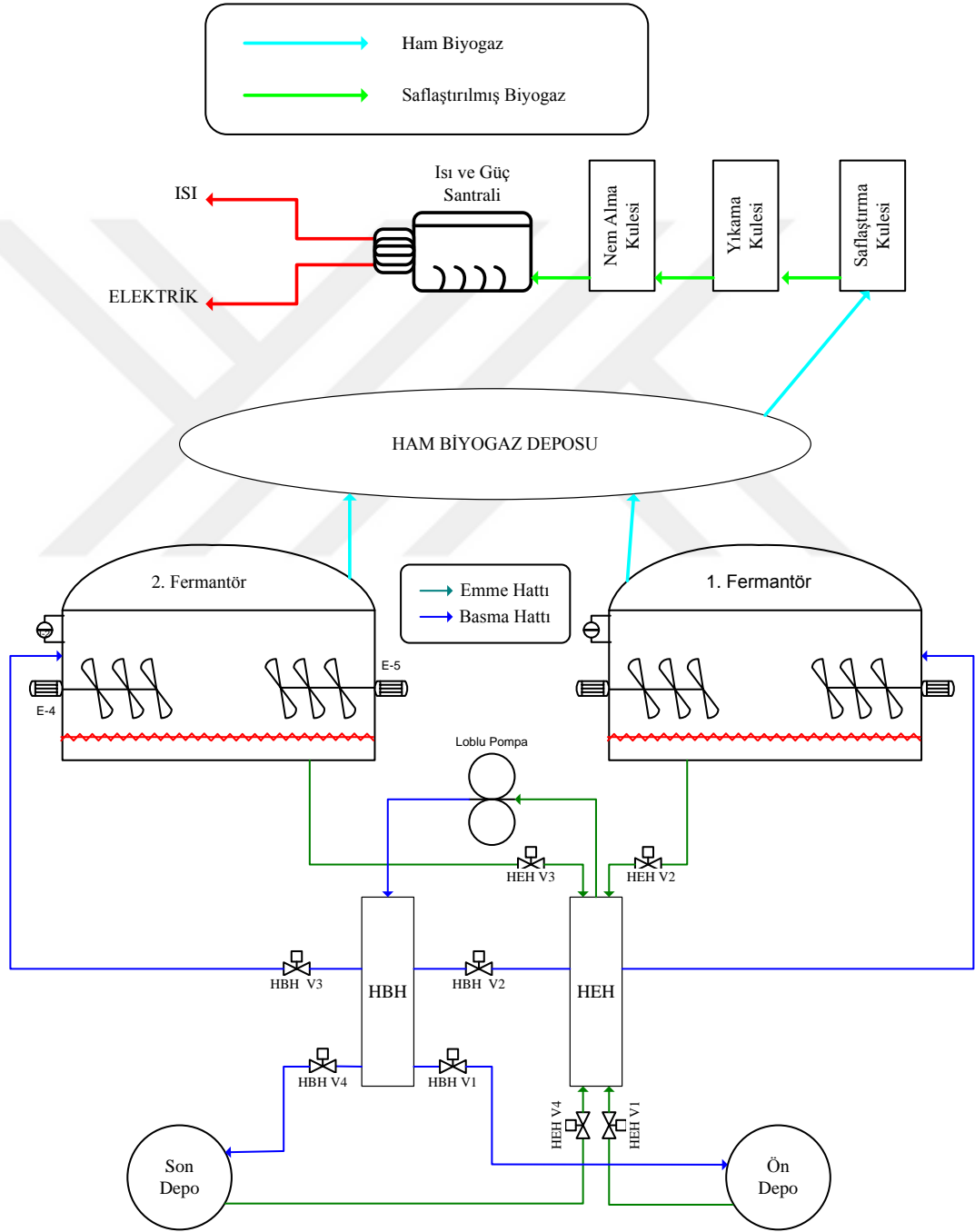
MATERYAL VE METOT

4.1. BİYOGAZ ÜRETİMİ

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyogaz, organik substratların (bir enzimin etkisiyle reaksiyona giren madde) oksijen yokluğunda biyolojik bozunumu ile yakıtı dönüşme sürecidir ve anaerobik fermantasyon olarak adlandırılır [80]. Biyogaz üretiminde bu yöntem yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [81]. Anaerobik fermantasyon, uygulamadaki kullanılabilirliği açısından kolay bir teknik olup, çevreye olan negatif etkisi oldukça azdır ve enerji geri kazanım potansiyeli yüksektir [82–86]. Biyogaz üretiminde hammadde olarak büyükbaş hayvan gübresi, domuz gübresi, kanatlı gübresi, tahıl grubu ürünlerin samanları (buğday, arpa, çavdar), sebze ve meyve atıkları, mısır sapları ve artıkları, ziraat atıkları, dökülmüş ağaç yaprakları, insan atığı, çimen, süt prosesi atıkları ve yemek atıkları kullanılmaktadır [81,87–90]. Biyogazın verimini arttırmak için, farklı oranlardaki biyolojik ve organik atıkların karıştırılması sonucu fermantasyon işlemine tabi tutularak (kofermantasyon) biyogaz üretilebilir. Bu yöntem ile yüksek amonyak ve sülfür konsantrasyonlarının biyogaz üretimini engelleyen etkileri azaltılabilir [81,91].

Yapılan çalışmada, tavuk gübresinin inhibasyon etkisi, peyniraltı suyunun düşük pH değeri ve hızlı fermantasyonu ile büyükbaş hayvan gübresinin nispeten düşük biyogaz üretim potansiyeli gözetilerek bu maddelerin kofermantasyonu ile biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı materyallerin anaerobik fermantasyonun gerçekleştirilebilmesi için bir adet ön depo, iki adet fermenter ve son depo olmak üzere dört ana depolama tankı paslanmaz çelik malzemedan üretilmiştir. Biyogaz üretim sistemi ana elemanlarının yer aldığı şema Şekil 4.1’de verilmiştir. Biyogaz üretimi aşamasında, günlük yaklaşık 150 kg (kütlesel olarak %35’i su, %17’si peyniraltı suyu, %40’ı büyük baş hayvan gübresi ve %8’i tavuk gübresi) substrat ön

depoda hazırlanmakta ve bir loblu pompa yardımı ile HBH ve HEH (Hammadde Emme Hattı, Hammadde Basma Hattı) kullanılarak fermentere gönderilmektedir. Substrat fermenterde 37 °C sabit sıcaklıkta anaerobik fermentasyona tabi tutularak biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen biyogaz, 24 m³'lük bir depoda depolanmıştır.



Şekil 4.1. Biyogaz üretim sistemi şeması.

4.2. BİYOGAZIN SAFLAŞTIRILMASI

Biyogaz elde edildikten sonra, içten yanmalı motorlarda yakıt olarak veya yakılarak ısı enerjisi şeklinde kullanılabilir. Ancak, biyogazın içeriğindeki H₂S varlığı birçok ekipmanda yıpratıcı ve toksik etkiye sahip olduğu için saflaştırma işlemi gerekmektedir.

Aktive edilmiş karbon ile adsorpsiyon biyogaz içeriğindeki H₂S'i saflaştırma için en uygun yöntemlerden biridir. Ancak, yüksek işletme maliyetlerinden dolayı, doğal materyallerin (ağaç, torf, kömür, linyit, vb.) yanı sıra endüstriyel/ tarımsal/ evsel atıklar ya da cüruf, ince kül, küspe, kırmızı çamur gibi yan ürünler kullanılarak düşük maliyetli alternatif emicilerin araştırılması desteklenmektedir [92-97]. Bu amaçla, demir-çelik endüstrisi atığı granüle cüruf ve yüksek fırın cürufu ile doğada bol miktarda bulunan ve düşük maliyetli ponza taşı ile biyogaz saflaştırılması incelenmiştir.

H₂S saflaştırma verimliliği, Eşitlik 4.1'de gösterildiği gibi ölçülen H₂S girdi ve çıktı değerleri sayesinde verilebilir [16].

$$\%H_2S \text{ Saflaştırma} = \frac{H_2S \text{ giriş} - H_2S \text{ çıkış}}{H_2S \text{ giriş}} \times 100 \quad (4.1)$$

Verilen eşitlikte;

% H₂S Saflaştırma: H₂S saflaştırma verimliliğinin yüzdesini,

H₂S giriş : Saflaştırma kulesi girişi öncesi ölçülen biyogazdaki H₂S değerini,

H₂S çıkış : Biyogazın saflaştırma kulesi çıkışı sonrası ölçülen H₂S değerini vermektedir.

Deneyleerde kullanılan granüle cüruf, yüksek fırın cürufu ve ponza taşı malzemelerinin yapısal özelliklerinin incelenmesinde EDX, in-lens SE, SE2, BSE (EsB) ve STEM dedektörleri, sıcak tabla ve yük dengeleyici ataçmanlara sahip yüksek çözünürlük özellikli CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM marka

taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. İncelemelerde kullanılan SEM Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. SEM cihazı.

4.2.1. Granüle Cüruf Ve Yüksek Fırın Cürufu

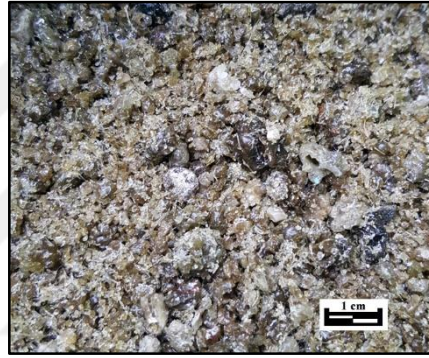
Granüle cüruf, tamamen saf olmayan metallerin eritildiği zaman aralarındaki yoğunluk farkı nedeniyle daha hafif metallerin yüzeyde birikip havayla temas ettiği anda oksitlenmesi sonucu oluşur. Granüle cüruf günümüzde inşaatta, tarım sektöründe, çimento ve seramik yapımı gibi değişik amaçlarla kullanılmaktadır.

Yüksek fırın cürufu (YFC), demir-çelik tesislerindeki yüksek fırınlarda demir üretimi esnasında açığa çıkan bir yan üründür. Demir filizleri içeren kaya yapıları yüksek fırın olarak adlandırılan fırınlarda 1400 °C’de sıcaklığa maruz bırakılırlar ve bu sıcaklıkta demir filizleri erir. Eriyen demir filizleri aşağı doğru akor halinde akarlar. Geriye ise, 1400 °C’de sıcaklığa maruz kalmış olan kayaç kalıntıları kalır ve bu kalıntılar açık havada soğuduktan sonra 2-5 mm arasında tane boyutuna sahip kum görüntüsü alır.

Granüle cüruf ve yüksek fırın cürufu ile yapılan deneylerde Fe_2O_3 ile H_2S arasındaki kimyasal reaksiyonun etkisi ile üretilen biyogazda bulunan H_2S 'in saflaştırması incelenmiştir. Fe_2O_3 ile H_2S arasındaki kimyasal reaksiyonun denklemi 4.1'de verilmiştir [79].



Yapılan deneylerde Karabük Demir-Çelik fabrikasından temin edilen granüle cüruf ve YFC kullanılmıştır. Karabük Demir-Çelik fabrikasından temin edilen YFC görüntüsü Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

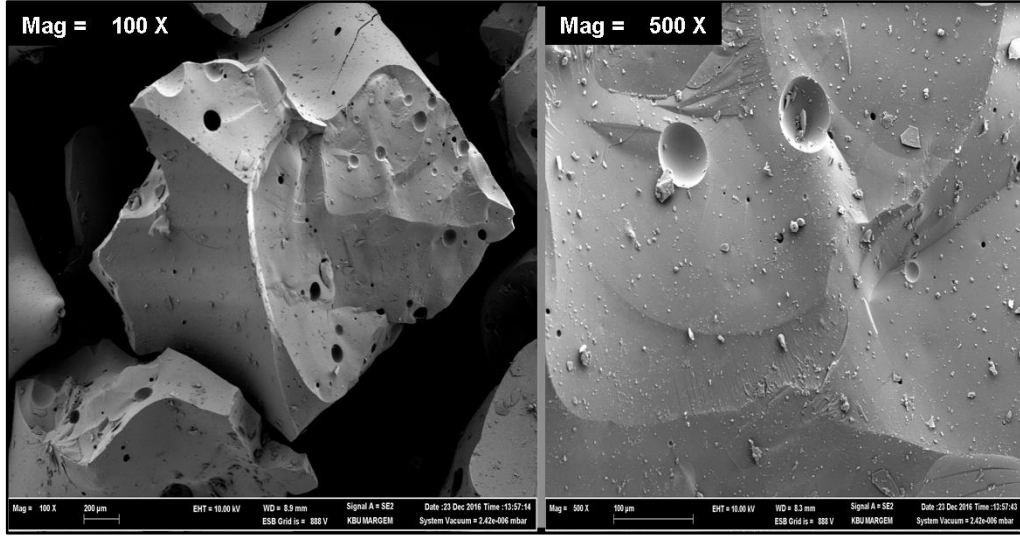


Şekil 4.3. Deneyde kullanılan yüksek fırın cürufu.

Çizelge 4.1'de Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünün YFC için EDX değerleri verilmiştir. Şekil 4.4'te yüksek fırın cürufunun iç yapısının yüz ve beş yüz kat büyütülmüş SEM görüntüleri yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Karabük D. Ç. Fabrikasında üretilen YFC element içeriği.

Element	Kütlesel Oran (%)
C	8,95
O	32,21
Na	0,43
Mg	2,18
Al	3,20
Si	21,49
K	0,41
Ca	22,21
Mn	3,41
Fe	5,52



Şekil 4.4. Yüksek fırın cürufunun SEM görüntüleri.

Karabük Demir-Çelik fabrikasından alınan granüle cüruf, 6-10 mm elekten geçirilerek elek altı ve üstü olarak ayrılıp sınıflandırıldıktan sonra içerisindeki toz ve diğer kirleticileri temizlemek için yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında, Şekil 4.5'te gösterildiği gibi düzgün bir şekilde serilmiş ve kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 4.5. Granüle cürufun hazırlanması.

Kuruyup içeriğindeki nemi giderilen granüle cüruf Şekil 4.6'da gösterildiği gibi deneylerde kullanılacak saflaştırma kulesine konulmak üzere hazır hale getirilmiştir

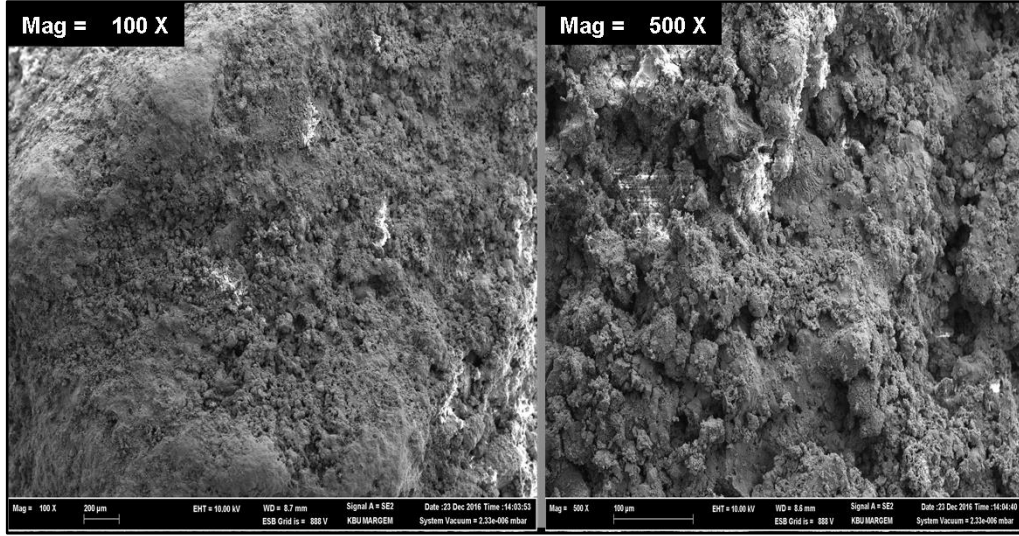


Şekil 4.6. Deneyde kullanılan granüle cüruf.

Çizelge 4.2'de Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünün granüle cüruf için vermiş olduğu EDX değerleri verilmiştir. Şekil 4.7'de granüle cürufun içyapısının yüz ve beş yüz kat büyütülmüş SEM görüntüleri yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Karabük D. Ç. Fabrikasında üretilen granüle cürufun element içeriği.

Element	Kütleli Oran (%)
C	8,72
O	35,24
Al	0,70
Si	2,20
P	1,51
S	0,64
K	0,22
Ca	37,69
Mn	4,20
Fe	8,88



Şekil 4.7. Granüle cürufun SEM görüntüleri.

4.2.2. Ponza Taşı

Ponza taşı, köpük benzeri bol gözenekli volkanik bir taştır. Ponza taşıdaki boşluklar oluştuğu ortama göre yuvarlak, uzun ya da tablamsı olabilir [98,99]. Ponza taşı sanayi, inşaat ve tarımsal alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, yapısı itibari ile süngere benzediğinden filtrasyon amaçlı olarak ta kullanılmaktadır. Yapılan deneylerde ülkemizde bol miktarda rezerv potansiyeline sahip, gözeneklilik değeri yüksek, Nevşehir bölgesinden temin edilen ponza taşı kullanılmıştır. Çizelge 4.3'te Karabük Üniversitesi Demir Çelik Entsitüsünün ponza taşı EDX değerleri verilmiştir.

Yapılan çalışmada, ponza taşının içeriğindeki Fe_2O_3 ile H_2S arasındaki kimyasal etkileşim Denklem 4.2'de gösterilmiş olup bu reaksiyon sonucu biyogazdaki H_2S saflaştırma incelenmiştir [88].



İlk olarak ponza taşı 4-9 mm ve 4-18 mm eleklerden geçirilerek sınıflandırılmıştır. Sonrasında Şekil 4.8'de içeriğindeki nemin giderilmesi için ince bir tabaka halde bir naylon örtüye serilmiş ve kurulmuştur.

Çizelge 4.3. Ponza taşının element içeriği.

Element	Kütlesel Oran (%)
C	13,24
O	22,13
Mg	0,30
Al	2,55
Si	23,65
P	3,04
S	0,53
K	1,30
Mn	12,50
Fe	20,77

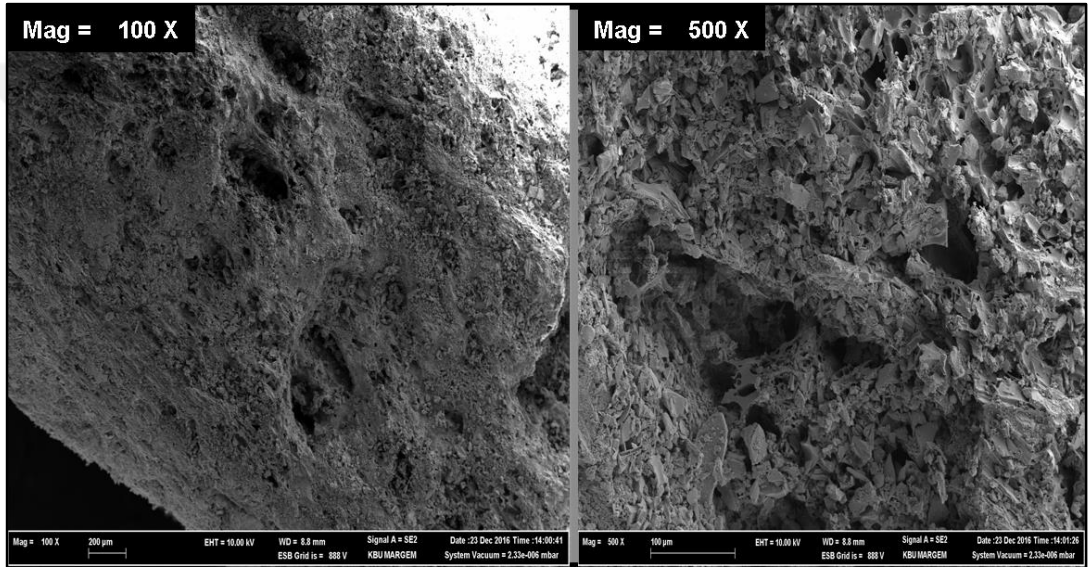


Şekil 4.8. Ponza taşı sınıflandırma ve kurutma.

Kurutma işleminin ardından deneylerde kullanılan ponza taşı, Şekil 4.9'da gösterildiği gibi saflaştırma kulesine doldurulmak üzere hazır hale getirilmiştir. Şekil 4.10'da Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünün ponza taşının iç yapısının yüz ve beş yüz kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.9. Deneylerde kullanılan ponza taşı.



Şekil 4.10. Ponza taşının SEM görüntüleri.

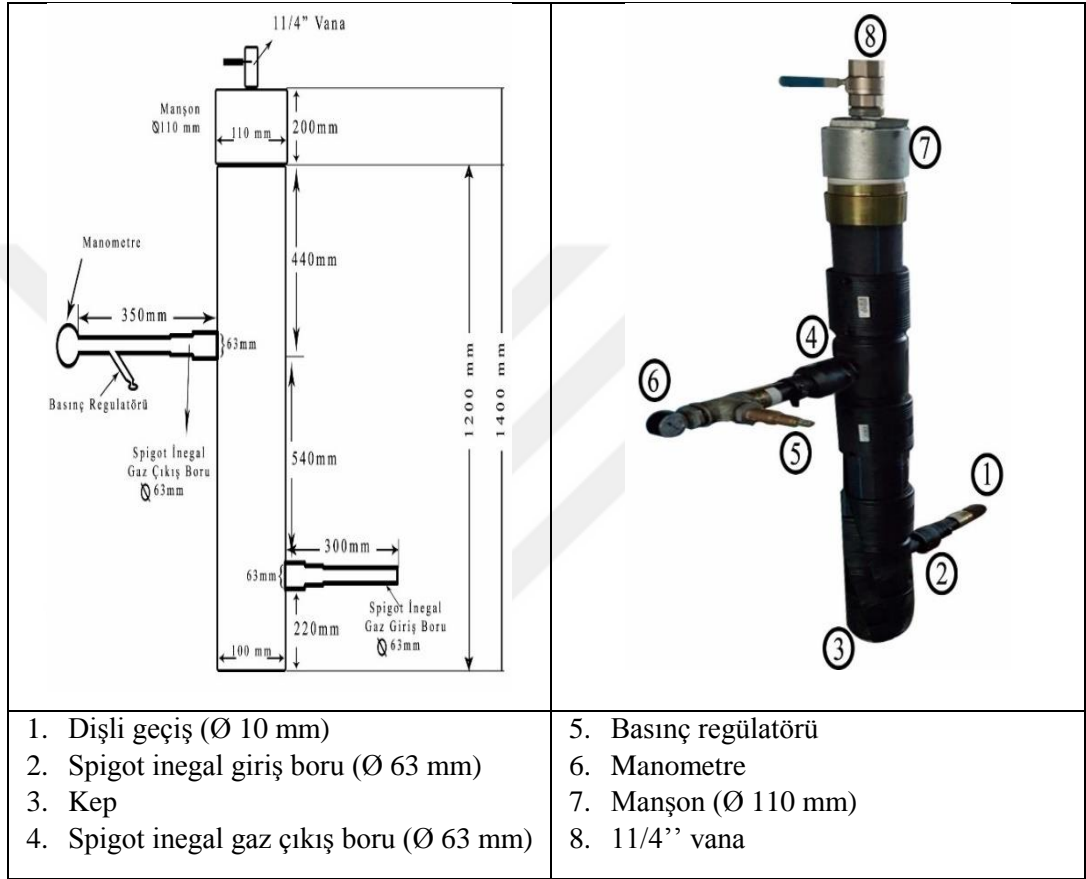
4.3. SAFLAŞTIRMA SİSTEMLERİ

4.3.1. Sabit Basınçta Saflaştırma

Kurulan deney sisteminde basınç sabit tutulmuş, imalatı yapılan biyogaz saflaştırma kulesi içerisine ayrı ayrı yerleştirilen farklı malzemeler (granüle cüruf, ponza taşı, yüksek fırın cürufu ve karışımı) içerisinden değişik debi oranlarında (3, 6, 9 L/dak.) geçirilmiş ve mazlemelerin H₂S saflaştırma oranları incelenmiştir.

Biyogaz saflaştırma kulesi olarak Şekil 4.11’de gösterildiği gibi basınca dayanıklı ve sızdırmaz olan çapı 100 mm, boyu 1400 mm Polietilen 100*10 boru kullanıldı.

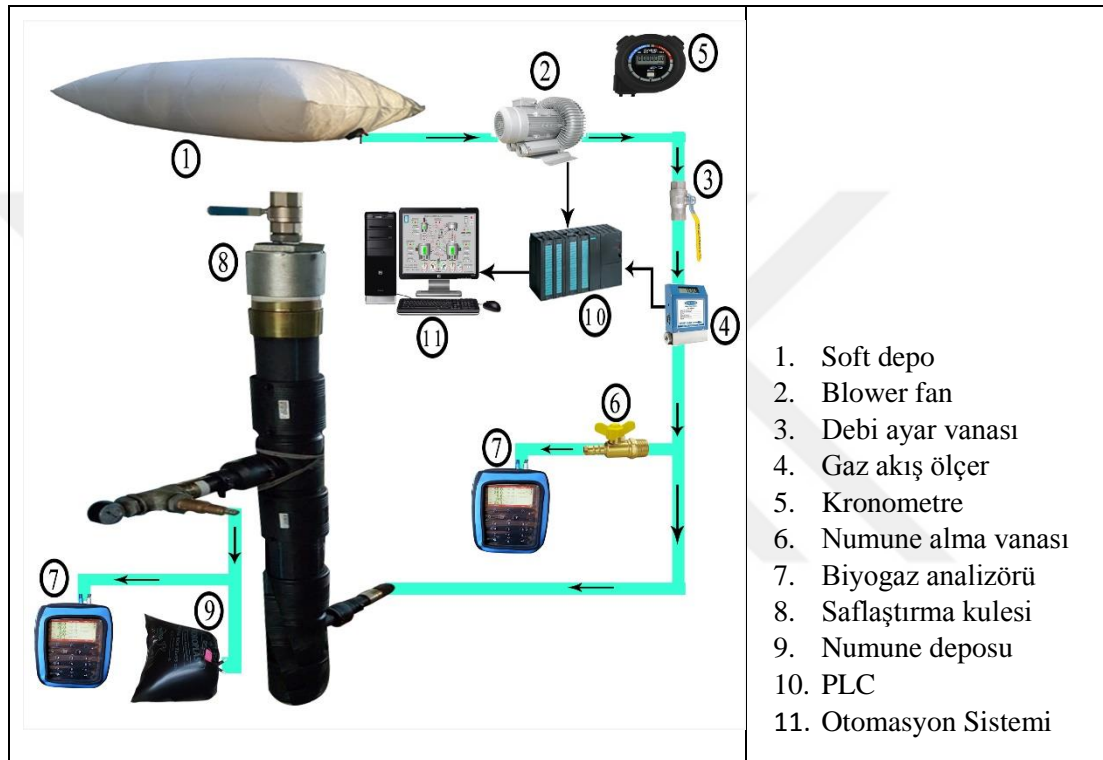
Tasarlanan saflaştırma kulesi, malzeme dolum ve boşaltımının kolay olması için üst kısmı manşon vana ile açılıp kapatılabilecek şekilde, diğer tarafı ise sabit kapalı olarak imal edilmiştir. Kulenin alt tarafına ve kulenin üst tarafına ayrı ayrı spigot inegal 63 mm gaz giriş ve çıkış borusu kullanılmıştır. Basınç düzenlenmesi için kulenin gaz çıkış hattına basınç regülatörü ve manometre konulmuştur.



Şekil 4.11. Saflaştırma kulesi.

Deneyleerin süre ölçümü dijital kronometre ile toplam geçen gazın miktarını ölçmek için kullanılmış olup deneye başlandığı anda çalıştırılmış ve deney bitişinde durdurulmuştur. Biyogaz ilk olarak depodan blower fan ile çekilmiş ve yine blower fan ile saflaştırma kulesinden geçirilmek üzere basılmıştır. Biyogaz saflaştırma kulesi öncesi gaz akış ölçerden geçirilerek debi oranı, debi ayar vanası ile sabitlenmiş ve Programlanabilir Mantıksal Denetleyici (PLC) vasıtası ile bilgisayarda kurulu bulunan Merkezi Denetleme Kontrol ve Veri Toplama Sistemi (SCADA) programı ile toplam geçen gazın debisi takip edilmiştir. Deneye debi oranı sabitlendiği anda

başlanmıştır. Saflaştırma kulesi öncesi biyogazın içeriğindeki gazlar GA 5000 biyogaz analizörü ile ölçülmüş ve kayıt edilmiştir. Biyogaz, saflaştırma kulesinden geçtikten sonra analizör ile tekrar ölçülmüş ve kayıt edilmiştir. Saflaştırma kulesinden çıkan gaz numune torbasında depolanmıştır. Şekil 4.12’de sabit basınçta farklı debiler için kurulan deney sisteminde kullanılan ekipmanlar ve deneyde kullanılan biyogazın saflaştırma işlemi akış şeması verilmiştir.

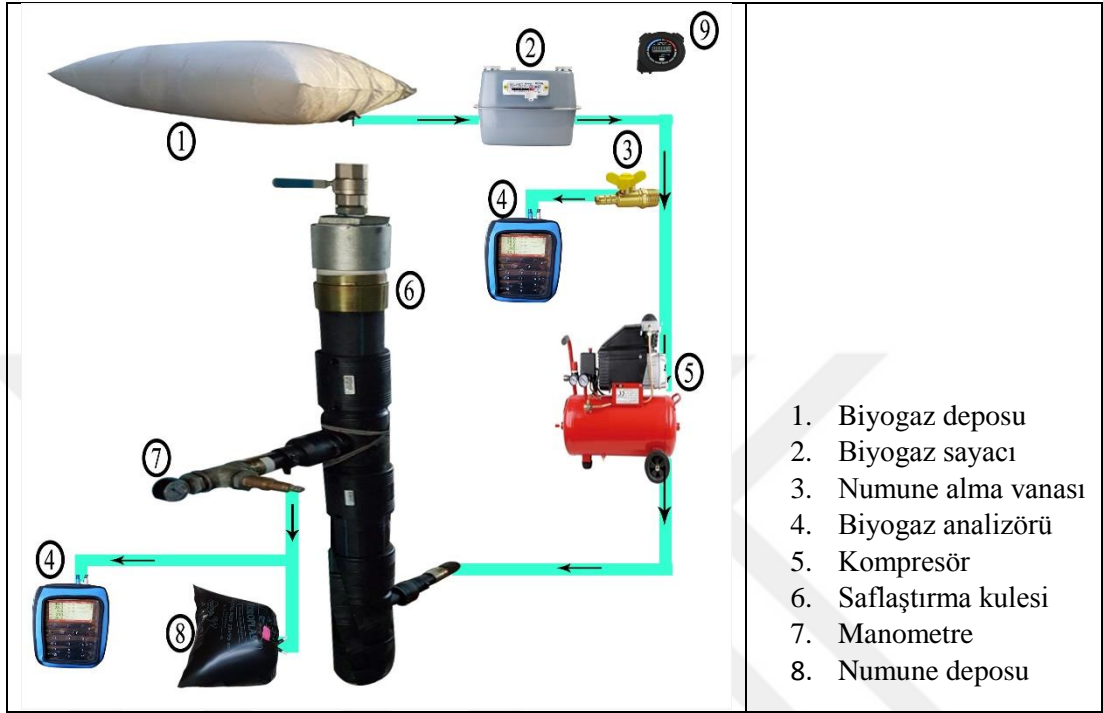


Şekil 4.12. Sabit basınç için H₂S giderim sistemi

4.3.2. Farklı Basınçlar İçin Saflaştırma

H₂S, CH₄'e göre daha küçük molekül yapısına sahip olduğundan farklı basınçlar altında (0,5-1-1,5 bar), cüruf ve ponza taşının H₂S tutma ve CH₄ geçirme kapasitesi incelenmiştir. Yapılan deneylerde, kompresör vasıtası ile depodan çekilen biyogaz basınç regülatörü ile istenilen basınca sabitlenip manometre ile kontrol edildikten sonra dijital kronometre başlatılmış ve gaz sayacı okunmuştur. Sayaçtan geçen biyogaz, kompresör öncesi analizör ile biyogazın içeriğindeki gazlar ölçülmüş ve kayıt altına alınmıştır. Saflaştırma kulesi sonrası biyogaz numune deposunda biriktirilmiş ve biyogazın içeriğindeki değişim tekrar analizör ile ölçülüp kayıt altına

alınmıştır. Deney bittiği anda kronometre durdurulmuş ve sayaç tekrar okunmuştur. Şekil 4.13'te farklı basınçlarda yapılan deneyler için kurulan sistem ekipmanları ve akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı basınçlar için H₂S giderim sistemi

4.4. DENEY SİSTEMİNDE KULLANILAN ELEMANLAR

Deney sisteminde biyogaz analizörü, gaz sayacı, gaz akış ölçer, blower fan, kompresör ve PLC ve otomasyon sistemi kullanılmış olup, biyogaz sayacı, biyogaz akış ölçer ve biyogaz analizörünün ölçüm aralıkları ve teknik özellikleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Deneyleerde kullanılan cihazların teknik özellikleri.

No	Ölçüm cihazı	Ölçüm aralığı	Hassasiyet
1	Biyogaz sayacı (Meter Italia MG16)	0,16-25 m ³ /h	%<1
2	Biyogaz akış ölçer (New-Flow TLF-09-A)	0-10 l/min	%±1
3	Biyogaz analizörü (Geotech GA 2000)		
	CH ₄	%0-100	%<1
	CO ₂	%0-100	%<1
	O	%0-25	%0,3
	H ₂ S	0-10000 ppm	%0,80

4.4.1. Biyogaz Analizörü

İmal edilen saflaştırma kulesi öncesinde ve sonrasında biyogazın içeriğinin belirlenmesi amacıyla Geotech marka GA 5000 model portatif biyogaz analiz cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.14'te gösterilen ve Ek A'da kalibrasyon sertifikası verilen GA 5000 gaz analizörü, biyogazın içeriğinde bulunan CO₂, O₂, H₂S ve CO gazlarının miktarlarını hassas bir şekilde tespit edebilen bir cihazdır.



Şekil 4.14. GA 5000 Biyogaz analizörü.

4.4.2. Biyogaz Sayacı

Basınç ile H₂S gideriminde, saflaştırma kulesi öncesi biyogaz körüklü tip Meter Italia marka, MG16 model gaz sayacından geçirilerek debi tespit edilmiştir. Gaz sayacının ölçüm aralığı 0-25 m³/h'tir ve <%1 hassasiyet değeri ile kullanılan biyogaz miktarını tespit edilebilecek özelliktedir. Kompresör sabit basınca ayarlandığı anda

dijital kronometre çalıştırılarak debi hesabı yapılmıştır. Şekil 4.15'te gaz sayacının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.15. Gaz sayacı.

4.4.3. Gaz Akış Ölçer

Fermentörlerde üretilen günlük ve toplam biyogaz miktarını belirlemek için ve farklı debilerdeki deneyleri yapabilmek için Şekil 4.16'da gösterilen New-Flow marka TLF-09-A model akış ölçer kullanılmıştır. Kullanılan gaz akış ölçerin ölçüm aralığı 0-10 L/dak. olup diğer teknik özellikleri Ek B'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Gaz akış ölçer.

4.4.4. Fan

Basıncın sabitlenebilmesi, depodaki biyogazın saflaştırma kulesine gönderilmesinde blower fan kullanılmıştır. 0,25 kW'lık güce sahip olan blower fanın emme ve basma

hatlarının değişebilmesi için PVC borudan vana sistemi kurulmuştur. Şekil 4.17’de Blower fan ve kullanılan boru düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Blower fan.

4.4.5. Kompresör

Farklı basınçlarda deneylerin yapılabilmesi için Cora marka 2 HP kompresör kullanılmıştır. Kompresörün depodan biyogazı çekebilmesi için giriş kısmı değiştirilmiş ve farklı basınçlarda (0,5-1,0-1,5 bar) saflaştırma kulesine göndermiştir. Kullanılan kompresör Şekil 4.18’de gösterilmiş, teknik özellikleri ise, Ek C’de verilmiştir.



Şekil 4.18. Kompresör.

4.4.6. SCADA ve Otomasyon Sistemi

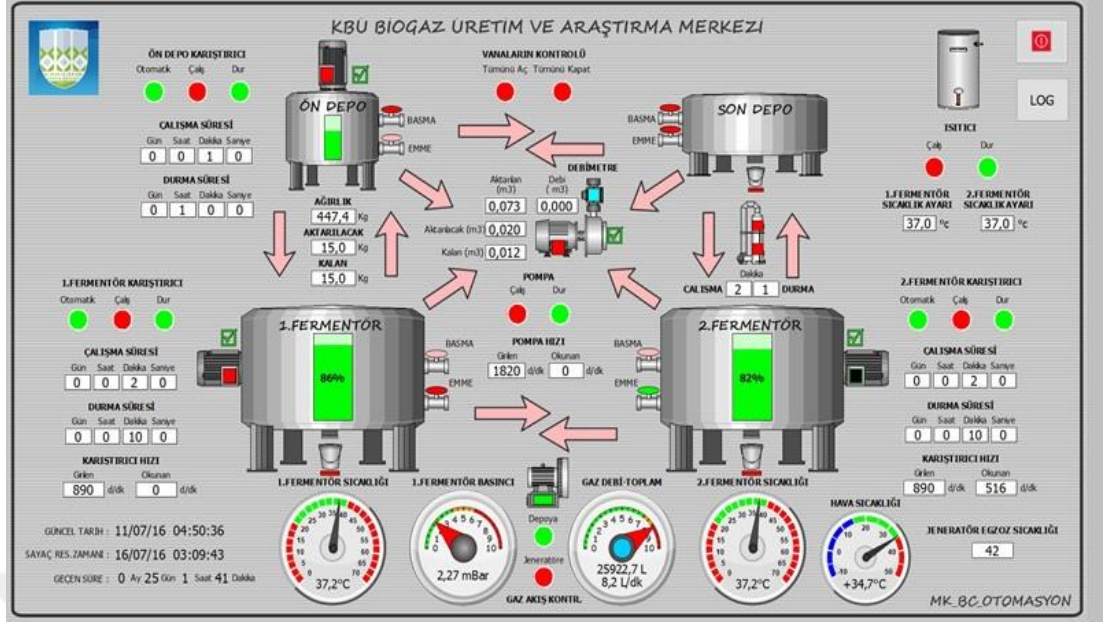
Programlanabilir mantıksal denetleyici (PLC), veri işleme, sayma, karşılaştırma, aritmetik gibi bir veya birkaç işlem yaptıktan sonra çıkışa atayan, programlama

desteği olan entegre bir cihazdır. PLC'lerin Merkezi İşlem Birimi (CPU), hafıza, programlama makinesi (operatör paneli), güç katı ve giriş/çıkış bölümleri olmak üzere beş ana parçası bulunmaktadır. Kurulan sistemde Simens S7 300 marka PLC kullanılmıştır.

Türkçede “Merkezi Denetleme Kontrol ve Veri Toplama Sistemi” olarak tanımlanan SCADA, veri tabanına dayalı kapsamlı ve entegre bir kontrol ve izleme sistemidir. Kısaca bilgisayarlardan, haberleşme aletlerinden, algılayıcılardan veya diğer aygıtlardan oluşturulmuş denetlenebilen ve kontrol edilen bir sistemin genel adıdır.

Bir işletmede süreçler için gözetleyici denetim ve veri toplama işlemlerini yapan sistemler için kullanılan SCADA sistemleri, girdi, üretim ve çıktı takibi süreçlerinin denetiminde PLC gibi çeşitli araçlarla birlikte işletmenin üretim kontrolü ve takibine yönelik bir alt yapı oluştururlar. SCADA işletme genelinde herkese, her zaman erişebilecekleri, gerçek zamanlı ve ayrıntılı bilgiyi sağlar.

SCADA yazılımı ile sensör ve cihazlardan gelen bilgiler doğrultusunda veri toplama, verilerin kaydı ve saklanması, izleme, kontrol işlemleri gerçekleştirilebilir. Karabük Üniversitesi Biyogaz Araştırma Merkezinde kullanılan SCADA yazılımı ile anlık üretilen biyogaz, toplam üretilen biyogaz ve biyogazın akış oranını takip ve kayıt altına alınmıştır. Şekil 4.19’da SCADA yazılımının kullanıcı ara yüzü görülmektedir.

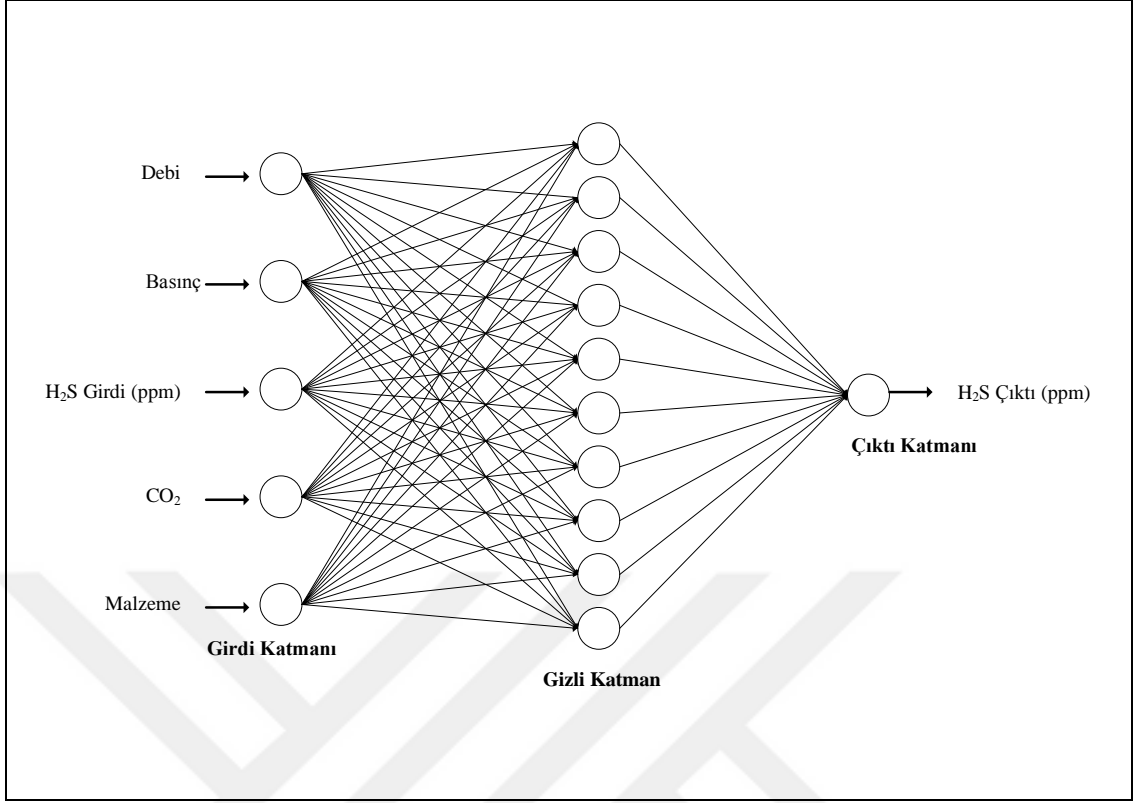


Şekil 4.19. SCADA yazılımının kullanıcı ara yüzü.

4.5. YAPAY SİNİR AĞI

YSA, biyolojik sinir sistemine benzeyen bir bilgi sistemidir [100]. YSA, eğitim sırasında ayarlanabilen sayısal ağırlıklara sahip bağlantılar ile birbirlerine bağlı nöronlardan oluşur. YSA yapıları, her biri kendi nöronlarına sahip olan bir giriş katmanı, gizli katman ve çıktı katmanı içerir [101].

Yapılan çalışmada, öğretmenli öğrenme stratejisini kullanan YSA'lardan Çok Katmanlı Algılayıcı (ÇKA) ağı kullanılarak saflaştırma kulesinden geçen biyogazın H₂S çıktı değeri tahmin edilmiştir. Önerilen ÇKA modeli Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Önerilen ÇKA modeli.

ÇKA ağıнын proses elemanlarını birbirine bağlayan bağlantıların ağırlıklarının başlangıç değerlerinin hangi aralıkta olabileceği, öğrenme katsayısı ve momentum katsayısı geliştirilen uygulama ile belirlenebilmektedir. ÇKA ağıнын eğitimi, geliştirilen ara yüzdeki iterasyon (epoch) sayısının tamamlanması veya hatanın belirlenen değerin altına düşmesi halinde durdurulmaktadır.

H₂S ppm miktarının tahmin edilmesinde 5 girdi kullanıldığı için, önerilen ağdaki girdi katmanında 5 nöron ve çıktı katmanında 1 nöron bulunmaktadır. Gizli katmandaki nöron sayısı ise geliştirilen uygulama ile değiştirilebilmektedir.

ÇKA ağı test seti sonucunda elde edilen H₂S çıktı tahmin değerleri ile gerçek değerleri arasındaki Ortalama Karesel Hata (MSE), ortalama karesel hata karekökü (RMSE), Ortalama Mutlak Yüzde Hata (MAPE) ve korelasyon katsayıları (R) hesaplanmaktadır. YSA modellerinde, gizli katman nöronlarının sayısı Denklem 4.3'te gösterildiği gibi bulunur [102].

$$NN = \frac{I+O}{2} + \sqrt{S} \quad (4.3)$$

NN : Gizli katman nöronlarının sayısı

S : Yapay sinir ağında kullanılan eğitim verilerinin sayısı

I : Girdi parametrelerinin sayısı

O : Çıktı parametrelerinin sayısı

$$NN = \frac{5+1}{2} + \sqrt{12} = 6,5 \quad (4.4)$$

Duyarlılık testi, RMSE performans göstergesine göre gizli katman nöronlarının sayısını belirler. Gizli katman nöronlarının sayısı, tahmin edilen gizli katman nöronlarının sayısal denklemi ile elde edilen eşitlikten ± 5 değişkenlik gösterebilir. Bu sebepten dolayı RMSE değerinin bulunmasında 7 ± 5 (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) aralığındaki tüm değerler modelde değerlendirilmiştir. Çizelge 4.5'te kullanılan ağ hakkındaki bilgiler verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kullanılan ağ hakkındaki bilgiler.

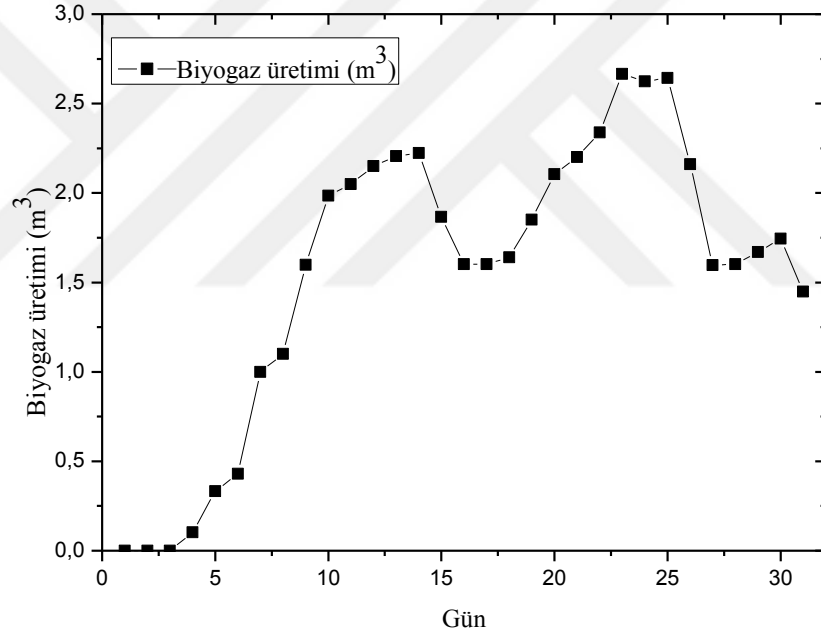
Ağ türü	İleri beslemeli geri yayılım algoritmasının kullanıldığı çok katmanlı algılayıcı
Girdi katmanı nöron sayısı	5
Gizli katman sayısı	1
Gizli katman nöron sayısı	10
Çıktı katmanı nöron sayısı	1
Toplam veri sayısı	18
Eğitim için kullanılan veri sayısı	12
Test için kullanılan veri sayısı	6
Öğrenme katsayısı	0,2
Momentum katsayısı	0,2
Eğitimi durdurma koşulu	10000 iterasyon veya hata oranının 0,0001'den küçük olması durumunda

Farklı denemelerin sonucu olarak geliştirilen modelde öğrenme hızı ve momentum oranı olarak 0,2 değeri kullanılmıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

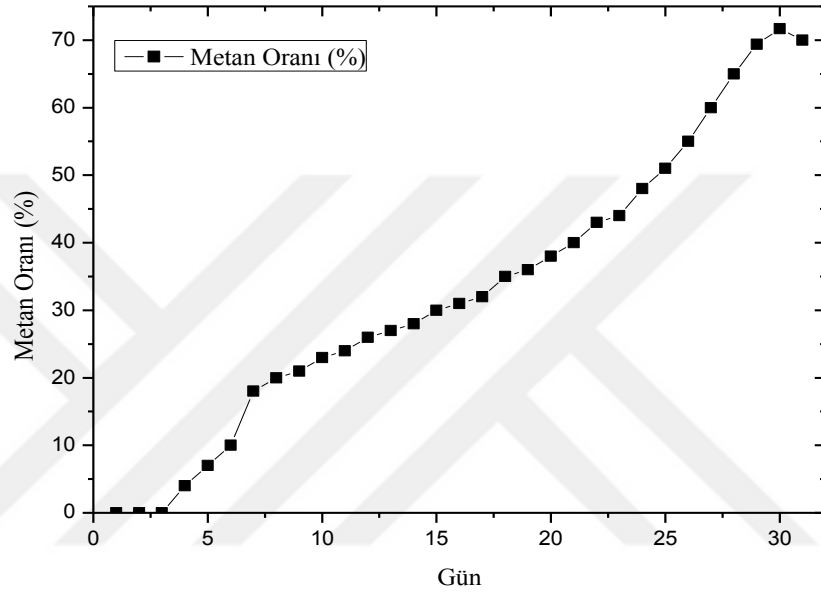
Yapılan çalışmanın ilk aşamasında, pilot ölçekli kurulan bir biyogaz sisteminde, kofermantasyon yöntemi ile sürekli beslemeli olarak üretilen biyogazın, günlük olarak üretim miktarındaki değişim Şekil 5.1’de ve bir aylık süreç boyunca biyogazın içeriğindeki CH₄ oranı değişimi Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Biyogaz üretim miktarının zamana göre değişimi.

Biyogaz üretiminin başlanmasından itibaren ilk 10 günün sonunda biyogaz üretimi ortalama 1,6 m³/gün seviyesine ulaşmış ve sonraki günlerde biyogaz üretim miktarı değişiklik göstermiştir. Zamana bağlı olarak üretilen biyogazın CH₄ içeriği %71’e kadar artış göstermiş ve üretilen gaz deneylerde kullanılmak üzere, 24 m³’lük 2 adet depoda toplam 48 m³ olana kadar biriktirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, üretilen biyogazın imal edilen saflaştırma kulesinden öncelikle sabit basınçta ve 3 L/dak., 6 L/dak. ve 9 L/dak. değişken debi değerlerinde, sırasıyla granüle cüruf (6-10 mm), ponza taşı (4-9 mm) ve karışım (4-18 mm ponza taşı ile yüksek fırın cürufu) içerisinde geçirilmesi sonucu farklı H₂S saflaştırma oranları elde edilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.2. Biyogaz içeriğindeki % CH₄ miktarının zamana göre değişimi.

Çizelge 5.1. Granüle cüruf malzemesi için farklı debi sonuçları.

Granüle Cüruf (6-10 mm) Farklı Debi Sonuçları				
Debi 3 L/dak.				
	CH₄	C₂O	O₂	H₂S
Giriş	15,5	9,0	15,2	49
Çıkış	15,5	8,3	14,6	14
Değişim	%0	%8	%4	%71
Debi 6 L/dak.				
Giriş	25,7	16,1	11,9	116
Çıkış	25,7	14,2	13,1	30
Değişim	%0	%12	-%10	%74
Debi 9 L/dak.				
Giriş	36,2	23,6	8,2	198
Çıkış	35,1	20,2	9,9	46
Değişim	%3	%14	-%21	%77

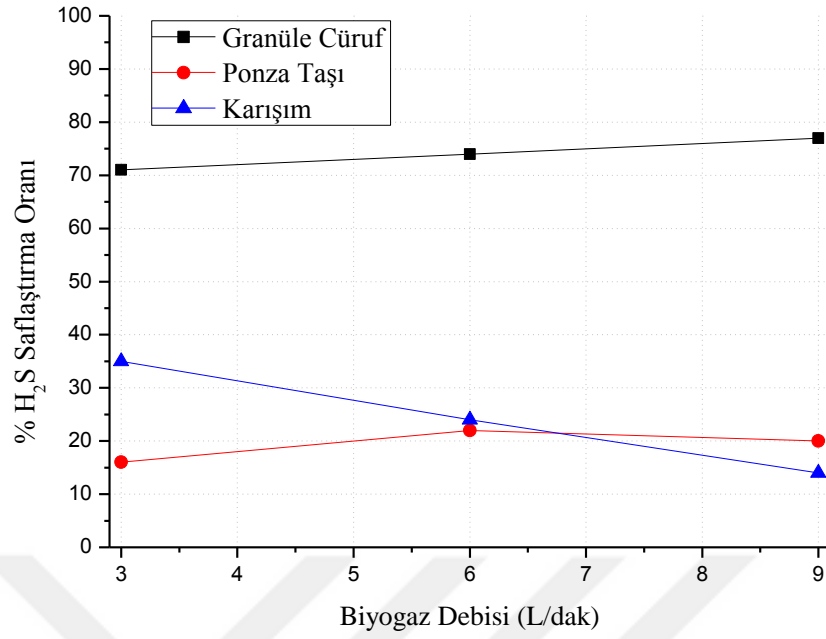
Kullanılan farklı mazlemeler için artan biyogaz debi değerleri ile H₂S saflaştırma oranları yüzde olarak farklı değerler göstermiş olup; granüle cüruf malzemesi için saflaştırma oranı düzgün bir şekilde artarken, ponza taşı ile yüksek fırın cürufundan oluşan karışımın saflaştırma oranı doğrusal bir şekilde gerçekleşmiştir. Şekil 5.3'te gösterildiği gibi ponza taşı ile saflaştırmada, debi 6 L/dak. değerine kadar küçük bir artış olsada, daha yüksek debi değerlerinde saflaştırma oranı hemen hemen sabit kalmış önemli bir değişiklik olmamıştır.

Çizelge 5.2. Ponza taşı malzemesi için farklı debi sonuçları.

Ponza Taşı (4-9 mm) Farklı Debi Sonuçları				
Debi 3 L/dak.				
	CH₄	C₂O	O₂	H₂S
Giriş	14,7	8,3	16,2	67
Çıkış	14,6	8,2	16,6	56
Değişim	%1	%1	-%2	%16
Debi 6 L/dak.				
Giriş	23,8	14,4	13,2	130
Çıkış	23,0	13,8	13,6	101
Değişim	%3	%4	-%3	%22
Debi 9 L/dak.				
Giriş	29,8	18,7	11,0	178
Çıkış	28,7	17,6	11,5	143
Değişim	%4	%6	-%5	%20

Çizelge 5.3. Karışımdan oluşan malzeme için farklı debi sonuçları.

Karışım (4-18 mm Ponza Taşı-Yüksek Fırın Cürufu) Farklı Debi Sonuçları				
Debi 3 L/dak.				
	CH₄	C₂O	O₂	H₂S
Giriş	19,2	11,8	14,9	101
Çıkış	17,7	10,8	15,3	66
Değişim	%8	%8	-%3	%35
Debi 6 L/dak.				
Giriş	26,9	17,2	12,0	160
Çıkış	25,5	16,1	12,4	121
Değişim	%5	%6	-%3	%24
Debi 9 L/dak.				
Giriş	32,1	21,0	10,0	205
Çıkış	31,8	20,6	9,9	177
Değişim	%1	%2	%1	%14



Şekil 5.3. Farklı malzemelerin % H₂S miktarının artan debilere göre değişimi.

Biyogaz içeriğindeki H₂S'i farklı basınç şartları altında saflaştırmak amacıyla yapılan çalışmalarda, basınç arttıkça biyogaz içeriğindeki H₂S'in saflaşma oranı düşmüştür, ponza taşı için ise, biyogazın CH₄ oranında artış sağlanmıştır. Farklı basınçlarda yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 5.4, 5.5 ve 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Granüle cüruf malzemesi için farklı basınç sonuçları.

Granüle cüruf (6-10 mm) Farklı Basınç Sonuçları				
Basınç 0,5 Bar				
	CH₄	C₂O	O₂	H₂S
Giriş	44,5	29,4	4,8	260
Çıkış	44	27,1	6,4	195
Değişim	%1	%8	-%33	%25
Basınç 1,0 Bar				
Giriş	43,9	28,6	4,9	269
Çıkış	44,6	27,7	6,1	192
Değişim	-%2	%3	-%24	%29
Basınç 1,5 Bar				
Giriş	44,5	29,4	4,7	278
Çıkış	44,7	28,1	6	192
Değişim	%0	%4	-%28	%31

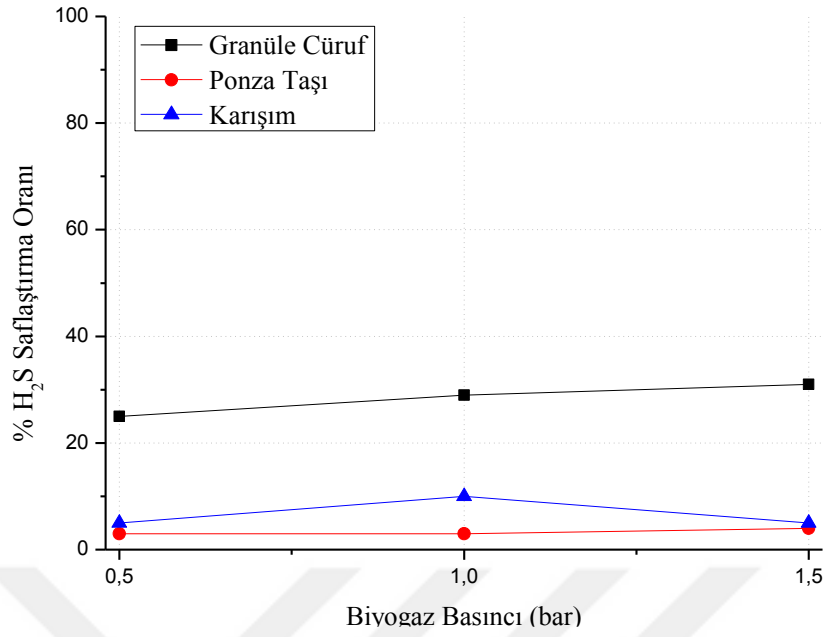
Çizelge 5.5. Ponza taşı malzemesi için farklı basınç sonuçları.

Ponza Taşı (4-9 mm) Farklı Basınç Sonuçları				
Basınç 0,5 Bar				
	CH₄	C₂O	O₂	H₂S
Giriş	43,1	27,9	6,4	286
Çıkış	44,1	28,5	5,9	278
Değişim	-%2	-%2	%8	%3
Basınç 1,0 Bar				
Giriş	40,2	25,9	7	292
Çıkış	44,5	28,7	5,8	283
Değişim	-%11	-%11	%17	%3
Basınç 1,5 Bar				
Giriş	44,9	29,2	5,3	296
Çıkış	44,5	28,8	5,8	284
Değişim	%1	%1	-%9	%4

Çizelge 5.6. Karışımdan oluşan malzeme için farklı basınç sonuçları.

Karışım (4-18 mm Ponza Taşı-Yüksek Fırın Cürufu) Farklı Basınç Sonuçları				
Basınç 0,5 Bar				
	CH₄	C₂O	O₂	H₂S
Giriş	43,6	29,1	5,6	306
Çıkış	42,5	28,4	5,8	291
Değişim	%3	%2	-%4	%5
Basınç 1,0 Bar				
Giriş	43,6	29,1	5,5	306
Çıkış	40,2	26,8	6,8	274
Değişim	%8	%8	-%24	%10
Basınç 1,5 Bar				
Giriş	43,6	29,1	5,5	305
Çıkış	43,2	28,8	5,8	290
Değişim	%1	%1	-%5	%5

Biyogazın saflaştırma kulesine giriş basınç değerleri değiştirilip uygulama yapıldığında, granüle cüruf kullanılan çalışmalarda Şekil 5.4'te görüldüğü gibi basınç arttıkça H₂S saflaştırma oranı artmış, diğer malzemelerin kullanıldığı deneylerde ise önemli bir saflaştırma olmamıştır.



Şekil 5.4. % H₂S miktarının farklı basınçlara göre değişimi.

YSA kullanılan duyarlılık testi sonuçları Çizelge 5.7’de verilmiştir. 5 girdi ve 1 çıktının olduğu YSA yapısı için gizli katmandaki nöron sayısı 10 olarak seçilmiştir. YSA kullanılarak yapılan eğitim ve test verilerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8’de, test veri seti için performans gösterge değerleri ise Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.7. Gizli katmandaki nöron sayısına yönelik duyarlılık testi sonuçları.

Girdiler	Çıktılar	YSA Yapısı	Test verileri için minimum (RMSE*)	Seçilen YSA Yapısı
Debi	H ₂ S Çıktısı	5-2-1	0,0523	
Basınç		5-3-1	0,0302	
H ₂ S Girdisi		5-4-1	0,0161	
CO ₂ Girdisi		5-5-1	0,0213	
Malzeme		5-6-1	0,0197	
		5-7-1	0,0151	
		5-8-1	0,0386	
		5-9-1	0,0236	
		5-10-1	0,0128	X
		5-11-1	0,0178	
		5-12-1	0,0301	

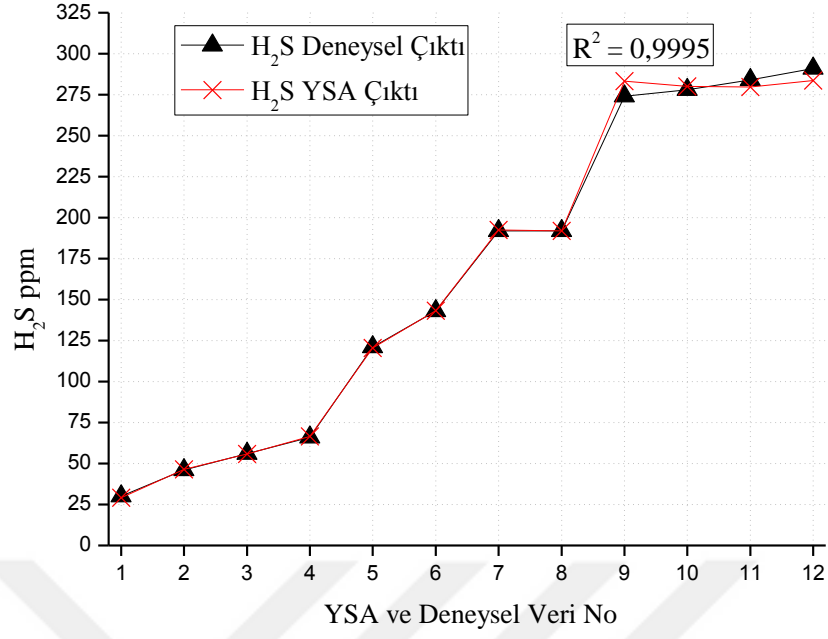
Çizelge 5.8. Elde edilen sonuçlar.

Veri Türü	Deney Türü	Ölçülen H ₂ S Çıktısı	Tahmin Edilen H ₂ S Çıktısı
Eğitim 1	Granüle Cüruf (Debi 6 L/dak.)	30	29,2
Eğitim 2	Granüle Cüruf (Debi 9 L/dak.)	46	46,4
Eğitim 3	Ponza (Debi 3 L/dak.)	56	55,9
Eğitim 4	Karışım (Debi 3 L/dak.)	66	66,5
Eğitim 5	Karışım (Debi 6 L/dak.)	121	120,5
Eğitim 6	Ponza (Debi 9 L/dak.)	143	143,2
Eğitim 7	Granüle Cüruf (Basınç 1 bar)	192	192,4
Eğitim 8	Granüle Cüruf (Basınç 1,5 bar)	192	191,9
Eğitim 9	Karışım (Basınç 1 bar)	274	283,2
Eğitim 10	Ponza (Basınç 0,5 bar)	278	280,1
Eğitim 11	Ponza (Basınç 1,5 bar)	284	279,7
Eğitim 12	Karışım (Basınç 0,5 bar)	291	283,6
Test 1	Granüle Cüruf (Debi 3 L/dak.)	14	22,9
Test 2	Ponza (Debi 6 L/dak.)	101	97,6
Test 3	Karışım (Debi 9 L/dak.)	177	175,7
Test 4	Granüle Cüruf (Basınç 0,5 bar)	195	195,6
Test 5	Ponza (Basınç 1,0 bar)	283	279,6
Test 6	Karışım (Basınç 1,5 bar)	290	283,2

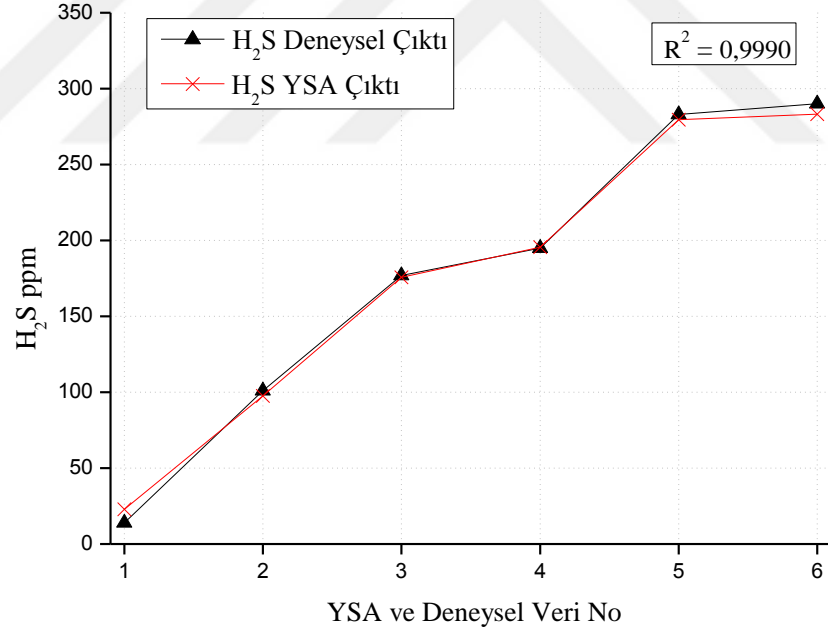
Çizelge 5.9. Test veri seti için performans gösterge değerleri.

MSE	25,1
RMSE	5,0
MAPE	11,9
Korelasyon	0,9995
R ²	0,9990

Şekil 5.5'te YSA kullanılarak yapılan modelde gerçek H₂S çıktı sonucu ve modelin verdiği H₂S sonucu arasındaki karşılaştırmanın olduğu grafik verilmiştir. Şekil 5.6'da ise, test H₂S çıktı sonuçları için YSA modelinin tahmin ettiği H₂S çıktı sonucu değerleri arasındaki karşılaştırma grafiği verilmiştir.



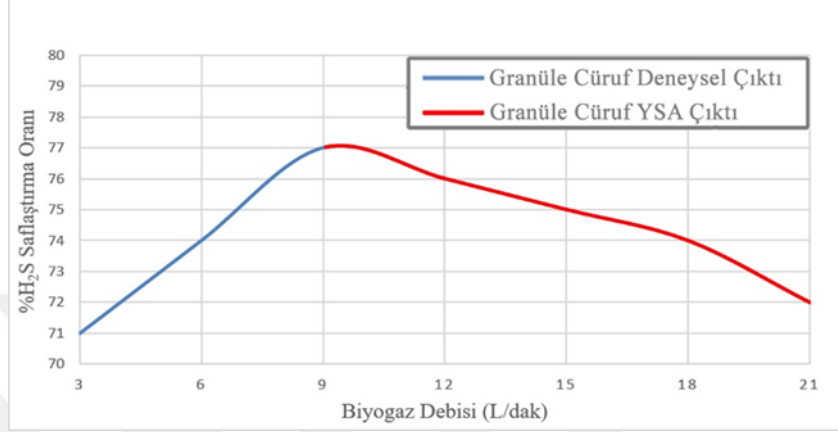
Şekil 5.5. H₂S çıktısı için deney ve YSA veri karşılaştırma grafiği.



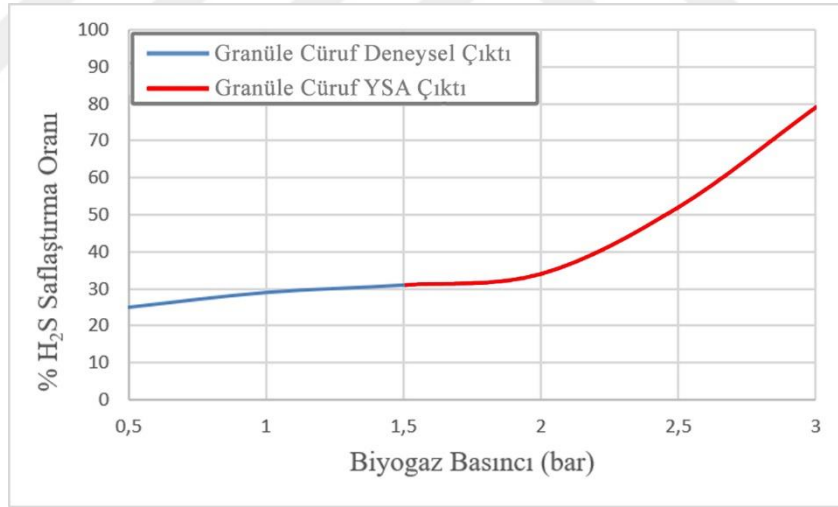
Şekil 5.6. Test verileri için H₂S deney ve YSA çıktı karşılaştırma grafiği.

Deney yapılamayan şartlar için, granüle cüruf malzemesi için saflaştırma kulesinden geçen biyogazın debi değerinin arttığı YSA modelinde, debi oranı arttıkça H₂S saflaştırma oranında azalma olmuştur. Şekil 5.7’de granüle cüruf malzemesinin artan debi değerleri için deneysel çıktı ve YSA çıktı verileri sonuç grafiği verilmiştir. Aynı

şekilde granüle cüruf malzemesi için saflaştırma kulesinden geçen biyogazın basıncının arttığı YSA modelinde, basınç arttıkça H₂S saflaştırma oranında artmıştır. Şekil 5.8’de granüle cüruf malzemesinin artan basınç değerleri için deneysel çıktı ve YSA çıktı verileri grafiği gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Granüle cüruf malzemesi debi deney ve YSA çıktı sonuçları.



Şekil 5.8. Granüle cüruf malzemesi basınç deney çıktı ve YSA çıktı sonuçları.

BÖLÜM 6

DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, kofermantasyon yöntemi ile çeşitli CH₄ ve H₂S oranlarına sahip biyogaz üretilmiş ve alternatif malzemeler kullanılarak bünyesindeki H₂S'in saflaştırma oranları incelenmiştir. Yapılan hem deneysel hem de teorik çalışmalar neticesinde aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır;

- Günlük üretilen biyogaz miktarı farklılık göstermiş ve ortalama 1,6 m³ seviyesinde gerçekleşmiş ve içeriğindeki CH₄ içeriği %71 oranına kadar artmıştır.
- Granüle cüruf malzemesinde debi değerinin artmasıyla H₂S saflaştırma oranının arttığı tespit edilmiştir. 3, 6, 9 L/dak. debi değerleri için saflaştırma oranlarının sırasıyla %71, %74 ve %77 olduğu ve 198 ppm olan H₂S değeri 46 ppm seviyesine düşmüştür.
- Elde edilen H₂S saflaştırma verileri, granüle cüruf malzemesinin özellikle biyogazın ön saflaştırma işlemlerinde oldukça etkin biçimde kullanılabilceğini, biyogaz sistemlerde kullanılan diğer saflaştırma ünitelerinin ömürlerinin uzamasına ve H₂S saflaştırma maliyetlerinin önemli oranda düşürülmesine katkı sağlayacağını göstermektedir.
- Granüle cüruf malzemesinde debi değerinin artmasına paralel olarak CO₂ saflaştırma oranında artmıştır. 3, 6, 9 L/dak. debi değerleri için sırasıyla CO₂ saflaştırma oranı %8, %12 ve %14 olarak gerçekleşmiştir.
- H₂S saflaştırma işlemlerinde en iyi sonuç, granüle cürufun (6-10 mm) kullanıldığı atmosferik basınçtaki deneyde 9 L/dak. ile %77 olarak elde edilmiştir.
- CO₂ saflaştırılmasında en iyi sonuç, granüle cürufun (6- 10 mm) kullanıldığı atmosferik basınçtaki deneyde 9 L/dak. ile %14 olarak tespit edilmiştir.

- CH₄ zenginleştirme işlemlerinde en iyi sonuç, 1,0 bar basınçta ponza taşının kullanıldığı deneyde %11 olarak tespit edilmiştir.
- Elde edilen veriler, demir-çelik fabrikalarında bol miktarda açığa çıkan granüle cüruf malzemesi ile doğal rezerv potansiyeli oldukça yüksek olan ponza taşının yeni bir kullanım alanı geliştirildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, bertaraf etme ve depolama problemi olan granüle cürufun, katmadeğer sağlanabilecek bir özelliği de ortaya koyulmuştur.
- Deney yapılamayan şartlar için, kullanılan malzemelerin gösterecekleri saflaştırma performanslarının tespit edilebilmesi için kullanılan YSA modeli için deneysel ve teorik veriler arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon katsayısının 0,9995 olduğu ve saflaştırma çalışmalarında etkin biçimde kullanılabileceği tespit edilmiştir.
- Granüle cüruf kullanılarak deney yapılamayan 12, 15, 18 ve 21 L/dak. biyogaz debi değerleri için, YSA modeli ile tahmin edilen H₂S saflaştırma oranlarının sırasıyla %76, %75, %74 ve %72 olacağı, 2,0, 2,5 ve 3,0 bar basınç altında ise, sırasıyla %34, %52 ve %79 oranlarında H₂S'in saflaştırılacağı tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel ve teorik çalışmalar ışığında biyogazın saflaştırması konusunda yapılacak yeni çalışmalarda;

- Biyogazın saflaştırılması ve içeriğindeki kirleticilerin giderilerek CH₄ oranlarının artırılması amacıyla, alternatif yöntemler geliştirilmeli ve bu yöntemler deneysel çalışmalar ile desteklenmelidir.
- H₂S'in saflaştırılması amacıyla kullanılabilecek uygun özelliklere sahip yeni atık veya doğal malzemeler tespit edilerek saflaştırma performansları tespit edilmelidir.
- Biyogaz saflaştırma işlemlerinde kullanılan malzemelerin çeşitli koşullarda gösterecekleri performanslar deneysel incelenerek, YSA ve diğer yöntemler ile performans tahmin modelleri geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

1. World Energy Outlook, *International Energy Agency*, Paris, Part A 2: 65-78 (2006).
2. European parliament and council. “Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources”. *Official Journal of the European Communities*, vol. L 283/33. ; (2009).
3. European Parliament and Council. “Report from the commission to the council and the European Parliament on sustainability requirements for the use of solid and gaseous biomass sources in electricity, heating and cooling”, *European Parliament and Council* (2010).
4. Wan Alwi, S.R., Kleme_s, J.J., and Varbanov, P.S., “Cleaner energy planning, management and technologies: Perspectives of supply-demand side and end-of-pipe management”, *Journal of Cleaner Production*, 136:1-13 (2016).
5. Von Blottnitz, H., and Curran, M., “A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective”, *J Clean Prod*, 15: 607–19 (2007).
6. González-García, S., Bacenetti, J., Murphy, R., and Fiala, M., “Present and future environmental impact of poplar cultivation in Po valley (Italy) under different crop management systems”, *J Clean Prod*, 26: 56–66 (2012).
7. González-García, S., Bacenetti, J., Negri, M., Fiala, M., and Arroja, L., “Comparative environmental performance of three different annual energy crops for biogas production in northern Italy”, *J Clean Prod*, 43:71–83 (2013).
8. Valenti, G., Arcidiacono, A., and Ruiz, J.A.N., “ Assessment of membrane plants for biogas upgrading to biomethane at zero methane emission”, *Biomass and Bioenergy*, 85: 35-47(2016).
9. Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P., “The future of anaerobic digestion and biogas utilization”, *Bioresour. Technol.*, 100 (22): 5478-5484, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.046> (2009).
10. Tambone, F., Scaglia, B., D’Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., and Adani, F., “Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost”, *Chemosphere*, 81: 577–583 (2010).

11. Andriani, D., Wresta, A., Atmaja T.D., and Saepudin, A., "A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 172 (4): 1909–1928 (2014).
12. Laua, L.C., Nor, N.M., Leeb, K.T., and Mohamed, A.R., "Selection of better synthesis route of CeO₂/NaOH/PSAC for hydrogen sulphide removal from biogas", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3:1522–1529 (2015).
13. Ozekmekci, M., Salkic, G., and Fellah, M.F., "Use of Zeolites for the removal of H₂S: A mini-review", *Fuel Processing Technology*, 139: 49-60 (2015).
14. Aguilera, P.G., and Ortiz, F.J.G., "High Performance Regenerative Adsorption of Hydrogen Sulfide from Biogas on Thermally-Treated Sewage-Sludge", *Fuel Processing Technology*, 145: 148-156 (2016).
15. Liu, C., Zhang, R., Wei, S., Wang, J., Liu, Y., Li, M., and Liu, R., "Selective Removal of H₂S from Biogas Using a Regenerable Hybrid TiO₂/Zeolite Composite", *Fuel*, 157: 183-190 (2015).
16. Rakmak, N., Wiyaratn, W., and Chungsiriporn, J., "Removal of H₂S from Biogas by Iron (Fe³⁺) doped MgO on Ceramic Honeycomb Catalyst Using Double Packed Columns System", *Engineering Journal*, 14: 1-15 (2010).
17. Lestari, R.A.S., Sediawan, W.B., Syamsiah, S., Sarto, and Teixeria, J.A., "Hydrogen sulfide removal from biogas using salak fruit seeds packed bed reactor with sulfur oxidizing bacteria as biofilm", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 2370-2377 (2016).
18. Alonso-Vicario, A., Ochoa-Gomez, J.R., Gil-Rio, S., Gomez-Jimenez-Aberasturi, O., Ramirez-Lopez, C.A., Torrecilla-Soria, J., and Dominguez, A., "Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 134: 100-107 (2010).
19. Okadaa, K., Yamamotoa, T., Kimc, K.H., Asaokad, S., Hayakawab, S., Takedaa, K., Watanabed, T., Hayashie, A., and Miyatae, Y., "Removal of hydrogen sulfide with steelmaking slag by concurrent reactions of sulfide mineralization and oxidation", *Ecological Engineering*, 63: 122-126 (2014).
20. Tippayawong, N., and Thanompongchart, P., "Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor", *Energy*, 35: 4531-4535 (2010).
21. Xuan, J., Leung, M., Leung, D., and Ni, M., "A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems" *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13: 1301–1313 (2009).

22. Ohannessian, A., Desjardin, V., Chatain, V., and Germain, P., *Water Sci. Technol*, 58: 1775- 1781 (2008).
23. Wheless, E., and Pierce, J., “ Siloxanes in landfill and digester gas update”, in: Proceedings SWANA 27th International Landfill Gas Symposium, Solid Waste Association of North America, Texas, 2004.
24. Wellinger, A., and Linberg, A., “Biogas Upgrading and Utilization”, *IEA Bioenergy*, 24:6-18 (2000).
25. İnternet: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Enerji İşleri Genel Müdürlüğü, “Yenilenebilir Enerji Kaynakları - Biyogaz”, <http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyogaz.aspx> (2016).
26. Buğutekin, A., “Atıklardan biyogaz üretiminin incelenmesi”, Doktora Tezi. *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 20-45 (2007).
27. Acaroğlu, M., “Alternatif Enerji Kaynakları”, *Nobel Yayıncılık*, Ankara, 1-180 (2013).
28. Maa, C., Feng, Y., Wang, X., and Ren, G., “Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45:540–555 (2015).
29. Rehl, T., and Müller, J., “Life cycle assessment of biogas digestate processing Technologies”, *Resour Conserv Recycl* , 56:92–104 (2011).
30. Cuéllar, AD., and Webber, ME., “Cow power: the energy and emissions benefits of converting manure to biogas”, *Environ Res Lett*, 3:034002 (2008).
31. Tambone, F., Scaglia, B., D’Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., et al. “Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost”, *Chemosphere*, 81:577–83 (2010).
32. Qi, X., Zhang, S., Wang, Y., and Wang, R., “Advantages of the integrated pig-biogas-vegetable green house system in North China”, *Ecol Eng*, 24:175–83 (2005).
33. Jiang, X., Sommer, SG., and Christensen, KV., “A review of the biogas industry in China”, *Energy Policy*, 39:6073–81 (2011).
34. Marchaim, U., “ Biogas Technology as an Environmental Solution to Pollution”, *Bull. FAO Agric. Services*, Rome, Italy, (1992).
35. Speece, R.E., “ Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters”, *Archae Press*, Nashville, Tennessee, USA, (1996).

36. Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., de Zeeuw, W., and Klapwijk, A., “ Use of the up flow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment”, *Biotech. Bioeng*, 22: 699–734 (1980).
37. Haandel, A.V., Kato, M.T., Cavalcanti, P.F.F., and Florencio, L., “ Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater”, *Rev. Environ. Sci. Biol./Technol.*, 5: 21–38 (2006).
38. Braber, K., “ Anaerobic digestion of municipal solid waste: a modern waste disposal option on the verge of break through”, *Biomass Bioenergy*, 9: 365–376 (1995).
39. Gunaseelan, V.N., “ Anaerobic digestion of biomass for methane production: a Review”, *Biomass Bioenergy*, 13: 83–114 (1997).
40. Zhao, Q., Leonhardt, E., MacConnell, C., Frear, C., and Chen, S., “Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion”, *CSANR Research Report*, 2010- 001
41. de Hullu, J., Maassen, J.I.W., van Meel, P.A., Shazad, S., and Vaessen, J.M.P. , “ Comparing different biogas upgrading techniques”. *Eindhoven University of Technology*, The Netherlands (2008).
42. Biswas, T.D., and Kartha, A.R.S., “ Removal of carbon dioxide from biogas”, *Proceeding of national syposium on biogas technology and uses*, New Delhi, India, IARI (1977).
43. Kim, S., and Kim, H.T., "Optimization of CO₂ absorption process with MEA solution", *Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability*, 153: 429- 434 (2004).
44. Palmeri, N., Cavallaro, S., and Bart, J.C.J., “ Carbon dioxide absorption by MEA - A preliminary evaluation of a bubbling column reactor”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91:87-91 (2008).
45. Cavenati, S., Grande, C.A., and Rodrigues, A.E., “ Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption”, *Energy & Fuels*, 19: 2545-2555 (2005).
46. Chatterjee, G., Houde, A.A., and Stern, S.A., “ Poly (ether urethane) and poly (ether urethane urea) membranes with high H₂S/CH₄ selectivity”, *Journal of Membrane Science*, 135: 99-106 (1997).
47. Duan, H.Q., Koe, L.C.C., Yan, R., and Chen, X.G., “Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter”, *Water Research*, 40: 2629-2636 (2006).

48. Kim, H.S., Kim, Y.J., Chung, J.S., and Xie, Q., “ Long-term operation of a biofilter for simultaneous removal of H₂S and NH₃”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52: 1389-1398 (2002).
49. Vannini, C., Munz, G., Mori, G., Lubello, C., Verni, F., and Petroni, G., “ Sulphide oxidation to elemental sulphur in a membrane bioreactor: Performance and characterization of the selected microbial sulphur-oxidizing community”, *Systematic and Applied Microbiology*, 31: 461-473 (2008).
50. Gupta, M., Coyle, I., and Thambimuthu, K., “CO₂ capture Technologies and oppotunities in Canada”, *In: Proceedings of the first Canadian CC&S technology road map workshop*, Calgary, Canada, September 18– 19 (2003).
51. Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., and Yu, X., “Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51: 521–532 (2015).
52. Tajima, H., Yamasaki, A., and Kiyono, F., “ Energy consumption estimation for green-house gas separation processes by clathrate hydrate formation”, *Energy*, 29 (11): 1713–29 (2004).
53. Van Denderen, M., Ineke, E., and Golombok, M., “ CO₂ removal from contaminated natural gas mixtures by hydrate formation”, *Ind Eng Chem Res*, 48 (12): 5802–7 (2009).
54. Hayes, T., Isaacson, H., Pfeffer, J., and Liu, Y., “ Insitu methane enrichment in anaerobic digestion”, *Biotechnol Bioeng*, 35(1): 73–86 (1990).
55. Srivastava, VJ., and Hill, AH., “ Methane enrichment digestion experiments at the anaerobic experimental test unit at Walt Disney”, *World. Final report*, March 1989- August 1990. Chicago, USA; (1993).
56. Nordberg, Å., Edström, M., Uusi-Penttilä, M., and Rasmuson, ÅC., “Selective desorption of carbondioxide from sewage sludge for in-situ methane enrichment: enrichment experiments in pilot scale”, *Biomass Bioenergy*, 37: 196–204 (2012).
57. Richards, BK., Herndon, FG., Jewell, WJ., Cummings, RJ., and White, TE., “ In situ methane enrichment in methanogenic energy crop digesters”, *Biomass Bioenergy*, 6 (4): 275–82 (1994).
58. Lindeboom, RE., Weijma, J., and van Lier, JB., “ High-calorific biogas production by selective CO₂ retention atauto generated biogas pressures up to 20 bar”, *Environ Sci Technol*, 46 (3): 1895–902 (2012).
59. Lindberg, A., and Rasmuson, ÅC., “ Selective desorption of carbondioxide from sewage sludge for in situ methane enrichment—part I:pilot-plant experiments”, *Biotechnol Bioeng*, 95 (5): 794–803 (2006).

60. Pagella, C., Silvestri, P., and De Faveri, D. M, “ Hydrogen Sulphide”, *Biochemical Engineering Quarterly*, 10: 165-174 (1996).
61. Chen, Y., Xu, P., Xu, T., Zheng, D., and Li, X., “ ZnO-nanowire size effect induced ultra-high sensing response to ppb-level H₂S”, *Sensors and Actuators*, B 240: 264–272 (2017).
62. Nghiem, L.D., Manassa, P., Dawson, M., and Fitzgerald, S.K., “Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas”, *Bio resource Technology*, 173: 443–447 (2014).
63. Stams, A.J.M., OudeElferink, S.J.W.H., and Westermann, P., “ Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria”, *Adv.Biochem. Eng./Biotechnol*, 81: 31–56 (2003).
64. Speece, R.E., “ Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries”, *Archae Press*, Nashville, Tennessee, (2008).
65. Milby, T.H., and Baselt, R.C., “ Hydrogen sulfide poisoning: clarification of some controversia lissues”, *Am. J. Ind. Med.*, 35: 192–195 (1999).
66. Shirsat, M.D., Bangar, M.A., Deshusses, M.A., Myung, N.V., and Mulchandani, A., “Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor”, *Appl. Phys. Lett.*, 94: 83502 (2009).
67. Glass, D.C., “ A Review of the health-effects of hydrogen-sulfide exposure”, *Ann. Occup. Hyg.*, 34: 323–327 (1990).
68. Whiteman, M., Trionnaire, S.L., Chopra, M., Fox, B., and Whatmore, J., “ Emerging role of hydrogen sulfide in health and disease: critical appraisal of biomarkers and pharmacological tools”, *Clin. Sci.*, 121: 459–488 (2011).
69. Choi, S.J., Jang, B.H., Lee, S.J., Min, B.K., Rothschild, A., and Kim, I.D., “ Selective detection of acetone and hydrogen sulfide for the diagnosis of diabetes and halitosis using SnO₂ nanofibers functionalized with reduced graphene oxide nanosheets”, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 6: 2588–2597 (2014).
70. Rosario-Alomar, M.F., Quinones-Ruiz, T., Kurouski, D., Sereda, V., Ferreira, E.B., Jesus-Kim, L.D., Hernandez-Rivera, S., Zagorevski, D.V., Lopez-Garriga, J., and Lednev, I.K., “ Hydrogen sulfide inhibits amyloid formation”, *J. Phys. Chem.*, B 119: 1265–1274 (2015).
71. Zhou, Y., Chen, W., Zhu, J., Pei, W., Wang, C., and Huang, L., et al., “ Nanoprobes: inorganic–organic hybrid nanoprobe for nir-excited imaging of hydrogen sulfide in cell cultures and inflammation in a mouse model”, *Small*, 10: 4802 (2014).

72. Kim, N.H., Choi, S.J., Yang, D.J., Bae, J., Park, J., and Kim, I.D., “ Highly sensitive and selective hydrogen sulfide and toluene sensors using Pd functionalized WO₃ nanofibers for potential diagnosis of halitosis and lung cancer”, *Sens. Actuators*, B 193: 574–581 (2014).
73. Szabo, C., “ Hydrogen sulphide and its therapeutic potential”, *Nat. Rev. Drug Discov*, 6: 917–935 (2007).
74. Papapetropoulos, A., Pyriochou, A., Altaany, Z., Yang, G., Marazioti, A., Zhou, Z., Jeschke, M.G., Branski, L.K., Herndon, D.N., Wang, R., and Szabo, C., “ Hydrogen sulfide is an endogenous stimulator of angiogenesis”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 106: 21972–21977 (2009).
75. Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P., and Béland, M., “Removal of Hydrogen Sulphide From Gas Streams Using Biological Processes-A review”, *Wastewater Technology Centre*, Environment Canada, (2007).
76. Gustavvson, M., “Biogas Technology-Solution in Search of Its Problem”, *Göteborg University*, Göteborg, (2000)
77. Eyidoğan, M., “Biyogazın saflaştırılması ve motorlu taşıt olarak kullanılması”, *Mühendis ve Makine*, 49 (584): 18-24 (2008).
78. İlkılıç, C., and Deviren, H., “Biyogazın Oluşumu ve Biyogazı Saflaştırma Yöntemleri”, *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, 150-155 (2011).
79. Yuan, W., and Bandosz, T.J., “Removal of Hydrogen Sulphide from Biogas on Sludge-Derived Adsorbents”, *Fuel*, 86: 2736–2746 (2007).
80. Sawatdeenarunat, C., Surendra, K.C., Takara, D., Oechsner, H., and Khanal, S.K., “Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities”, *Bioresour. Technol.*, 178: 178- 186 (2015).
81. Karagöz, M., “Hayvansal Atıkların Kofermantasyonu ile Biyogaz Üretimi”, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 15-80, (2016).
82. Edelmann, W., Baier, U., and Engeli, H., “Environmental aspects of the anaerobic digestion of the OFMSW and agricultural wastes”, *ResearchGate*, 52: 553-59 (2005).
83. Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., and Steyer, J. P., “Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, 183: 1-15 (2010).
84. Sonesson, U., Björklund, A., Carlsson, M., and Dalemo, M., “Environmental and economic analysis of management systems for biodegradable waste”, *Resources, Conservation and Recycling*, 28: 29-53 (2000).

85. Hartmann, H., Moller ,H. B., and Ahring, B. K., “Efficiency of the anaerobic treatment of the organic fraction of municipal solid waste: collection and pretreatment”, *Waste Management & Research*, 22: 35-41 (2004).
86. Das, A., and Mondal, C., “Biogas Production from Co-digestion of Substrates: A Review”, *International Research Journal of Environment Science*, 5: 49-57 (2015).
87. Eryaşar, A., “Kırsal kesime yönelik bir biyogaz sisteminin tasarımı, kurulumu, testi ve performansına etki eden parametrelerin araştırılması”, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 20-200 (2007).
88. Köttner, M., “Dry Fermentation a New Method for Biological Treatment”, *International Biogas and Bioenergy Centre of Compenrence (IBBC)*, Germany 16: 1-16 (2002).
89. Omer, A. M., and Fadalla, Y., “Biogas energy technology in Sudan”, *Renewable Energy*, 28: 499-507 (2003).
90. Sagagi, B., Garba, B., and Usman, N., “Studies on biogas production from fruits and vegetable waste”, *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 2: 115-118 (2009).
91. El-Mashad, H. M., and Zhang, R., “Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste”, *Bioresource Technology*, 101: 4021-28 (2010).
92. Mitomo, A., Sato, T., Kobayashi, N., Hatano, S, Itaya, Y., and Mori, S., “ Adsorption removal of hydrogen sulfide by activated coke produced from wood pellet in the recycle system of biomass”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 36: 1050–1056 (2003).
93. Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., and Linares-Solano, A., “ High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors”, *Chemosphere*, 65: 132–140 (2006).
94. N. Gil-Lalaguna, J.L. Sánchez, M.B. Murillo, G. Gea, Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams, *Fuel*, 141: 99–108 (2015).
95. Nor, N.M., Chung, L.L., Teong, L.K.,, and Mohamed, A.R., “ Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1: 658–666 (2013).
96. Dias,J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., and Sánchez-Polo, M., “ Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review”, *J. Environ. Manag.*, 85: 833–846 (2007).

97. Xu, G., Yang, X., and Spinosa, L., “ Development of sludge-based adsorbents: preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment”, *J. Environ. Manag.*, 151: 221–232 (2015).
98. Temoçin, Z., “ Bazı ağır metallerin mikroorganizma immobilize edilmiş ponza taşında adsorpsiyon şartlarının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, 8-16 (2000).
99. Micheal, B.M., “ Ponza Pazarı”, *M.T.A. Genel Müdürlüğü Fizibilite Etüdlere Dairesi, Ankara*, (1991).
100. Ozgoren, M., Bilgili, M., and Sahin, B., “ Estimation of global solar radiation using ANN over Turkey”, *Expert Systems with Applications*, 39: 5043–5051 (2012).
101. Sozen, A., Arcaklioglu, E., Ozalp, M., and Caglar, N., “ Forecasting based on neural network approach of solar potential in Turkey”, *Renewable Energy*, 30: 1075–1090 (2005).
102. Chow, S.K.H., Lee, E.W.M., Li, D.H.W., “ Short-term prediction of photovoltaic energy generation by intelligent approach”, *Energy and Buildings*, 55: 660–667 (2012).

EK AÇIKLAMALAR A.

BİYOGAZ ANALİZÖRÜNÜN KALİBRASYON SERTİFİKASI

CERTIFICATION OF CALIBRATION

Date Of Calibration: 20-Oct-2016 Certificate Number: G503531_1/17275



Geotech

ISSUED BY: GEOTECHNICAL INSTRUMENTS (UK) LTD

Customer: Ram Olcu ve Kontrol Sistemleri Dis Tic. Ltd. Sti
Oruc Reis Mah. Tekstilkent Ticaret Merkezi A4 Blok No:26
Esenler 34235 Istanbul TURKEY

Description: Gas Analyser

Model: BIOGAS 5000

Serial Number: G503531

UKAS Accredited results:

Results after adjustment :

Methane (CH ₄)		
Certified Gas (%)	Instrument Reading (%)	Uncertainty (%)
5.1	5.0	0.41
15.0	14.9	0.64
50.0	49.2	0.94

Carbon Dioxide (CO ₂)		
Certified Gas (%)	Instrument Reading (%)	Uncertainty (%)
5.1	5.0	0.43
15.1	15.0	0.70
50.0	50.0	1.1

Oxygen (O ₂)		
Certified Gas (%)	Instrument Reading (%)	Uncertainty (%)
21.3	21.4	0.31

The inwards assessment was carried out 17-Oct-2016.

The maximum adjustment is larger than the inwards assessment uncertainty.

Inwards assessment data is available if requested.

All concentrations are molar.

CH₄, CO₂ readings recorded at : 31.2 °C ± 1.5 °C

O₂ reading recorded at : 22.9 °C ± 1.5 °C

Barometric Pressure : 1015 mbar ± 3 mbar

Method of Test : The analyser is calibrated in a temperature controlled chamber using a series of reference gases, in compliance with procedure LP004.

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

Page 1 of 2 | LP015GIUKAS-2.2

Geotechnical Instruments (UK) Ltd

Coventry House, Orientway, Leamington Spa, Warwickshire, CV31 3JR

geotechuk.com @service@geotechuk.com

01926 338111

CERTIFICATION OF CALIBRATION

Date Of Calibration: 20-Oct-2016 Certificate Number: G503531_1/17275



Geotech

ISSUED BY: GEOTECHNICAL INSTRUMENTS (UK) LTD

The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k=2$, providing a level of confidence of approximately 95%. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

Calibrations marked 'Non-UKAS Accredited results' on this certificate have been included for completeness.

Non-UKAS Accredited results:

Barometer (mbar)	
Reference	Instrument Reading
1015	1015

Additional Gas Cells		
Gas	Certified Gas (ppm)	Instrument Reading (ppm)
H ₂ S	259	258.8

Approved by Signatory

Dawn Hemings

Laboratory Inspection

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

Page 2 of 2 | LP015GIUKAS-2.2

Geotechnical Instruments (UK) Ltd
Sovereign House, Queensway, Leamington Spa, Warwickshire, CV31 3JR

geotechuk.com service@geotech.co.uk +44 (0)1926 338111



EK AÇIKLAMALAR B.

GAZ AKIŞ ÖLÇERİN TEKNİK ÖZELLİKLERİ

Malzeme	Paslanmaz Çelik
Çıkış Sinyali	0-5 V DC
Giriş gücü	24 V DC
Doğruluk	+/-%1
Yenileme	+/-%0,15
Bağlantı	9 Pin dişi
Kontrol sinyali	0-5 V DC
Ölçüm aralığı	0-10 L/dak.
Maksimum basınç	500 pışg
Tepki Süresi	1 saniye
Ağırlık (güç kaynağı ile)	1,35 kg



EK AÇIKLAMALAR C.

KOMPRESÖRÜN TEKNİK ÖZELLİKLERİ

Tank	24 L
Devir	2850
Hava girişi	192 L/dak.
Çalışma Basıncı	8 BAR 116 PSI
Ağırlık	24 KG
Ölçüleri	650x300x610mm



ÖZGEÇMİŞ

Nuri TUNÇ 1979 yılında Karabük'te doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Ankara Anadolu Meteoroloji Meslek Lisesinden mezun oldu. 1996 yılında Gazi Osmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2001 yılında mezun oldu. 1996 yılında Tokat Meteoroloji Müdürlüğü'nde teknisyen olarak göreve başladı. 2001 yılında Karabük Meteoroloji Müdürlüğü'ne tayin oldu. 2014 yılında KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen aynı bölümde çalışmalarına devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Meteoroloji Müdürlüğü
Kapullu Küpler Mevkii 918. Sok.: No: 51
Kapullu/KARABÜK

Tel : (535) 945 0404

E-posta : nuri_tunc@hotmail.com