



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**Biyogaz Üretiminde Sıflaştırma Yöntemlerinin
Biyogaz Kalitesine Etkisinin Araştırılması**

YASIR EISA ABDEALAZIZ OSMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

**Haziran 2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

YASIR EISA ABDEALAZIZ OSMAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyogaz Üretiminde Sıfırlama Yöntemlerinin Biyogaz Kalitesine Etkisinin Araştırılması

YASIR EISA ABDEALAZIZ OSMAN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hidayet OĞUZ

2021, 64 Sayfa

Jüri

Danışmanın Prof. Dr. Hidayet OĞUZ

Prof.Dr. Tamer MARAKOĞLU

Dr.Öğr.Üyesi Fatih AYDIN

Biyogaz, dünyanın artan enerji taleplerine alternatif bir çözüm sunarken, sera gazı atıklarını ve emisyonlarını en aza indirmeye yardımcı olan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyogaz teknolojisi, ekonomiye beklenen faydası nedeniyle dünyadaki birçok ülkenin ilgisini çekmiştir. Biyogaz, temiz, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilir. Biyogaz, sığır gübresi ve bitki artıkları, endüstriyel atık su ve evsel katı atıklar gibi biyokütlelerin anaerobik çürütülmesiyle üretilir.

Biyogaz tipik olarak %45-75 metan, %25-55 karbondioksit (CO₂) ve küçük miktarlarda hidrojen sülfür (H₂S) ve amonyak (NH₃) dan oluşur. Biyogazdaki metan değerli bir enerji kaynağıdır, diğer bileşenler ise biyogazın ticari kullanımına büyük engel teşkil eden safsızlıklardır. Değişken bileşim, biyogazın üretimi için kullanılacak çeşitli malzemelerden kaynaklanmaktadır. CO₂'nin yanma yoluyla enerji verimi yoktur ve yüksek konsantrasyonu nedeniyle biyogaz hacmi başına enerji verimini büyük ölçüde azaltır.

H₂S, biyogazdan enerji taşımak ve üretmek için kullanılan zehirli ve oldukça aşındırıcı, genellikle zarar veren gazdır. Ayrıca yanma üzerine zararlı bir kirletici, sülfür dioksit oluşturur. Biyogazın etkili bir enerji kaynağı olması için bu safsızlıkların giderilmesi gereklidir.

Bu çalışma, elektrik üretimi için kurulan bir biyogaz tesisinde Enerji ve Organik Gübre Üretimi esnasında ölçümler yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu tezde Hidrojen sülfür oranını düşürmede oksijen ve Demir (III) Klorür ilavesinin etkisi yakından incelenmiş ve çalışılmıştır.

Bu çalışmanın bir sonucu olarak, oksijen ve Demir (III) klorür ilavesi ile kükürt giderme teknolojisinin ham biyogazın kalitesini iyileştirdiğini göstermiştir. Biyogaz tesislerinde verimli H₂S giderimi için uygun bir adaydır.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik ,Biyogaz , H₂S , Sıfırlama , temizleme .

ABSTRACT

MS.THESIS

THE RESEARCH OF THE EFFECT OF PURIFICATION METHODS ON BIOGAS QUALITY IN BIOGAS PRODUCTION

YASIR EISA ABDEALAZIZ OSMAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN ENERGY SYSTEMS
ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Hidayet OĞUZ

2021,64 Pages

Jury

Advisor Prof. Dr. Hidayet OĞUZ
Prof.Dr. Tamer MARAKOĞLU
Dr.Öğr.Üyesi Fatih AYDIN

Biogas is a renewable energy resource that can provide an alternative solution to the world's insatiable demands for energy, while helping to minimize waste and emissions of greenhouse gases. Biogas technology has attracted the attention of many countries in the world because of the expected benefit to the national economy. It is considered, clean, biodegradable and renewable source of energy.

Biogas is produced by anaerobic digestion of biomass such as cattle manure and plants residue, industrial waste water and municipal solid waste and it's a mixture of methane (50-70%) and carbon dioxide (20-25%). With existence of other gases such as hydrogen sulphide, Hydrogen and nitrogen, considered to be around (5-10%). The presence of these gases reduces the quality of the heat energy produced by burning methane. For more quality of methane and to increase biogas's heating value and to make it useable in some gas appliances such as engines and boilers, biogas should be purified from these gases using biogas purification techniques.

This study has been conducted thesis in Turkey. Which is a biogas factory for electricity production.

The effect of addition of oxygen and Iron (III) Chloride to reduce the rate of Hydrogen sulphide, have been closely investigated and studied.

As a result of this study indicated that desulfurization technology with addition of oxygen and Iron (III) chloride to improve the quality of raw biogas. Is a feasible candidate for efficient H₂S removal in a biogas plants.

Keywords: Anaerobic, Biogas, cleaning, H₂S, purification.

ÖNSÖZ

Biyogaz, organik ürünlerin anaerobik fermantasyonunun bir ürünüdür. Bitkisel biyokütlenin yakıtları arasında biyogaz büyük bir öneme sahiptir ve elektrik ve ısı elde etmek için fosil yakıtların yerini başarıyla alabilir.

Biyogaz çürütücüde üretilen gazın birçok istenmeyen gazın bir karışımı olduğu için, literatürde odak noktası, dolaylı olarak istenmeyenleri filtrelerken alınan gazların azaltılmasına ve yeniden kullanılmasına yardımcı olan kullanılabilir gazın kalitesinin iyileştirilmesi olacaktır. Biyogazda kirlilik izleri bulunur. Bu safsızlıkların (su buharı, CO₂ ve H₂S gibi) giderilmesi çeşitli uygulamalar için yakıt olarak kullanılmadan önce gereklidir. Tezin sonucu biyogaz saflaştırma ve iyileştirme yöntemleri hakkında kapsamlı bir çalışma sunmaktır. Yeni bir iyileştirme birimi inşa etmek isteyen biyogaz tesislerine gelince bu tez karar vericiler için referans materyal sağlayacaktır.

Biyogaz Üretiminde Saflaştırma Yöntemlerinin Biyogaz Kalitesine Etkisinin Araştırılması temel amacı olan çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren benden desteğini esirgemeyen ve yardımcı olan danışman hocam Prof. Dr. Hidayet OĞUZ'a, Necmettin Erbakan Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölüm Hocalarıma , ve bu tezi tamamlamak için değerli bilgilerle bana yardımcı olan Mühendis Ahmet Salih PEKER'e, Karbio Enerji ve Organik Gübre Üretim Sanayi ve Ticaret A.Ş. Sahibi ve Çalışanlarına teşekkür ederim

Ayrıca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini her an arkamda hissettiğim tüm aileme ve sevdiklerime herkese teşekkürü bir borç bilirim.

YASİR EISA ABDEALAZİZ OSMAN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 ANAEROBİK SİNDİRİM.....	2
1.1.1 Hidroliz	4
1.1.2 Asidogenez	4
1.1.3 Asetogenez	4
1.1.4 Metanogenez	4
1.2 ANAEROBİK SİNDİRİMİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	5
1.2.1 Sıcaklık.....	5
1.2.2 Ph değerleri	6
1.2.3 Nem.....	7
1.2.4 Amonyak.....	7
1.2.5 Karbon ve nitrojen oranı	8
1.2.6 Organik yükleme hızı (OYH)	8
1.2.7 Hidrolik tutma süresi (HRT).....	9
1.2.8 Reaktördeki partikül boyutu.....	9
1.2.9 Substratın karıştırılması	10
1.3 BİYOGAZ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ.....	11
1.3.1 Biyogaz temizleme teknolojileri	11
1.3.2. Biyogaz yükseltme teknolojileri	20
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1. Materyal.....	35
3.2. Deneysel yöntem.....	37
3.3. Deney sonuçları ve tartışma.....	39
4. ÖNERİLER	44
5. EKLER.....	46

EK-1	46
6. KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Biyogaz üretiminin dört aşamasının şeması.....	3
Şekil 1.2. Biyo filtrasyon İşlem Şeması	17
Şekil 1.3. PSA CO ₂ ile biyogaz yükseltme.....	23
Şekil 1.4. CO ₂ 'yi gidermek için suyla ve organik çözücüyle yıkayarak biyogaz yükseltmesi	24
Şekil 1.5. CO ₂ 'nin kimyasal absorpsiyonu (Amin yıkama) ile biyogazın iyileştirilmesi.....	25
Şekil 1.6. H ₂ S giderimi ile birlikte membran biyogaz saflaştırma işlemi.....	27
Şekil 1.7. Biyogazın kriyojenik ayrışmasının akış şeması (CO ₂ 'nin uzaklaştırılması)...	28

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Biyogaz bileşenleri ve biyogaz kullanımına etkisi	2
Çizelge 1.2.AD sisteminin tipik çalışma sıcaklığı	5
Çizelge 1.3. Biyogaz temizleme teknolojileri için kirletici parametreler	19
Çizelge 1.4. Biyogaz temizleme teknolojilerinin özellikleri.....	19
Çizelge 1.5. Biyogaz H ₂ S giderim teknolojilerinin karşılaştırılması.....	20
Çizelge 1.6 Altı yükseltme tekniği arasındaki genel karşılaştırma.....	28
Çizelge 3.1. Biyogaz bileşenlerinin nihai kullanımı için ayrıştırılacak bileşikler.....	34
Çizelge 3.2.Çalışma sırasında günlük beslenmenin ortalaması	35
Çizelge 3.3. Hazırlanan bileşen miktarları	36
Çizelge 3.4.Üretilen ortalama elektrik enerji	38
Çizelge 3.5 Denemeler sonucu elde edilen biyogaz bileşenleri	41
Çizelge 3.6 Tesisin biyogaz üretim kapasitesi ve gerçekleşen üretim miktarı	42
Çizelge 3.7 Biyogaz üretim miktarını etkileyen faktörler	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

% KM MIXTANK	karışım Tankından Numunelerin Analiz Değerleri
°C	Santigrad Derece (Sıcaklık)
AC	Aktifkarbon
AD	Anaerobik sindirim
BR	Organik yük
C	Organik madde konsantrasyonu [%]
C / N	Karbon/Azot Oranı
Cel	Selüloz
CH ₄	Metan
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
D	Gün
DEA	Dietanolamin
H	Saat
H	Hidrojen
H ₂ O	SU
H ₂ S	Hidrojen sülfür
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HRT	Hidrolik tutma süresi
Kg	Kilogram
M	Zaman birimi başına beslenen alt tabaka kütlesi. [kg/d]
m ³	Metreküp
MEA	Monoetanolamin
Mg	Miligram
MW	Megawatt
N ₂	Nitrojen
NH ₃	Amonyak
Nm ³	Saatte Normal Metre Küp
O ₂	Oksijen
OYH	Organik Yükleme Hızı
PH	Hidrojenin gücü
Ppm	Milyon başına parça
Ppmv	Milyon hacim başına parça

PPT	Binde bir parça
PSA	Basınç salımlı adsorpsiyon
Q	Hacimsel akış oranı m ³ /gün
RT	Tutma süresi
S ₂	Sülfür
SO ₂	Kükürt dioksit
TN	Toplam nitrojen
V	Faaliyet hacmi m ³
VFA	Uçucu Yağ Asidi
VOC	Uçucu Organik Bileşenler
VR	Sindirici hacmi [m ³].



1. GİRİŞ

Biyogaz teknolojisi, atıkların biyogaz üretimine dahil edilmesi ve çevrenin korunması sonucunda ülkelerin ekonomisine beklenen fayda sağlaması nedeniyle dünyada pek çok ülkenin ilgisini çekmiştir, Biyogazın enerji kaynakları için iyi bir yatırım olduğu durumlarda çok kullanışlıdır. Biyogaz, temiz, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilir, sığır gübresi, bitkiler, atık endüstriyel atık su, ticari kompostlama, hayvan çiftliği gübresi enerji mahsulleri ile anaerobik birlikte sindirim, tarımsal gıda endüstrisi sindirimi gibi biyokütlenin anaerobik sindirimi ile üretilir. Hem mezofilik (35°C) hem de termofilik (55°C) koşullarda tesisler kurulmaktadır.

Biyogaz bileşiminde, metan (% 50-70) ve karbondioksit (% 20-25), hidrojen sülfür, hidrojen ve nitrojen yaklaşık (% 5-10) bulunmaktadır. Bu gazların varlığı, metanın yakılmasıyla üretilen ısı enerjisinin kalitesini düşürmektedir. Kanalizasyon çamurunun, hayvancılık gübresinin ve tarımsal biyolojik atıkların anaerobik bozunmasından elde edilen ham biyogazlar ve endüstriyel biyolojik atıklar çoğunlukla metan (% 55-70) ve karbondioksitten (% 30-45) oluşur. Biyogazda nitrojen (% 0-15), oksijen (% 0-3), su (% 1-5), hidrokarbonlar (0-200 mg m⁻³) gibi başka gazlar da bulunmaktadır. Amonyak (0-100 ppmv) ve hidrojen sülfür (0-10.000 ppmv) miktarlarında bulunmaktadır (Persson et al.,2007, Bauer et al.,2013).

Çeşitli biyogaz türlerinin standart bileşimleri ve kirleticilerin potansiyel etkileri Çizelge1.1’de verilmiştir. Düzenli depolama alanları, karmaşık bir karışım olarak kabul edilen bir tür biyogaz üretir. Metan (% 35-65), karbondioksit (% 15-40), hidrojen (% 0-3), karbon monoksit (% 0-3), su (% 1-5), (% 0-3)), nitrojen, amonyak (0-5 ppmv) ve hidrojen sülfür (0-100 ppmv) (Bauer et al.,2013, Allegue et al 2014, Ryckebosch.,2011).

Karbondioksit (CO₂) biyogazın kalınlığını azaltan ve kalorifik değerini azaltan bir gazdır, ancak H₂S kadar zararlı ve yıkıcı değildir. Hidrojen sülfür çevre kirliliğine sebep olan ve metalik motor parçaları, sifonlar, üfleyiciler, gaz kapasitesi tankları, valfler için korozyona sebep olur ve ekipmanın kullanım ömrünü kısaltır (Huertas et al.,2011). Bu gazların varlığı, metanın yakılmasıyla üretilen ısı enerjisinin kalitesini düşürür. Daha kaliteli bir metan için biyogaz, biyogaz saflaştırma teknikleri kullanılarak bu gazlardan arındırılmalıdır. (Allegue et al .,2012).

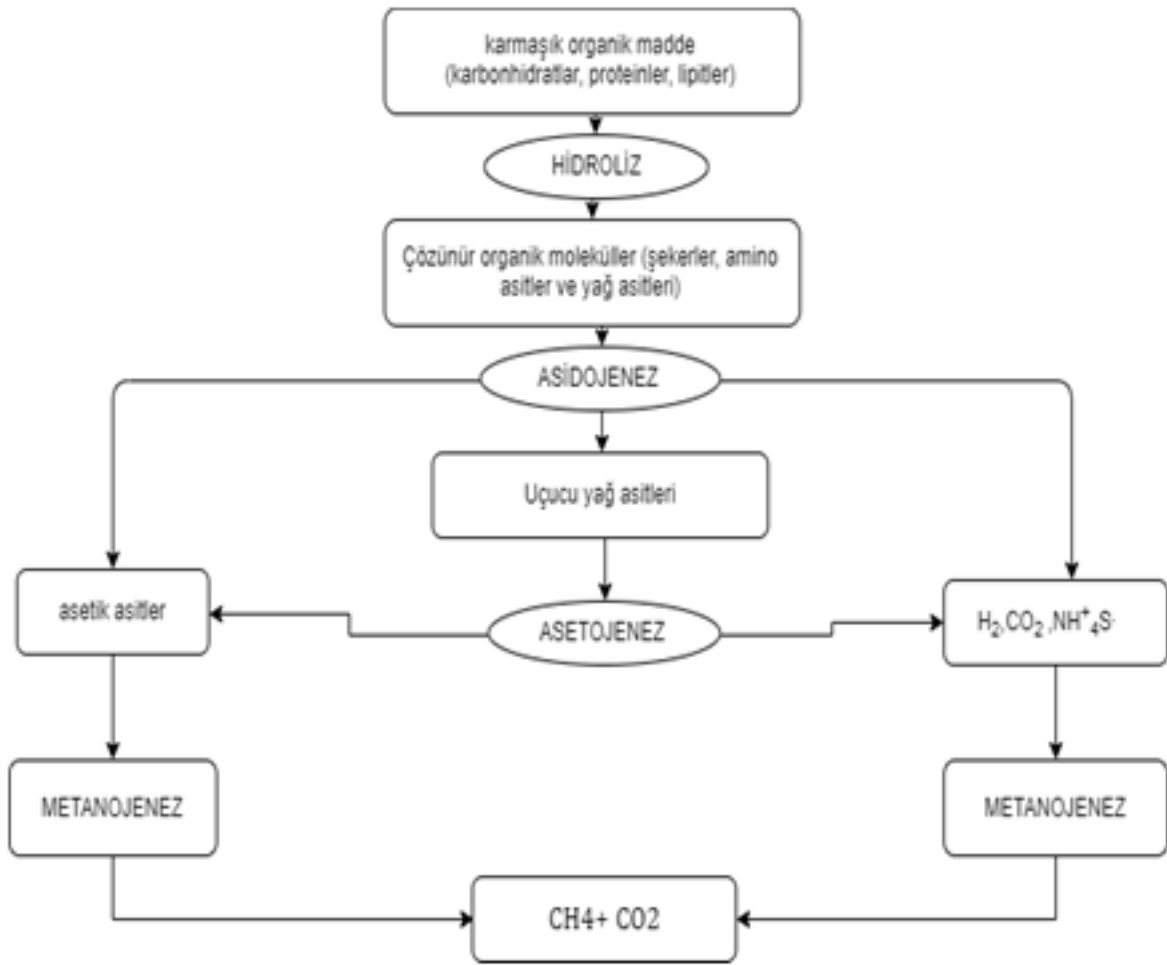
Çizelge 1.1 Biyogaz bileşenleri ve biyogaz kullanımına etkisi (Allegue et al .,2012)

Parametreler	Birim	AD'den biyogaz	Biyogaz kullanımına etkisi
Metan (CH ₄)	Vol%	60–70	-
Su buharı (H ₂ O)	Vol%	1–5	Kompresörlerde, gaz depolama tanklarında ve motorlarda korozyon. H ₂ S, NH ₃ , CO ₂ ile reaksiyona girerek asitler oluşturur.
Hidrojen	Vol%	0	-
Karbon dioksit	Vol%	30–40	Azalan kalorifik değer, vuruntu önleyici özellikler motor ve korozyon.
Azot, aralık	Vol%	0–0.5	Azalan kalorifik değer, vuruntu önleyici özellikler motor ve korozyon.
Oksijen	Vol%	0	Korozyon, atık depolamada kirlenme, patlama riski.
Hidrojen sülfid	Ppm	0–4000	Korozyon, katalitik konvertör zehiri, emisyon ve sağlık tehlikeleri.
Amonyak (NH ₃)	Ppm	100	Emisyon, motorların vuruntu önleyici özellikleri. çözüldüğünde korozyon.

Biyogaz üretimi, metan ve karbondioksiti yakalayıp geri kazandığından ekonomik ve çevre açısından faydalıdır. Metan ve karbondioksiti ortadan kaldırmak, her ikisi de çevreye olumsuz etkisi olabilecek sera gazları olarak kabul edildiğinden faydalıdır. Üretilen biyogaz, arındırıldığında ısı ve güç üretimi veya araç yakıtı olarak kullanılabilir.

1.1 ANAEROBİK SİNDİRİM

Anaerobik sindirim, biyolojik olarak parçalanabilen materyalin oksijen yokluğunda mikroorganizmalar tarafından parçalandığı bir biyolojik süreçler dizisidir. Nihai ürünlerden biri, elektrik ve ısı üretmek için yakılan veya temiz doğal gaza ve nakliye yakıtlarına dönüştürülen biyogazdır. Anaerobik sindirim sürecinin dört biyolojik ve kimyasal aşaması vardır: Bunlar; hidroliz, asidojeniz, asetogenez ve metanojeniz'dir. Şekil 1.1'de Anaerobik sindirim sürecinin dört biyolojik ve kimyasal aşaması gösterilmiştir (Themelis et al.,2007).



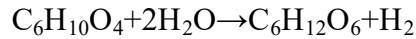
Şekil 1.1: Biyogaz üretiminin dört aşamasının şeması (Themelis et al., 2007).

Her yaklaşımın yerine getirmesi gereken farklı işlevleri vardır, ancak biyogaz üretimi için nihai hedef aynı kalır. Hidroliz çoğu durumda fermente edilirken, asetogenez ve metanojenez yakından ilişkilidir.

Hidroliz işlemi, düzensiz substratın daha küçük birimlerine parçalanmış hidrolitik bakterilerden oluşur. Daha fazla mikrobiyal katalizasyon için bu parçalar fermantasyon aşamasına dahil edilir. CO₂, H₂S ve asetat içeren fermente ürünler metanojenik son seviyeye aktarılır. Yararlı nihai ürün olarak, filtrelenmiş metan içeriği çıkarılırken diğer gaz fraksiyonları çıkarılmadan önce işlenir (Gaby et al., 2017).

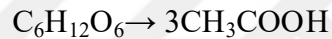
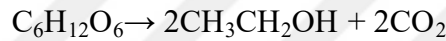
1.1.1 Hidroliz

Hidroliz, su ile bir reaksiyondur. Reaksiyonu hızlandırmak için asit ve baz kullanılabilir. Bununla birlikte, bu aynı zamanda enzimlerde, anaerobik sindirimde de meydana gelir, enzimler bir dizi bakteri, protozoa ve mantardan eksoenzimlerdir.



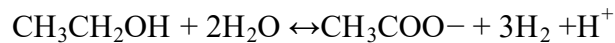
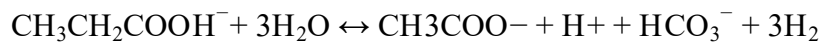
1.1.2 Asidogenez

Asidogenez sırasında, çözümlü monomerler, kısa zincirli (uçucu) asitler (propiyonik, formik, laktik, butirik, süksinik asitler), ketonlar (gliserol, aseton) ve alkoller gibi küçük organik bileşiklere dönüştürülür.



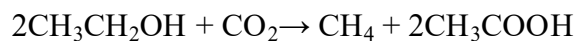
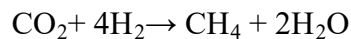
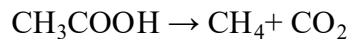
1.1.3 Asetogenez

Asidogenez ara ürünleri asetojenik bakteriler tarafından saldırıya uğrar; asetogenezden elde edilen ürünler arasında asetik asit, CO₂ ve H₂ bulunur.



1.1.4 Metanogenez

Anaerobik sindirimin son aşaması, metanogenez aşamasıdır, Ana ürün metan olmak üzere, diğer fazlardan gelen ara ürünler kullanılarak birkaç reaksiyon gerçekleşir. metanogenez sırasında meydana gelen ortak reaksiyonlar:



Metanojenik bakteriler, yalnızca katı anaerobik koşullarda çalıştıkları için çevreye duyarlıdır (Rupnar, 2018).

1.2 ANAEROBİK SİNDİRİMİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

1.2.1 Sıcaklık

Biyogazın işlenmesinde önemli bir husus, reaktördeki mikroorganizmaları etkilediği için çalışma sıcaklığıdır. Çürütücüde, bu nedenle, kararsız sıcaklıklar zayıf / düşük biyogaz verimine izin verecektir. AD süreci sırasında, sıcaklık ve mikrobiyal organizmalar arasındaki korelasyon yakından ilişkilidir. Sıcaklık, mikroorganizmanın büyümesini ve işlevselliğini kolaylaştıran atmosferi üretir (Khalid et al.,2011).

AD sisteminde, psikrofilik, mezofilik ve termofilik gibi üç ana sıcaklık vardır. Dış çevre faktörleri de dahil olmak üzere çürütücüdeki proses koşulları temelinde, her sıcaklık seçilir, Ani değişikliklere cevap verme esnekliği nedeniyle en yaygın kullanılanlar mezofilik ve termofiliktir (Kim et al.,2002).

Sıcaklıklar aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

psikrofilik (25°C'nin altında), mezofilik (25°C- 45°C) ve termofilik (45°C –70°C). sıcaklık türleri Çizelge 1.2'de açıklanmıştır (Chae et al .,2008),(Cioabla et al .,2011).

Çizelge 1.2. AD sisteminin tipik çalışma sıcaklığı (Cheng, J, 2017).

Anaerobik süreç	Proses sıcaklıkları (°C)	Hidrolik tutma (gün)
Termofilik	50-60	15-15
Mezofilik	30-37	25-30
Psikofilik	10-25	> 50

Bu sıcaklıkların her birinin mikrobiyal verimlilik açısından avantajları ve dezavantajları vardır. Termofilik koşullar altında yüksek yükleme hızlarında yüksek metan verimleri üretilebilir, yüksek sıcaklıklarda da daha kısa tutulma süreleri elde edilebilir ve bu, reaktördeki bozunabilir malzemelerin reaksiyonlarını iyileştirir.

Termofiliğin dezavantajı, sıcaklıklarda şiddetli bir değişim olduğunda, düzenlemenin daha zor hale gelmesi ve bu nedenle enerji yoğun olmasıdır, Bu nedenle ticari amaçlar için pek arzu edilmez (Elmashad et al,2004).

Öte yandan, güvenilirliği ve enerji verimliliği nedeniyle mezofilik koşullar genellikle biyogaz üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu nedenle termofilik koşullara göre tercih edilir. 35-37 °C arasında, en iyi çalışma sıcaklıkları dikkate alınır

ve bu rakamın biraz altında veya üzerinde yapılan herhangi bir iyileştirme, biyogaz üretiminde bir azalmaya neden olacaktır (Khalid et al.,2011).

Mezofilik sindirimin sakıncası, bu işlemin daha uzun sürmesi ve aynı zamanda düşük biyogaz verimine yol açmasıdır. Bu tür ticari uygulamalar en uygun olanıdır, İşlemin sıcaklığı, artan sıcaklıkla birlikte amonyak toksisitesini etkiler, amonyak toksisitesi artar ve işlemin sıcaklığını düşürerek rahatlayabilir, Bununla birlikte, termofilik mikroorganizmaların büyüme hızı, sıcaklık 50 °C veya altına düştüğünde önemli ölçüde düşebilir ve gerçek HRT'den daha düşük bir büyüme oranına bağlı olarak mikrobiyal popülasyonun yıkanma riski ortaya çıkacaktır (Angelidaki,2004).

Daha yüksek enerji talebi, termofilik fazdaki daha yüksek biyogaz verimi ile doğrulanır. Sindirim işlemi sırasında, sıcaklık değişiklikleri veya dalgalanmalar biyogaz üretimini olumsuz etkileyebileceğinden, sabit bir sıcaklığın korunması gerekir.

1.2.2 Ph değerleri

İşlemin bu durumu, anaerobik sindirim için çok önemlidir ve biyogaz verimini etkileyebilir. Anaerobik sindirim yöntemindeki pH'ın çalışma teorisi öncelikle malzemeyi ve sindirim sistemini etkiler. Sindirim sisteminde, hammaddenin bozulmasını teşvik eden mikrobiyal organizmalar, verimli büyüme için farklı optimum pH koşullarına ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle, etkili mikroorganizma fazı için uygun bir pH dengesi sağlamak için gerekli adımlar dikkate alınmalıdır. Çalışmalar, metanojenezin ideal pH'ın 6.5 ile 7.2 arasında olduğunu göstermiştir (Skeete 2016).

Asidik koşullarda metan üretiminde mikroorganizmaların hassas doğası için optimum pH değerlerine ihtiyaç vardır, Hidrolitik mikroorganizma sürecindeki pH değeri, 5-7'de tutulabilir (Veeken et al.,2000). Reaktör seviyesindeki orantısız pH, nihai biyogaz üretiminin önünde engeller oluşturmaktadır (Hwang et al.,2004).

Fermentatif mikroorganizmalar daha az savunmasızdır ve 4 ila 8,5 arasındaki çok çeşitli pH koşullarında bile iyi çalışmaya karşı yüksek bir dirence sahiptir. Protein bozunması sırasında veya besleme akımındaki amonyak varlığından kaynaklanan amonyak pH değerini artırabilirken, VFA birikmesi pH değerini düşürür (Teodorita.,2008).

1.2.3 Nem

Anaerobik sindirimde, su miktarı zorunludur, bu nedenle Anaerobik sindirim işleminin durumunu kolaylaştırır, Sorun, işlemin döngüleri sırasında sabit miktarda suyun nasıl tutulacağıdır (Hernandez et al.,2008).

Sistemdeki nem oranının nihai verim özellikleri üzerinde büyük etkisi vardır. Bununla birlikte, çok fazla veya az su, işlemin verimini etkileyerek organik materyalin nispeten daha hızlı veya daha yavaş çözünmesine neden olabilir, Araştırmalar, nem kararlılığının korunmasının oldukça zor ve kontrol edilemez olduğunu göstermiştir, Ayrıca yüzde 60-80 nem aralığında metan veriminin en iyi şekilde elde edilebileceğini belirtmiştir (Bouallagui et al.,2003).

İki farklı nem içeriğini karşılaştıran bir metanojenez yöntemi çalışması, yüzde 80'e kıyasla yüzde 70 nem seviyesinde daha fazla metan veriminin üretildiğini göstermiştir. Metan sürecini tetiklemek için, alt tabakadaki ortalama nem içeriği en az yüzde 50 olmalıdır (Khalid et l.,2011).

1.2.4 Amonyak

Amonyak (NH_3), AD fazı için önemli bir bileşiktir ve önemli bir özelliğe sahiptir, NH_3 , gıda maddelerine ve gübrelere öncülük eden ve tipik olarak karakteristik keskin kokulu bir gaz olarak bulunan temel bir besindir. AD süreci için anahtar amonyak kaynağı proteinlerdir. Çürütücüde, çok yüksek bir amonyak konsantrasyonu, özellikle serbest amonyak (amonyağın birleşik formu), proses inhibisyonundan sorumlu olarak kabul edilir. Serbest amonyak konsantrasyonu sıcaklıkla doğru orantılıdır, bu nedenle mezofilik olanlarla karşılaştırıldığında, termofilik sıcaklıklarda AD işlemlerinin amonyak inhibisyonu riski artmıştır. Bu, artan pH'ın ve artan sıcaklığın, bu etkilerle serbest amonyak fraksiyonu artacağından artan inhibisyona katkıda bulunacağı anlamına gelir. VFA konsantrasyonundaki bir artış, bir proses amonyak tarafından engellendiğinde pH'ta bir düşüşe neden olabilir, bu kısmen etkisiz hale gelir. Amonyak etkisi, serbest amonyak konsantrasyonundaki düşüşten kaynaklanır (Teodorita.,2008).

1.2.5 Karbon ve nitrojen oranı

Anaerobik sindirimde karbon ve nitrojen oranı metan üretiminde etkili bir rol oynar, C/N oranı, reaktörün mikrobiyal gelişimine etkili bir şekilde katkıda bulunan önemli bir bileşendir. Düşük gaz üretimi, bu besin değerlerinin orantısız bir oranını verecektir (Weiland., 2006).

Sırasıyla 20 ve 30, C/N için en uygun oranlardır. Amonyak birikimi veya yüksek nitrojen alımı gibi bu geniş aralıklardan farklı olan her şey, sonuçları negatif hale getirecektir. Bununla birlikte, C/N oranını dengelemek için farklı substrat besin maddelerinin önemli ölçüde düşük oranda karıştırılması gerçekleştirilebilir. (Khalid et al.,2011).

1.2.6 Organik yükleme hızı (OYH)

Bir biyogaz tesisi inşa etmek ve işletmek, substratın tamamen sindirilmesi yoluyla ekonomik ve teknolojik yönlerin bir karışımıdır, tam biyogaz verimini elde etmek, çürütücü içindeki substratın uzun bir tutma süresi ve buna bağlı olarak büyük bir çürütücü kapasitesi gerektirir (Teodorita.,2008).

Reaktöre her gün beslenen uçucu katıların toplamı, organik yükleme hızıdır, OYH ayrıca kuru organik maddeye kıyasla metreküp başına bir zaman ölçüsüdür.

Reaktörün sürekli çalışması, belirli bir besleme stoğunun yük oranına bağlı olacaktır (Gou et al., 2014).

Mümkün olan maksimum biyogaz verimine ulaşmak ile makul bir tesis ekonomisine sahip olmak arasındaki denge, genellikle sistem tasarımı veya uygulanabilir tutma süresi seçeneğinin temelini oluşturur. Organik yük, bu açıdan önemli bir operasyonel parametredir, Bu hacim ve zaman birimi başına ne kadar organik kuru madde olduğunu gösterir, aşağıdaki denkleme göre çürütücüye beslenebilir: (Teodorita., 2008).

$$BR = m * c / VR$$

BR= organik yük [kg/ d * m³].

m= zaman birimi başına beslenen alt tabaka kütlesi. [kg/d].

C= organik madde konsantrasyonu [%].

VR=sindirici hacmi [m³].

1.2.7 Hidrolik tutma süresi (HRT)

Tutma süresi, substratın kalması için sindiricide kalması gereken süreyi de ifade eder Ayrıca aşağıdaki gibi bir denklem formunda da ifade edilebilir.

$$RT = V / Q$$

RT tutma süresi anlamına gelir (gün sayısı), V = faaliyet hacmi m³, ve Q = hacimsel akış oranı m³/gün (Haug .,2018).

Biyogaz üretimi için gerekli alıkonma süresi; proses, sıcaklık, besleme stoğunun bileşimi ve diğerlerinin yanı sıra çürütücünün hacmi gibi faktörlere bağlıdır:

Tutma süresi, bakterinin reaktördeki büyümesini etkiler. Bu nedenle, ikamet süresi ne kadar uzun olursa, bozunma süreci o kadar hızlı, yararlı metan üretimiyle sonuçlanır ve bunun tersi, daha az metan üretilir.

Tutma süresi, atık su (sindirim) tarafından ekstrakte edilen mikroorganizma miktarının çoğaltılan mikroorganizma miktarını aşmamasını sağlamak için yeterince uzun olmalıdır. Tipik olarak, anaerobik bakterilerin çoğalma oranı 10 gün veya daha uzundur, Kısa bir HRT, substratın yeterli bir akış hızı, ancak daha düşük bir gaz verimi sağlar, Bu nedenle, HRT'nin kullanılan substratların özel ayrışma hızına uyarlanması gereklidir. Hedeflenen HRT'yi, düzenli besleme stoğu girdisini ve substratın ayrışma oranını bilerek gerekli sindirici hacmini ölçmek mümkündür (Teodorita., 2008).

1.2.8 Reaktördeki partikül boyutu

Sindiricilerdeki organik madde miktarının azaltılması, AD substrat materyallerinin ayrışmasında önemli bir rol oynar, Faaliyeti etkilemeyen belirli bir miktarda boyutu korumak önemlidir, Karmaşık organik materyalleri basitçe parçalayarak, partikül boyutlandırma biyogaz üretimi için bir ön işlem yöntemi olarak bilinir (Kapraji et al.,2002).

Yöntem, hammaddeyi sindiricide etkin bir şekilde kullanılabilir hale getirmek için AD işlemi sırasında gerçekleştirilir, Enerji mahsulü ön işleme kriterleri çok stresli ve zaman alıcı faaliyetlerdir. Kullanılmadan önce, enerji mahsullerini işlemek için gereken pek çok adım vardır, öncelikle bunların hasat edilmesi, işlenmesi, ezilmesi, parçalanması, öğütülmesi gerekir (Sharma et al.,1988).

Bunlar, boyutu sürdürmek ve uygun bir miktara indirmek için yapılır. Balya, koruyucu cihazdan biyogaz tesisine bırakılır ve bunkere beslenir. Çim, konveyörler yardımı ile çeşitli sınıflardaki kesicilerden geçirilir (Paadar.,2018).

Boru hatlarında hammadde tıkanma eğiliminin üstesinden gelmek, anaerobik sindirimde boyut küçültmenin önemli bir yararadır.

1.2.9 Substratın karıştırılması

Anaerobik sindirimde biyogaz çıkışı için bir diğer önemli fiziksel adım karıştırma'dır. Bu yaklaşımın nihai amacı, tüm bireysel girdi malzemelerinin bir standardizasyonunu oluşturmaktır. Materyal, sıcaklık, malzeme konsantrasyonu ve belirli atmosfer koşullarına aktarılır. Reaktörlerde aşırı organik madde birikimini önlemek için karıştırma yapılır . Mekanik, hidrolik, gaz devridaimi veya pnömatik karıştırma teknikleri gaz akışını kolaylaştırmak için mikroorganizmaları yeni substratla birleştirmek için uygulanan karıştırma mekanizmalarıdır. Substrat besinlerini maksimize etmek için, bunlar en yaygın kullanılan teknolojilerdir. Bununla birlikte, biyogaz işletme tesislerinin yaklaşık % 90'ı, ayarlanabilir dönme hızı tasarım özellikleri nedeniyle mekanik karıştırıcı teknolojisine uyarlanmıştır (Weiland., 2010).

Mikrobiyal kapasitenin çalışmasına zarar vermemek için karıştırma dikkatlice yapılır, Düşük karıştırma, arzu edilen bir durumda aşırı karışım türü yerine seçilir (Khalid et al.,2011).

1.3 BİYOGAZ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Biyogaz Saflaştırmada temel olarak iki adım vardır; Bunlardan birincisi Biyogaz temizleme teknolojileri ile bilinen H_2S , N_2 , O_2 , H , VOCs, CO ve NH_3 gibi zararlı ve bileşiklerin uzaklaştırılması; ikincisi ise biyogaz yükseltme teknolojileri olarak bilinen biyogazın kalorifik değerini optimize etmek için CO_2 içeriğinin ayarlanmasıdır.

Yasal ve teknolojik gereklilikleri karşılamak için, tehlikeli ve zararlı bileşenleri (örneğin hidrojen sülfür, amonyak, nem, siloksanlar, partiküller vb. ayırmak gerekmektedir.

Biyogazın temizlenmesi, sülfidler ve amonyak gibi safsızlıkların çıkarıldığı yöntemdir. Öte yandan, biyogaz yükseltme, karbondioksit çıkarma yöntemidir ve biyometan son üründür. Yükseltilmiş biyometan, ulusal gaz şebekesine veya motor yakıt donanımı için gereklidir. Biyogazın iki ana amaç için temizlenmesi gerekir; birincisi, ürün gazının kalorifik değerini artırmak ve ikincisi, zararlı bileşiklerin gelişmesi nedeniyle aşağı akış ekipmanına zarar verme riskini azaltmaktır (Ryckebosch et al., 2011).

1.3.1 Biyogaz temizleme teknolojileri

Metan harici gazları Ortadan kaldırmak için ham biyogazın yıkanması gerekir. Adsorpsiyon, biyofiltrasyon, su temizleme (bir absorpsiyon süreci) ve soğutma, şu anda kullanılan ana temizleme teknikleridir. Gözenekli bir malzemeye adsorpsiyon yoluyla veya gazı suyla yıkayarak, çoğu kirletici çıkarılabilir. Biyofiltrasyon yoluyla, hidrojen sülfid biyolojik olarak da ekstrakte edilebilir. Gazın soğutulmasıyla, cihazdan boşaltılabilen suyu yoğunlaştırmak için genellikle nem uzaklaştırılır.

Tüm biyogaz kaynaklarına uygulanabilen üretim sonrası gaz arıtma süreçleri aşağıdaki gibidir.

1.3.1.1 Adsorpsiyon

Bileşiklerin katı bir yüzeye yapışması adsorpsiyondur. Kirletici moleküller, biyogaz bir adsorban yatağından geçirilirken adsorbanın yüzeyine bağlanabilir ve gaz akışındaki kirleticileri ortadan kaldırır.

Bazı adsorpsiyon sistemleri, adsorban ve kontaminant arasında reaksiyonlara neden olarak adsorbandan ayrılabilen stabil veya zarar vermeyen bir bileşik oluşturur. Yüksek bir yüzey alanına sahip olan verimli adsorbanlar, tipik olarak yüksek derecede gözeneklidir ve bu, bunların çıkarılma yeteneklerini büyük ölçüde artırır. Bazı malzemeler için gözenekler ek olarak fiziksel tuzaklar görevi görebilir. 10 ila 10.000 m³/saat arasındaki akış hızları ve 0.1 ila 8 g/m³ arasındaki kirletici konsantrasyonları için adsorpsiyon sistemleri genellikle uygundur. (Shareefdeen and Singh,2005).

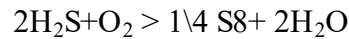
Emprenye edilmiş aktif karbon ve demir oksitler, H₂S biyogazının giderilmesi için en rekabetçi malzemelerdir (McKinsey, 2003).

1.3.1.1.1 Aktif karbon

Düşük maliyeti, yaygın kullanılabilirliği, yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon afinitesi nedeniyle, en yaygın kullanılan adsorban, biyogazda bulunan çoğu bileşik için aktif karbondur (AC).

Amonyak haricinde hidrojen sülfür, karbon dioksit, nem, halojenürler, siloksanlar vb. Aktif karbon (AC) adsorbanları, düşük konsantrasyonlara ihtiyaç duyulduğunda H₂S giderimi için en yaygın kullanılan adsorbanlardır.

Aktif karbon, fiziksel adsorpsiyona ek olarak elemental sülfür ve sülfatın oksidasyonu için katalitik bir yüzey sağlar. Bu, H₂S'nin çıkarılma yeteneğini büyük ölçüde artırır. Oksijen varlığında aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Bazı sülfürün aktif karbonun iç yüzeyine adsorpsiyonu. AC, nem içeriğinin ve gereken oksijen hacminin yüzde 20 ila 30'una sahip olmalıdır. Büyük biyogaz tesislerinde hava gaz akışına enjekte edilir, ancak küçük ölçekli için AC'nin düzenli olarak uzaklaştırılması ve ortam havasına maruz bırakılması yeterlidir. 7 ila 8 bar basınçlarda ve 50 ila 70 °C sıcaklıklarda, reaksiyon en iyi sonucu verir. Sıkıştırma sırasında üretilen ısı sayesinde, gaz sıcaklığına ulaşmak kolaydır. Karbon dolumu genellikle 4.000 ila 8.000 saatlik bir çalışma süresi için kalibre edilir. Gaz yüksek H₂S seviyelerine sahipse (>3.000 ppmv) rejenerasyona periyodik olarak ihtiyaç duyulur (Wellinger and Lindberg, 2000).

Kimyasal adsorpsiyon ile H₂S azaltımını maksimize etmek için AC'yi emprenye etmek için genellikle alkali veya oksit kaplamalar kullanılır. Potasyum iyotun yanı sıra, kullanılan en popüler kaplamalar sodyum hidroksit, sodyum karbonat, potasyum

hidroksit ve metal oksitlerdir. Emprenye malzemeler, saf karbon için standart 10-20 kg H_2S/m^3 karbondan H_2S uzaklaştırma kabiliyetini 120-140 kg H_2S/m^3 karbona yükseltir. Emprenye edilmiş karbon dezavantajları, kullanılmış karbonun ya depolanması ya da pahalı, tehlikeli kimyasallarla yeniden emprenye edilmesi gerekliliğidir (Zappa, 2001).

AC sisteminden önce, biyogazdan gelen toz ve su genellikle uzaklaştırılmalıdır. H_2S 'nin adsorpsiyonuna daha fazla yardımcı olmak için biyogaza hava uygulanabilir ve bazı H_2S 'nin temel kükürt ve suya dönüşmesine izin verilir.

1.3.1.1.2 Zeolitler

Zeolitler, çeşitli bileşikleri izole etmek için gaz akışlarında kullanılan mükemmel ürünlerdir. Adsorpsiyon seçiciliği, farklı ağ boyutları kullanılarak veya farklı gaz basınçları uygulanarak gerçekleştirilir. Polar bileşikler çok yüksek oranda adsorbe edilir, su, H_2S , SO_2 , NH_3 , karbonil sülfid ve merkaptanlar gibi, ve metan gibi polar olmayan sistemlerden çıkarılabilir.

Hem aktif karbon hem de hidrofobik moleküler eleklerin yararları ve dezavantajları vardır. İlki, birçok endüstriden kolayca erişilebilen makul derecede ucuz malzemelerdir. Ayrıca yüksek ilk adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Diğer yandan yukarıdakiler, sınırlı başlangıç yeteneklerine rağmen termal ve kimyasal olarak çok kararlı ürünlerdir ve genellikle yan reaksiyonlara yol açmazlar. Şu anki nispeten yüksek maliyetleri, yaygın kullanımlarını zorlaştırmaktadır.

1.3.1.1.3. Demir sünger

En iyi bilinen demir oksit emtia, demir oksit emdirilmiş ağaç yongalarıdır. Hidratlı demir oksitler, ana aktif bileşenlerdir (Fe_2O_3). Kırmızı çamur peletlerinin (alüminyum üretiminden kaynaklanan bir atık ürün) yüzeyine demir oksit veya hidroksit de eklenebilir. Bu peletler, yoğunlukları ağaç yongalarının kinden çok daha yüksek olmasına rağmen, emprenye edilmiş ağaç yongalarından daha yüksek bir yüzey-hacim oranına sahiptir. 100 gram pelet, yüksek H_2S konsantrasyonlarında (1000 ila 4000 ppm) 50 gram sülfidi bağlayabilir. Ancak peletler muhtemelen odun yongalarından daha maliyetli olacaktır (Krich and Augenstein,, 2005).

Bu reaksiyon için optimum sıcaklık aralığı demir oksitler için 25-60 °C ve çinko oksitler için 230-430 °C'dir. Metal oksit / hidroksit parçacıkları da ağaç yongalarında bulunur. Reaksiyonun ürettiği ısı nedeniyle, kurumaya bırakılırsa, malzeme piroforik

hale gelir ve kendiliğinden havada yanar. Neyse ki reaksiyon su gerektirdiğinden biyogazın bu aşamadan önce kurutulması gerekli değildir. Bununla birlikte, su metal oksit içeriğini kaplayabildiğinden veya 'bağlayabildiğinden', sünger yatağındaki yoğuşmadan kaçınılmalıdır ve reaktif yüzey alanı bir şekilde azaltılır.

Bu nedenle, sünger yatağında uygun nemin korunması kritiktir. Demir süngerlerle yaklaşık 20 kg H₂S / 100 kg sorbent yüklemesi gerçekleştirilebilir. Çürütme sistemleri içinde yerinde sülfür çökeltmesi için demir bileşikleri de kullanılabilir. Bir sindiriciye eklenen demir tuzları H₂S ile reaksiyona girer ve çözünmeyen demir sülfür tuzu parçacıklarının çökmesine neden olur. Bu nispeten ucuz bir yöntemdir ve amonyak da azaltır, ancak düşük ve sabit H₂S seviyelerini korumada daha az etkilidir.

1.3.1.1.4. Silika jeli

Siloksanlar ve nem, silika jel veya alüminyum oksit tarafından kristal yapıları içinde hapsedilerek ekstrakte edilebilir. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda kurutularak hızla yenilenirler.

1.3.1.1.5. Adsorpsiyonun spesifik özellikleri

Doldurulursa, adsorban değiştirilmelidir veya sınırlı sayıda yeniden oluşturulabilir. Bu, işletme maliyetlerine yol açar.

Genel olarak, absorpsiyon sistemlerinin çalıştırılması kolaydır, minimum bakım gerektirir, az miktarda alan gerektirir ve ucuzdur. Temel yapı, bir kap veya tambur içinde bulunan bir gaz girişi ve çıkışı olan bir adsorbandan oluşur.

Adsorbanların çoğu, biyogazda bulunan kirleticilerin çoğunu yüksek derecede veya en azından kısmen ortadan kaldırabilir, ancak bunlar genellikle neme ve partiküllere duyarlıdır. Biyogazın iyileştirilmesine kadar, adsorpsiyon sistemleri, yükseltici kimyasalın zehirlenmesini önlemek ve iyileştirme malzemesinin rejenerasyon gereksinimlerini azaltmak için bir biyogaz ön işlem aşaması olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

1.3.1.2. Su ile temizleme

Su ile temizleme, basınca bağı bir denge sağlamak için gazların bir sıvı içinde çözülmesi (veya emilmesi) fikrine dayanır.

Kolayca temin edilebildiği, ucuz olduğu, toksik olmadığı ve çıkarılması gereken kirleticiler içermediği için, çalışma sıvısı olarak su yaygın olarak kullanılmaktadır. Dahası, metanın suda çözünürlüğü diğer kirleticilerden daha düşüktür, bu da prosesi metanın gaz fazında depolanmasında oldukça verimli hale getirir. CH₄'ten izole edilemeyen N₂ ve O₂ gibi yoğunlaşmayan gazların miktarına bağılı olarak, suyla yıkama yüzde 80-99 CH₄ saflığına ulaşabilir.

Genellikle suyun rejenerasyonundan açığa çıkan CO₂ toplanmaz. Hava sıyırma ile bile yüzde 80-90'a kadar yüksek CO₂ saflığı elde etmek mümkündür. Teorik tahminlere göre, ekipman tedarikçileri kayıpların yüzde 2'nin altına indirilebileceğini söylese de, CH₄ kayıpları genel olarak yüzde 3 ile yüzde 5 arasındadır, temelde su çözünmesinden dolayıdır. (Anderson and Montagnier 2002).

Suyla yıkamada enerji kullanımı, esas olarak sirkülasyon pompaları tarafından ham gazı ve proses suyunu sıkıştırmak için kullanılır. Su rejenerasyonu için hava fanı, havanın sıyırılmasını içeren işlemlerde genellikle düşük miktarda enerji tüketir. Suyun yıkanması ile çözücü ile yıkama arasındaki temel ayrım, çözücünün CO₂ ve H₂S'de daha fazla çözünür olmasıdır. Bu, çözücüler için daha düşük bir taleple sonuçlanır ve ihtiyaç duyulan pompalama miktarını azaltır (Zhao et al 2010).

1.3.1.3 Biyofiltrasyon

Hidrojen sülfidi elementel sülfüre veya sülfata dönüştürmek için biyofiltrasyon, sülfür oksitleyen bakteri türlerinin normal biyolojik metabolizmasına dayanır. Biyo filtrasyon sistemleri için üç farklı kurulum yapılabilir. Bunlar: biyo yıkayıcı, biyo filtre ve biyo damlama filtresi (Şekil 1.2).

Bir biyo-temizleyicide, kirletici maddeler, bir su yıkayıcıya eşdeğer olarak, bir emme sütunu içinden akan sıvıya emilir. Toksinleri parçalamak için sıvı daha sonra mikroplar için bir biyoreaktöre gönderilir.

Bir biyofiltre, nemlendirilmiş biyogazın pompalandığı biyofilm büyümesini uyaran, paketlenmiş bir organik malzeme yatağından oluşur. Biyogaz ile temas halindeki kirleticiler birikir ve biyofilm içine absorbe olur ve mikroplarla etkileşime

girer. Biyofiltreler en yaygın olarak kullanılan (biyo temizleyiciler ve biyo damlatmalı filtreler ile karşılaştırıldığında), yüksek H_2S giriş konsantrasyonlarına sahip gaz akışları için, mikrobiyal aktiviteyi engelleyen ve biyofiltreleri etkisiz hale getiren statik ortam nedeniyle uzun vadeli H_2S temizlemede H_2S kaynaklı asitlenme meydana gelebilir.

Biyo damlatmalı filtreler, biyofilm temas gazının birikmesi için geniş bir alan sağlayan, kimyasal olarak inert malzemelerden oluşan paketlenmiş bir yatak içerir. Biyogaz kolondan pompalanırken, sıvı karşı akım aşağıya doğru akar, kirletici emilimi sağlar, bakterilere besin sağlar ve pH düzenler. Filtre yatağına girmeden önce biyogaz, kükürt oksitleyen mikroorganizmalara H_2S 'den S_2 'ye ve H_2SO_4 'e dönüşüm için gerekli O_2 'yi sağlamak için yüzde 4-6 hava ile karıştırılır (Matthew D.et al., 2014).

Biyofiltrelerde organik olan ve biyo damlatma filtrelerinde inert olan taşıyıcı içeriğinin özü, biyofiltreler ve biyo damlatma filtreleri arasındaki temel farktır. Bu nedenle, biyo damlatma filtrelerinin taşıyıcı malzemesinde besinler bulunmadığından, bunlar, sıvı prosesi, gaz akışına karşı eş-akımı sürekli olarak yeniden sirküle ederek reaktör vasıtasıyla mikroorganizmalara verilir. Bu sıvı faz, nem ve pH'ı veya diğer aktivite parametrelerini düzenlemek için bir araç sağlar (McKinsey, 2003).

Biyo filtreler / biyo damlatma filtreleri ile ilgili olarak, biyo-temizleyicilerin faydası, biyogaz kaynağına oksijen veya nitrojenin eklenmemesidir. Daha yüksek spesifik maliyetler dezavantajlardır. Düşük ve yüksek H_2S konsantrasyonlarının artırılmasında, biyofiltrasyon sistemleri 50-100 ppm'den 2.000-4.000 ppm'ye kadar başarılıdır ve 20-125 g $H_2S/m^3/h$ hızında yüzde 89-99.9 H_2S giderimi sağlar. Yaklaşık 200 ppm'lik düşük H_2S konsantrasyonlarında ~ yüzde 92 amonyak giderimine ve daha yüksek H_2S konsantrasyonlarında ~ yüzde 30 amonyak giderimine ek olarak, % 90-99'un üzerinde VOC giderimi de sağlayabilirler (Matthew .et al., 2014).

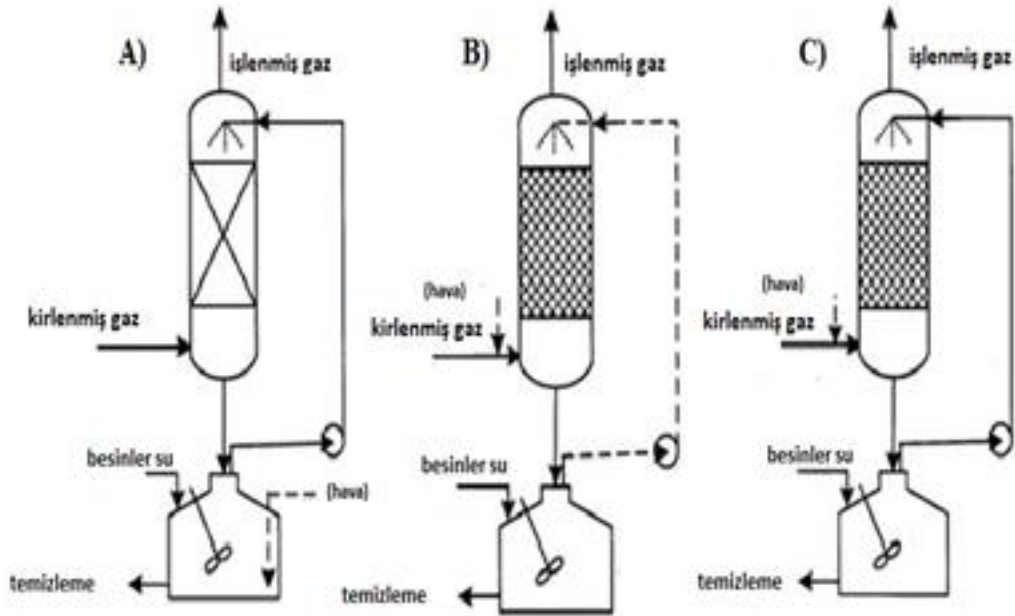
Yine de, biyolojik bir mekanizma nedeniyle, biyofiltrasyon sisteminin verimliliği, sıcaklık, pH, nem, besin konsantrasyonları ve mikrobiyal popülasyon gibi çevresel faktörlere bağlı olarak, değişiklikler gösterebilir. Mikropların çoğu büyür ve en iyi şekilde 35 °C ve nötr pH civarında çalışır. Biyofiltrasyon ünitesinin performansı, bu seviyelerden büyük sapmalardan olumsuz etkilenecektir (Rattanapan and Ounsaneha 2012).

Biyofiltreler için, optimum nem içeriği ağırlıkça yüzde 20 ila 60 arasında değişir. Minimum kontrol ve sistem bağlantıları gerektiren basit tasarımı nedeniyle, biyofiltrasyon üniteleri nispeten düşük sermaye maliyetlerine sahiptir ve yalnızca temel bir kap, pompalar ve ucuz ortam gerektirir. Biyofiltrasyon sistemleri genellikle düşük

işletme maliyetlerinden yararlanır çünkü katkı maddelerine ihtiyaç yoktur, bertaraf gerektiren önemli bir inorganik atık akışı yoktur, elektriğe neredeyse hiç ihtiyaç yoktur ve yüksek enerji verimliliği vardır.

Yine de biyolojik süreçlerin özelliklerinin birçok dezavantajı vardır. Biyofiltrasyon üniteleri, yüksek ve tutarlı verimlilik elde edilinceye kadar 1-3 aylık bir başlatma süresine ihtiyaç duyar, yükleme şokları yoluyla beklenmedik performans düşüşlerine karşı hassastır ve aşırı mikrobiyal gelişimden dolayı tıkanma yaşayabilir. Mikroplar için hava ilavesi gaza, çıkarılması zor olan N_2 ve O_2 verir ve bu genellikle boru hattı kalitesinde veya araç yakıt gazı üretimi için biyofiltrasyon sistemlerini ortadan kaldırır.

Genellikle geniş bir alana ihtiyaç duyarlar ve organik ortam her 2-4 yılda bir, inorganik ortam her 10 yılda bir ortamın değiştirilmesi veya yıkanması gerekir. Bununla birlikte, biyofiltrasyon sistemleri anaerobik çürütücülerle sinerjik olarak çalışır ve dağıtılmış elektrik üretmeye hazırlanan çiftliklere ve atık su arıtma tesislerine uygulanabilir (Matthew et al., 2014).



Şekil 1.2. Biyofiltrasyon İşlem Şeması — A) Biyo temizleyici, B) Biyo filtre, C) Biyo damlama Filtresi (Amerikan Biyogaz Konseyi 2014).

1.3.1.4. Soğutma

Biyogazdan nem almanın kolay bir yolu soğutma veya gaz soğutmadır. Su buharı, gaz soğutulduğunda (tipik olarak -18-2 °C arasında) soğutma bobinleri üzerinde yoğunlaşır ve bir tuzakta tutulabilir. Amonyakın suda yüksek çözünürlüğü dikkate alındığında, bir miktar amonyak da hariç tutulabilir.

Suya, önemsiz miktarlarda başka maddeler de absorbe etmek mümkündür. VOC'ler <-73 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşabilir ve ayrıca ekstrakte edilebilir. -70 °C'de, siloksanın % 99 çıkarılması da sağlanabilir, ancak bunun gibi düşük sıcaklıklarda çalıştırılması maliyetlidir. Başka bir seçenek de gazı soğutmak ve suyu çıkarmaktır.

Gazın sırasıyla -25 °C ve -70 °C sıcaklığa soğutulmasıyla, uzaklaştırmanın yüzde 26 ve yüzde 99'u sağlanabilir. Uçucu metil siloksanlar, -25 °C'de önemli ölçüde sıvılaşmaz, ancak bir kısmı kondensat içinde çözülür. (Allegue et al. 2012).

Soğutmanın temel bir alternatifi, gaz hattını uzun bir mesafeye yeraltına gömmek ve yalnızca minimum nem giderimi gerektiğinde bir yoğuşma tuzağı takmaktır. Soğuk yeraltı sıcaklıkları bir miktar yoğuşma nemine neden olacaktır. Ancak soğutma ile elde edilen yüksek nem giderimi sağlanamayacaktır (Matthew .et al., 2014).

Soğutma ünitesinin ömrünü önemli ölçüde uzatmak için H₂S, soğutmadan önce çıkarılmalıdır. Genel olarak, soğutma için gereken güç, biyogaz enerji içeriğinin yüzde 2'sinden azdır (Krich and Augenstein., 2005).

1.3.1.5. Biyogaz temizleme teknolojilerinin karşılaştırılması

Ham biyogaz Metan haricinde bir dizi bileşik içerir. Bunlar, sülfür hidrojen (H₂S), oksijen (O₂), nitrojen (N₂), organik uçucu bileşikler (VOC'ler), siloksanlar ve nem (H₂O) dir. Bu kirleticilerin giderilmesi için adsorpsiyon, Su ile temizleme, biyofiltrasyon ve soğutma işlemleri kullanılır. Bu teknolojilerden herhangi biri, farklı kirleticileri farklı derecelerde işleyebilir. Çizelge 1.3'de Biyogaz Temizleme Teknolojileri için Kirleticiler verilmiştir.

Çizelge 1.3 Biyogaz temizleme teknolojileri için kirletici parametreler (Severn Wye Enerji Ajansı 2013; Starr et al . 2012).

Biyogaz Temizleme İşlemi	H ₂ S	O ₂	N ₂	VOCs	NH ₃	Siloxanes	H ₂ O
Adsorpsiyon	**	/	-	**	*	**	**
Su ile temizleme	**	--	--	**	**	**	--
Biyofiltrasyon	**	--	--	**	/	/	--
Soğutma	/	-	-	/	**	*	**

** Yüksek kaldırma (amaçlanan).

* Yüksek kaldırma (tercih edilen diğer temizleme teknolojileri ile ön temizleme).

/ Kısmi kaldırma.

- Çıkamaz.

-- Kirletici eklendi R Ön işleme tabi tutulmalıdır.

Her biyogaz temizleme teknolojisi, etkili bir şekilde çalışması için genellikle çeşitli çalışma koşullarına ve düzenli aralıklarla değiştirilmesi gereken benzersiz sarf malzemelerine ihtiyaç duyar. Çizelge 1.4'de bu temizleme teknolojilerinin özelliklerini özetlemektedir.

Çizelge 1.4 Biyogaz Temizleme Teknolojilerinin Özellikleri (Severn Wye Enerji Ajansı 2013; Starr et al. 2012).

İşlem	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Kükürt Ön İşlemi	Tüketim maddesi
Adsorpsiyon	0 - 100	25 - 70	Gerekli değil	Adsorban
Su ile temizleme	0	20 - 40	Gerekli değil	Su; Antifouling ajan; Kurutma malzemesi
Biyofiltrasyon	0	35	Gerekli değil	Su; Kurutma malzemesi
Soğutma	0 - 58	-29 - 5	Tercihli / gereklidir	Soğutucu

Hidrojen sülfid, inert bileşikler dışında ham biyogazdaki ana kirletici maddedir. Fiziksel adsorpsiyon, aktif karbon, biyofiltrasyon ve demir, çinko, oksitler veya hidroksitlerle kimyasal adsorpsiyon yoluyla, hidrojen sülfid elimine edilebilir. Bu teknolojilerin özellikleri ve verimlilikleri Çizelge 1.5'te karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.5.Biyogaz H₂S Giderim Teknolojilerinin Karşılaştırılması(Beil andHoffstede 2010).

	Yöntem	Sindirciy'e Görelilik	Çıkış H ₂ S Konsantrasyonu	O ₂ Gerekli	Kükürt giderme
Adsorption	Aktif karbon	Harici	50 – 250 ppm	Hayır	Birincil
	Emprenye edilmiş aktif karbon.	Harici	< 1 ppm	Evet	hassas
	Demir tuzlar	iç	100 – 150 ppm	Hayır	Birincil
	Demir hidroksit	iç	100 – 150ppm	Hayır	Birincil
	Demir oksit / hidroksit	Harici	< 1 ppm	Evet	hassas
	Çinko oksit	Harici	< 1 ppm	Hayır	hassas
Biyofiltrasyon	Biyofiltrasyon	Harici/ iç	50 – 200 ppm	Evet	Birincil

1.3.2. Biyogaz yükseltme teknolojileri

Biyogazın kalorifik değerini optimum seviyeye çıkarmak için CO₂ içeriğinin ayarlanması gerekmektedir. Diğer eser miktarda gazlar arasında biyogaz, ağırlıklı olarak metan (CH₄) ve karbondioksitten (CO₂) oluşur (Kougias et al., 2017).

Hem CHP tesisleri hem de diğer yanmalı motorlar için kullanılabilecek temiz bir biyometan üretmek için ham biyogaz malzemesinin gaz temizleme teknikleriyle saf biyometana işlenmesi gerekir. Biyogazın iyileştirilmesinin temel amacı miktarı ve verimliliği yaklaşık yüzde 97'ye çıkarmaktır (Sun et al., 2015).

Bu süreçte, büyük miktarda biyogazı temsil eden CO₂ ürününün ekstrakte edilmesi gerekmektedir. Yükseltme teknolojileri, oldukça gelişmiştir. Avrupa'da, fiziksel organik temizleyici, su yıkayıcı, basınç salımlı adsorpsiyon (PSA) ve membran ayırma, yükseltme tekniklerinin en yaygın biçimleridir (Baccioli et al, 2018).

Bu işlem, bu gazların çeşitli kimyasal ve fiziksel davranışlarından yararlanan çeşitli ayırma teknolojileri uygulanarak gerçekleştirilebilir. Bu teknolojiler ayrıca

ayırma için öncelikli olarak ne tür kemo-fiziksel mekanizmalar kullandıklarına göre de sınıflandırılabilir.

Bu teknolojiler :

- 1) Adsorpsiyon.
- 2) Emilime (fiziksel ve kimyasal).
- 3) Gazın yayılması.
- 4) Kriyojenik damıtma (kriyojenik).

Ayrılmayı izlemek için birinci grupta (1) çeşitli basınçlarda bir ortam yüzeyinde (adsorpsiyon) seçici CO₂ afinitesi kullanılır. Bu nedenle, teknolojiye basınç salınımının adsorpsiyonu (PSA) da denir.

Sıvı ortamda çözülen gazın seçici afinitesindeki fark, ikinci kategoride (2) (absorpsiyon) kullanılır. Bu grupta, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak CO₂'nin çözüldüğü ve CH₄'ün çözünmediği farklı sıvı absorpsiyon ortamlarına dayanan birkaç farklı teknoloji geliştirilmiştir. Emme ve desorpsiyon (sıyırma) sürecini izlemek için kullanılan sıcaklıklar ve basınçlar, ortamın kullanımına tabidir. Ortam örnekleri arasında su, çeşitli amin formlarının yanı sıra Su ile yıkama, amin yıkama ve organik fiziksel yıkama, ayırma için absorpsiyon kullanan birincil biyogaz yükseltme teknikleridir.

Üçüncü grup (3), gaz geçirgenliği, CO₂ ve CH₄ gaz moleküllerinin çeşitli kolaylıkla membranlardan geçmesinden yararlanmaktadır. Geçirgenlik CO₂ için CH₄'ten daha yüksektir ve bu karışım bu nedenle membranlarla izole edilebilir.

Son kategori (4), CO₂ ve CH₄ için farklı kaynama noktaları olduğu gerçeğini kullanır (CH₄ için - 164 °C ve CO₂ için 1 atm'de). Kriyojenik damıtma, biyogaz bu düşük sıcaklıklara soğutulduğunda ve böylelikle ayırmaya izin verdiğinde mümkündür (Bauer, et al., 2013).

1.3.2.1. Basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA)

Basınç Salınımlı Adsorpsiyon, türün moleküler özelliklerine ve belirli gaz türlerini basınç altındaki bir gaz karışımından ayırmak için bir adsorban substrat tercihine göre kullanılan bir tekniktir. Çevreye yakın sıcaklıklarda çalışır ve bu nedenle kriyojenik damıtmanın gaz ayırma yöntemlerinden farklılık gösterir. Moleküler bir elek olarak, hedef gaz türlerini tercihli olarak yüksek basınçta adsorbe eden özel adsorptif malzemeler kullanılır. Adsorban materyalin desorbe edilmesi için proses daha sonra düşük basınca geçer (Cavenati et al, 2005).

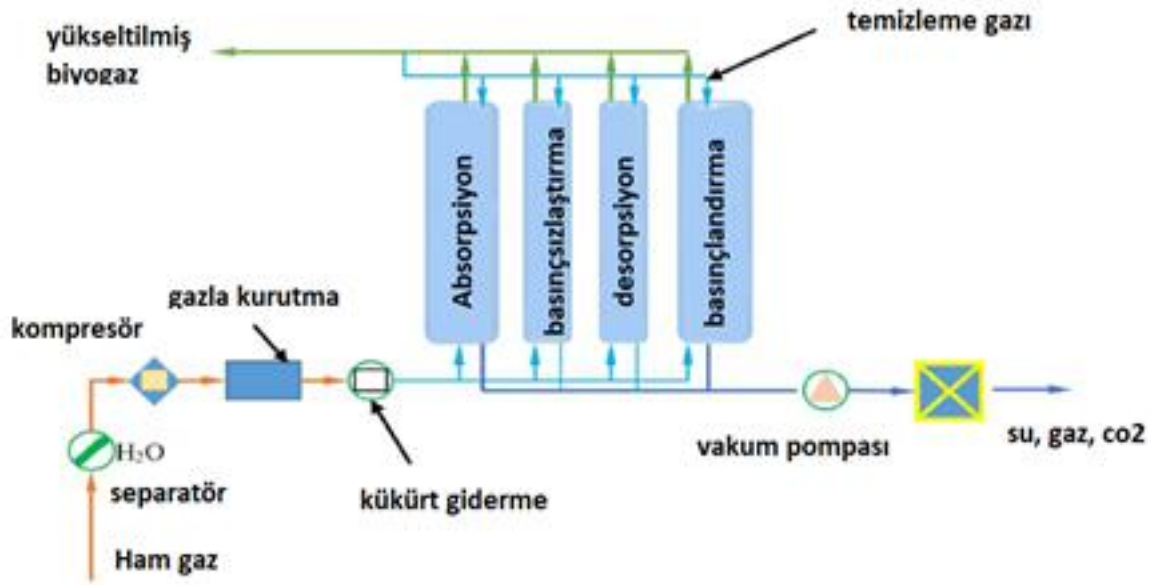
Basınç salınımlı adsorpsiyon işlemleri, farklı adsorban malzemelerin bir gaz karışımının bir veya daha fazla bileşenini farklı basınç koşulları altında tutma kapasitesine bağlıdır. Moleküler boyuta bağlıdır ve bu adsorban malzemelerin yüksek gözenekli olması nedeniyle, gaz bileşenleri yüksek basınç altında ayrılabilir. Gözenek boyutu 3,7 Å olan (moleküler boyut 3,8 Å) / CO₂ (moleküler boyut 3,4 Å) olan bir adsorban kullanılarak metan durumunda ayrılma gerçekleştirilir. Bunun sonucunda, CO₂'nin Emiciye girmesine izin verilirken, metan ara boşluklardan geçmektedir. Basıncı düşürerek, gaz akımının adsorbe edilmiş bileşeni katı emiciden tekrar emilir. Daha sonra adsorban materyalin gençleşmesine ve yeniden kullanımına izin verir (Patterson et al , 2011).

Daha yüksek saflık gereksinimleri için daha fazla metan kaybı olur. Ve yüksek metan konsantrasyonu nedeniyle, tahliye gazı serbest bırakılmadan önce iyi bir şekilde işlenmelidir (Sun et al ,2015).

Yüzde 97'den fazla CH₄ zenginleştirme, düşük güç talebi ve düşük nitrojen ve oksijen emisyonu ve uzaklaştırma, PSA teknolojisinin avantajlarıdır. PSA'dan önce gerekli olan ilave bir H₂S giderme adımı, PSA teknolojisinin temel dezavantajıdır. (Hullu et al. 2008).

Şekil 1.3'de PSA CO₂ ile biyogaz yükseltme işleminin şeması verilmiştir.

PSA CO₂ ile biyogazyükseltme



Şekil.1.3 PSA CO₂ ile biyogaz yükseltme (awe et al , 2017).

1.3.2.2. Suyla emilim

Biyogazın su temizleme teknolojisi kullanılarak yükseltilmesinde, karbondioksitten biyogaz çıkarmak için su kullanılır. Yöntem, karbon dioksit ve metanın suda çözünürlüğündeki farklılığa dayanır ve bu çözünürlük farkını optimize etmek için su yıkayıcı basıncı ve sıcaklığı gibi işlem parametreleri seçilir.

Su yıkayıcı karbondioksiti atmak için kullanılır ve çözücü olarak su kullanılmaktadır, çünkü karbondioksit suda metandan daha fazla çözünür. Su yıkama işlemi çoğunlukla bir absorpsiyon kolonunda gerçekleşir, Su kolona yukarıdan girer sonra aşağı akar ve Biyogaz kolonun altından girer ve kütle transferini sağlamak için kolonun üstüne kadar akar.

Ters yönde bir akış yolu, kolonun üstünden CO₂ ile doymuş saf gaz, yapraklar ve suyun kolonun altından boşaltılması, kullanılacak fırçalanmış su akımının iki seçeneği vardır, ilk seçenek bir desorpsiyon kolonu yeniden oluşturulduktan sonra absorpsiyon için yeniden kullanılır ve bu durumda CO₂ atmosfere salınır. ikinci seçenek, tek geçişte temizlenen su yalnızca bir kez kullanılır. Tek geçişli sistem için CO₂ kalır (Niesner et al , 2013).

Metandan ayrıştırılmayan nitrojen ve Oksijen gibi yoğunlaşamayan gazların hacmine bağlı olarak, Su ile yıkama CH₄ saflığının % 80-99'una ulaşma kabiliyetine

1.3.2.3. Kimyasal emilim

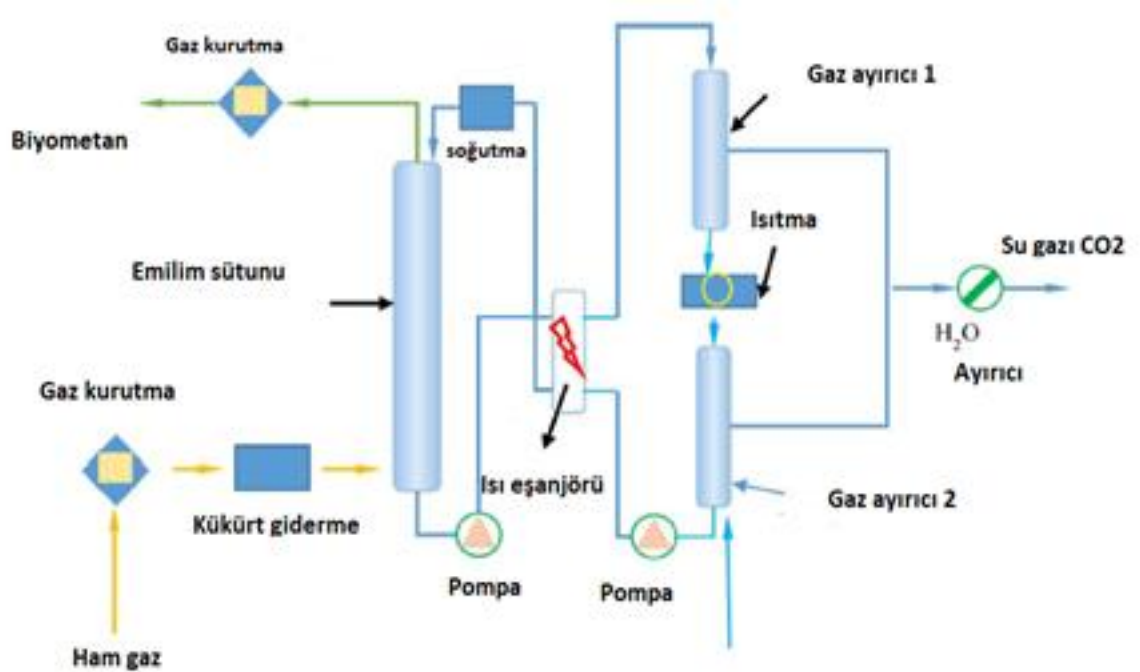
Kimyasal absorpsiyonlarda meydana gelen prosedür fiziksel absorpsiyon prosedürüne benzerdir, her ikisi de karbondioksitin çözülmesine dayanır, ancak kimyasal absorpsiyonlar durumunda proses, karbondioksit ve solvent arasındaki kimyasal reaksiyonla bağlantılıdır.

Monoetanolamin (MEA), suya kıyasla daha fazla CO₂ çözebilen dietanolamin (DEA) yanında en çok kullanılan çözücüdür (Niesner et al , 2013).

Amin çözücü, amin CO₂'i emdiğinde, karbondioksit ile seçici olarak reaksiyona girer, metan kaybı % 99'luk geri kazanım kabiliyetiyle (% 0.1-1.2) veya hiç kayıp olmaksızın gerçekleşir.

Bazı raporlara göre, metanın alkanolamin içinde çözünmesi nedeniyle metanın yaklaşık %4'ünü kaybettiğini ve amin zehirlenmesi nedeniyle H₂S'nin kimyasal yıkamadan önce arıtılması gerektiğini belirtmektedir. Bu teknolojiyi kullanmanın olumsuz yönü, kimyasal çözücüyü gençleştirmek için büyük miktarda ısı ihtiyacı nedeniyle tüketilen enerjinin yüksek olduğu düşünülmektedir. (Awe et al., 2017).

(Allegue et al, 2012), daha büyük tesisler için kimyasal absorpsiyonun, daha küçük tesislere göre daha uygun maliyetli olduğunu bildirmektedir. Şekil 1.5'te CO₂'in kimyasal absorpsiyonunun şeması verilmiştir.



Şekil.1.5. CO₂'in kimyasal absorpsiyonu (Amin yıkama) ile biyogazın iyileştirilmesi. (Awe et al , 2017).

1.3.2.4. Fiziksel emilim

Fiziksel absorpsiyon teknolojisinin çalışma şekli, su yıkayıcı teknolojisinin çalışma şekline benzemektedir. Tek farkı, fiziksel absorpsiyon teknolojisinde karbondioksiti absorbe etmek için organik solventlerin kullanılmasıdır.

Bu nedenle fiziksel absorpsiyon, N_2 ve O_2 'nin ortadan kaldırılamaması ve yüksek CH_4 kayıpları gibi suyla yıkamaya benzer özelliklere de sahiptir.

CO_2 inorganik çözücüler içinde daha yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğundan, yükseltme yöntemi daha kompakt olabilir ve pompalama işinin bir kısmından kaçınmak mümkündür. Absorpsiyon işleminden önce, H_2S 'yi solventten rejenere etmek zor olduğundan ve bu CO_2 absorpsiyon kabiliyetini azaltacağından H_2S 'yi ayırmak önemlidir. Bu işlem yüksek saflıkta CO_2 üretebilir.

Karbondioksitin yanında azot, su ve kükürt ayrılabilir. Polietilen glikol, Selexol, Genosorb dahil olmak üzere, çözücüler çok çeşitli formlarda gelir. Suyla yıkamayla karşılaştırıldığında, daha küçük tesisler inşa edilebilir çünkü karbondioksitin çözünürlüğü çözücülerdeki suda olduğundan daha fazladır. Hidrojen sülfid, organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Çözücüyü yenilemek için yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır (Sun et al., 2015).

Suyun Organik çözücü tarafından emilmesi nedeniyle, geliştirilmiş gazın ek kurutması gerekli değildir (Allegue et al., 2012).

Fiziksel adsorpsiyonda tüketilen enerji, su yıkamasına benzer. 55–80 $1^\circ C$ sıcaklıktaki elektriğin yanı sıra solventi rejenere etmek için ısı gerekir (Sun et al., 2015).

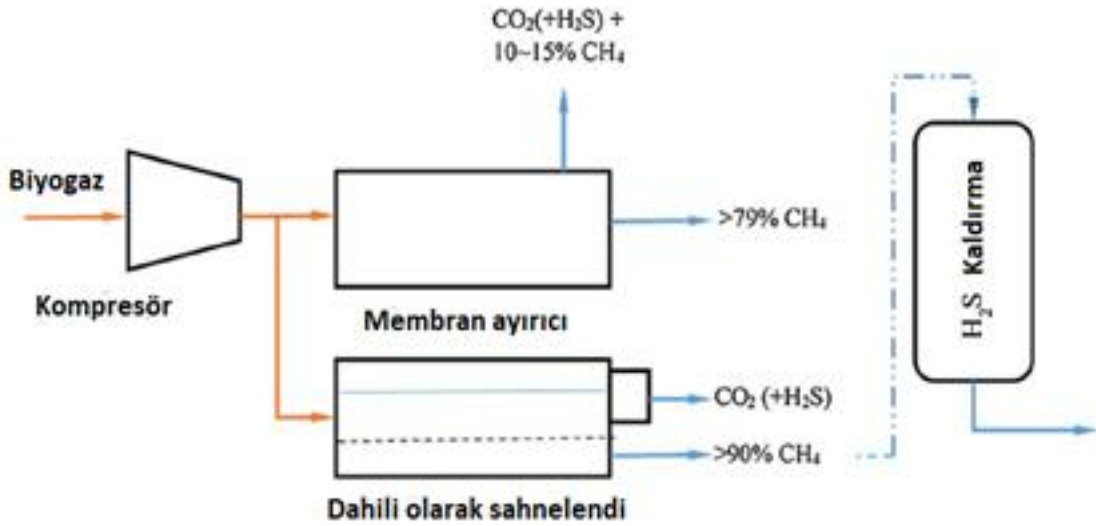
1.3.2.5. Membran ayırma

Membran ayırması, ekstrakte edilen maddelerin türüne bağlı olarak ıslak ve kuru koşullarda gerçekleşir. Difüzyon hızı, membran kalınlığı, kısmi basınç ve maddenin kimyasal çözünürlüğü olmak üzere üç faktöre bağlıdır.

Bu sistemlerde düşük ve yüksek basınçlı sistem olmak üzere ikiye ayrılan membran sistemi, permeat ve retentatta gaz akışı, düşük basınçlı sistemde, bu sistemde retentat tarafında gaz, permeat tarafında sıvı kullanılır. Membranlar, selüloz asetat, silikon veya kauçuk gibi polimerlerden üretilebilir. Ticari uygulamalar için içi boş elyaf en çok kullanılan malzemelerdir.

Biyogaz yükseltmesi için son zamanlarda membran geliştirme yapılan araştırmalara göre, testlere yeni malzemeler ve çeşitli membran sistem konfigürasyonlarının konulmasına yöneliktir.

Biyogaz ön işleminde istenmeyen herhangi bir bileşik için uygulanabilir ve ön işlemin etkinliği membran malzemesine bağlıdır (Niesner et al , 2013).

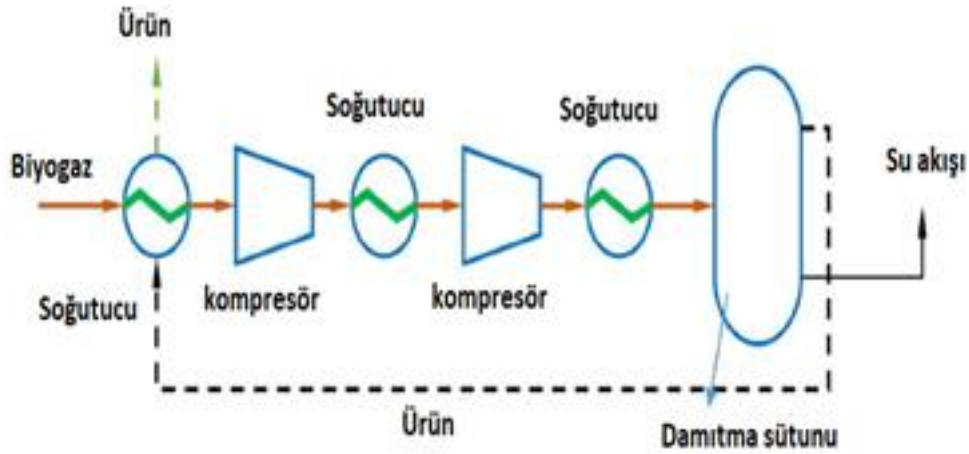


Şekil.1.6. H₂S giderimi ile birlikte membran biyogaz safaştırma işlemi (awe et al , 2017).

1.3.2.6. Kriyojenik ayırma

Kriyojenik ayırma teknolojisi henüz gelişme aşamasındadır, ancak faaliyette olan bazı ticari tesisler vardır. Metan ve karbondioksitin farklı yoğunlaşma sıcaklıkları nedeniyle ve yoğunlaşma ve damıtma yoluyla CO₂, CH₄'ten ayrılabilir.

Hidrojen Sülfür ve su, kriyojenik işlemde donma gibi birçok sorunu önlemek için önceden ayrılmalıdır. Metan yoğunlaşması ile Azot ve oksijen ayrılabilir, kriyojenik ayırma işleminde büyük miktarda enerji gerekir. Ham gaz yüksek basınçla sıkıştırılmalıdır. (Şekil 1.7). Ancak kriyojenik ayırmanın, % 98'e varan yüksek saflıkta karbondioksitin yanı sıra sıvı ve yüksek saflıkta biyometan üretiminde % 1'den daha düşük metan kaybı gibi başka avantajları da vardır (Awe et al , 2017). Ürün olarak Yüksek Saflıkta karbondioksit elde edilebilir (Patterson et al 2011).



Şekil.1.7. Biyogazın kriyojenik ayrışmasının akış şeması (CO₂'nin uzaklaştırılması) (Awe et al ,2017).

1.3.2.7. Biyogaz yükseltme teknolojilerinin karşılaştırılması

Yükseltme yöntemleri için, nasıl performans gösterdikleri, çalıştıkları, verimlilikleri ve maliyetle ilgili sorunları hakkında kısa bir karşılaştırma sağlar (Patterson et al 2011).

Bununla birlikte ilgi, bireysel özelliklerle daha yakından ilgilenmek değil, her model hakkında genel ayrıntılar sağlamaktır. Kararla ilgili hususları desteklemek için teknik bilgiler içerir. Yapılan beş önemli yükseltme tekniği karşılaştırılmış ve Çizelge 1.6'te verilmiştir.

Çizelge 1.6. Altı yükseltme tekniği arasındaki genel karşılaştırma. (Sevem Wye Enerji Ajansı 2013 Starr et al. 2012)

Biyogaz Yükseltme Süreci	Basınç (Psig)	Sıcaklık (°C)	Ürün CH ₄ İçeriği %	Metan kaybı %	Metan Geri Kazanımı %	Kükürt Ön İşlemi	Sarf malzemeleri
PSA	14-145	5-30	95-98	1-3.5	60-98.5	Gereklidir	Adsorban
Suyla Emilim	100-300	20-40	93-98	1-3	82-99.5	Gerekli değil / Tercihli	Su, Antifouling ajan, Kurutma malzemesi
Kimyasal Emilim	< 150	35-50	99	0.04-0.1	99.9	Gereklidir/ Tercihli	Amin çözültisi, Antifouling ajan, Kurutma malzemesi
Fiziksel Emilim	58-116	10-20	95-98	1.5-4	87-99	Gerekli değil/ Tercihli	Fiziksel çözücü
Membran Ayırma	100-600	25-60	85-99	0.5-20	75-99.5	Tercihli	Membranlar
Kriyojenik Ayırma	260-435	-59- -45	96-98	0.5-3	98-99.9	Tercihli/ gereklidir	Glikol soğutucu akışkan.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Biyogaz Arıtma ve Saflaştırma Yöntemlerinin ile ilgili literatür araştırması yapılmış olup ve tezin içeriğini şekillendirmiş temel yayınlara ilişkin özetler aşağıda belirtilmiştir.

Nizar JABER ve Noboru NOGUCHI (2007) yaptığı çalışmada biyogaz saflaştırması üzerine inceleme çalışması yapmış ve araştırmıştır. Sindirimden sonra, biyogaz gaz işleme sistemine giderken, atık su ileride kullanılmak üzere yüksek kaliteli toprak değişikliği olarak saklanır.

Biyogaz işleme sistemi saflaştırma ile başlar, çünkü anaerobik sindirim metan (% 40 ila 70), karbondioksit, (CO_2 , % 30 ila 50), su buharı, hidrojen sülfür (H_2S) ve eser miktarda amonyak üretilir. Su buharı iki nedenden dolayı çıkarılmalıdır: İlk olarak özellikle soğuk havalarda tesisatta donmayı ve su birikmesini önlemek için, ikincisi yüksek basınçlı saklama kaplarının korozyonunu önlemek için. Donmaya dayanıklı kondensatörler, basitliği ve ucuz fiyatları nedeniyle hemen hemen tüm biyogaz arıtma tesislerinde bulunur, bazen suyu çıkarmak için başka yollarla birleştirilirler.

H_2S , kendi toksisitesi, aşındırıcı yapısı ve zararlı yanma ürünü Sülfür Dioksit (SO_2) nedeniyle çıkarılmalıdır. Biyogazın bir demir süngerden (demir oksit ile karıştırılmış talaş) veya H_2S 'nin aktif hale getirildiğinde katalitik oksidasyonundan geçirilmesi oksijen varlığında karbon, H_2S içeriğini azaltmak için kullanılan araçlardır.

CO_2 , biyogazın kalorifik değerini azaltan inert bir gazdır; bu nedenle çıkarılması yalnızca araçlarda kullanıldığında veya boru hattı gaz sistemine enjekte edildiğinde, kullanılabilir depolama tesisleri. Saflaştırmadan sonra, biyogazın bileşimi, daha yaygın olarak bulunan gaz halinde fosil yakıt olan doğal gazla çok benzer hale gelir çünkü % 95 ten fazla metan içerir.

Wang ve ark. (2014) çeşitli etkileyici elementlerin saflaştırma etkinliği üzerindeki etkilerini doğrulamak için çeşitli deneyler yaparak biyogaz saflaştırma işleminde saflaştırılmış kuralları araştırdı.

Kostik asit-baz nötralizasyon reaksiyonu yoluyla biyogazdaki karbondioksitin en az %30'unu emebilir ve biyogaz saflaştırma işlemindeki giriş basıncını ve diğer parametreleri düzenleyerek absorpsiyon verimliliği artırılabilir.

Deney sonuçları, biyogaz saflaştırma verimliliğinin reaksiyon öncesi metan ve karbondioksit konsantrasyon oranı, giriş basıncı, kostik sıvı hacmi, kostik

konsantrasyonu ve dolgu hacmi ile orantılı olduğunu, ancak toplam giriş akışı ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. gelecekteki biyogaz arıtma cihazı tasarımı için.

Sun ve ark. (2015) yaptığı çalışmada biyogaz temizleme ve iyileştirme için mevcut teknolojileri kapsamlı bir şekilde karşılaştırmaya yönelik kapsamlı bir çalışma yapmıştır. Biyogaz kullanımının çeşitli yollarını ve gaz kalitesiyle ilgili karşılık gelen gereklilikleri ya da standartları gözden geçirmiştir. Çalışmasında şunları ortaya koymuştur: Uygun teknolojiyi seçmek için maliyetin en aza indirilmesi tek kriter değildir, oysa seçilen teknolojinin gaz kalitesi ile ilgili gereklilikleri yerine getirmesi önemlidir. Biyogaz teknolojilerinde sistematik olarak temizleme ve iyileştirme teknolojileri kalite için gereklidir. Bu makalede, örneğin, metan kaybı ve enerji tüketimi ile ilgili bilgiler konusunda hala büyük tutarsızlıklar olduğu, ancak biyogazın geliştirilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma olduğu bulunmuştur. Kriyojenik ayırma, yerinde yükseltme, hidrat ayırma ve biyolojik yöntemler gibi bazı yeni teknolojiler, biyogaz iyileştirme teknolojilerindeki son gelişmeleri temsil etmektedir. Ancak, halen geliştirilme aşamasında olduklarından ve mevcut bilgilerin çoğu laboratuvar ölçeğinde veya pilot testlerde elde edilmiştir.

Bu nedenle, bu tür testler ve büyük ölçekli operasyonlar arasındaki bilgi boşluğunu kapatmak için daha fazla çaba gerekmektedir. Biyogaz, ev tipi sobalar, kazanlar, iç mekan için yakıt olarak kullanılabilir motorlar, gaz türbinleri, araçlar ve yakıt hücreleri veya doğal gaz ızgaraları gaz halindeki yakıtın yerini alacağı beklenmektedir. Ya yüksek kaliteyi takip etmek ya da biyogaz kalitesine bakmak gereksiz maliyetlere yol açabilir. Bununla birlikte, bazı özel uygulamalarda, özellikle esnek gereksinimleri olanlarda, örneğin, gaz kalitesi ile ilgili gerekliliklerin belirlenmesi zordur.

Gaz kalitesinin gaz akışını nasıl etkileyeceğine dair bilgi eksikliği vardır. Bu nedenle Maliyet ve verimlilik açısından genel sistem performansı, hem gaz kullanımı hem de gaz iyileştirmesini içeren gaz iyileştirme ve gaz kullanımının entegre optimizasyonlarına yönelik çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Biyogaz iyileştirme maliyetini daha da azaltmak için, CO₂ kullanımı ek avantajlar sunabilir. Ayrılmış CO₂ diğerleri için kullanılabilir gelişmiş yağ geri kazanımı (EOR), yosun üretimi gibi amaçlar ve mineralizasyon veya karbon sekestrasyonu için yeraltında gömülüdür. Farklı kullanım amaçlarının farklı gereksinimleri vardır. CO₂'nin ayrıştırılmasına daha fazla araştırma yapılmasına dikkat edilmelidir, çünkü ayrılan CO₂ kalitesi hakkında çok fazla bilgi yoktur.

Divyang Shah ve Hemant Nagarseth (2015) yaptığı çalışmada Biyo CNGnin Otomobil Motorları İçin Yakıt Olarak Uygulanması İçin Düşük Maliyetli Biyogaz Arıtma Sistemini denedi. Deneysel çalışma Sadbanddaki Gujarat Vidhyapeethin biyogaz araştırma merkezinde günde 3 metre küp kapasiteli Dinbandhu Model biyogaz fabrikasında gerçekleştirilmektedir. Bu bitki günde 60 kg sığır gübresi, 15 kg mutfak atığı ve 75 kg su ile beslenmektedir. Üretilen biyogaz ısıtma için yakıt ve gaz sobası olarak kullanılabilir. Merkezde ayrıca hava kompresörü, basınç regülatörleri, CNG silindiri, biyogazdaki metan ve karbondioksit içeriğini ölçmek için biyogaz analizörü bulunmaktadır.

Bu deneysel çalışmada gerekli boru bağlantı parçaları ile birlikte dört plastik şişe (Reverse Osmosis işlenmiş içme suyu depolamak için kullanılmıştır).

Ghatak ve Mahanta (2016) Bu çalışmada Kimyasal Emilim kullanarak bir Biyogaz Saflaştırma deneyi yapmıştı. Bu deneyde ham biyogaz sıkıştırılmış ve hava kompresöründe depolanmıştır. Sıkıştırılmış biyogazın, basınç regülatörü yardımıyla 1 bar aralığındaki giriş basıncı 1 bardan 5 bara değiştirilerek yıkayıcıdan geçmesine izin verilir.

giriş biyogazının akış hızı, rotametre yardımıyla 1 lpmlik bir adımda 1 lpm ile 5 lpm arasında değişir. Ham biyogaz ve yıkayıcıdan çıkan saflaştırılmış gaz, Gaz Kromatografisi (GC) yardımıyla bileşim analizi için test edilir.

Ham biyogazın yüzdesi% 41.5 olarak bulundu. Giriş basıncındaki artışla birlikte çıkış gazındaki karbondioksit yüzdesinin azaldığı ve giriş gazı akış oranındaki artışla birlikte dikey gaz yıkayıcı durumunda çıkış gazındaki karbondioksit yüzdesinin arttığı işleminin kullanılmasının, emici olarak sodalime kullanılarak kullanıldığını keşfetmiştir. Burada biyogazda bulunan minimum karbondioksit içeriği, biyogazın 5 bar ve 1 lpm akış hızında çıkış gazında% 1.34e kadar azaltılabilir. Biyogazın% 97.7 metan ile zengin olduğu bulundu.

Hendry Sakke Tira ve Yesung Allo padang (2016) Aktifleştirilmiş Doğal Zeolit Kullanarak Ham Biyogazdan CO₂ ve H₂S'nin Uzaklaştırılması üzerine çalıştılar. Anaerobik bir yöntemle ham biyogaz yapmak için inek gübresi kullanılır. Membranı gözenekli yapmak için doğal zeolit kullanıldı ve bu, değişen miktarlarda sodyum hidroksit (NaOH) ile aktive edildi. Saf olmayan gazları adsorbe etmek için ham biyogaza çeşitli sodyum hidroksit konsantrasyonlarının eklenmesinin etkisi araştırıldı.

Sonuçlar, biyogaza yüzde 5 NaOH eklendiğinde, metan (CH₄) konsantrasyonunun sırasıyla yüzde 0 ve yüzde 15 NaOH ile karşılaştırıldığında maksimum seviyeye ulaştığını göstermektedir.

Avantaj, membran gözenekliliğinde adsorpsiyon ve seçiciliği iyileştiren zeolit mikro gözeneklerinin üstünlüğünün bir sonucu olarak elde edilmiştir. Kristal boyutunda azalma gösteren zarın morfolojik yapısı da bunu desteklemektedir. Yüzde 5 NaOH'da oluşturulan daha büyük gözenekliliğin daha fazla CO₂ ve H₂S'nin tutulmasına izin verdiği ve bu da saflaştırılmış biyogazdaki CH₄ içeriğinde bir artışa neden olduğu keşfedildi.

Song ve ark.(2020) Tavuk Gübresinin Anaerobik Sindiriminin Yerinde Kükürt Giderme ve Metanizasyon Geliştirmesi için bir Uyarım Yaklaşımı olarak Hava Takviyesi deneyi yaptılar.

Tavuk gübresinin anaerobik çürütülmesiyle üretilen biyogaz, yüksek bir H₂S seviyesine (5000-6000 ppm) sahiptir ve bu da biyogaz tesislerini ekonomik olarak kullanılamaz hale getirir.

Çalışmalarında, bir sindiricinin üst boşluğuna kısıtlı hava enjekte ederek yerinde kükürt gidermeyi ve çeşitli oksijen yükleri (1,4, 2,8 ve 4,2 mL / gVSin) altında proses performansı ve enjeksiyon teknikleri üzerindeki etkileri araştırdılar.

Sonuçlar, sürekli 4,2 mL/gVSin oksijen yükünün H₂S'nin %99,7'sini (1015 ppm'ye kadar) ortadan kaldırdığını ve aynı anda metan çıkışını yüzde 6,4 artırdığını ortaya koydu.

Hava takviyesi sisteminin iki temel özelliği vardır: sülfürü oksitleyen bakteri zenginleştirilmesi ve daha yüksek çözünür demir konsantrasyonu.

Baş boşluğu taşıyıcılarında sülfür oksitleyen bakterilerin ilişkili büyümesi ve mikro havalandırılmalı sistem altında Metanobacterium ve Methanoculleus'un zenginleşmesi 16S rDNA verileriyle açıklandı. Elde edilen bulgulara göre, yerinde kükürt giderme teknolojisi daha genel olarak kullanılabilir.

Huertas ve ark (2020) Peru'daki tarla ölçeğindeki anaerobik çürütücüden biyogazın Biyolojik kükürt gidermesini test ettiler.

ayrı çift kaplarda hava enjeksiyonu (mikroaerasyon) kullanarak ve hidrojen sülfür (H₂S) azaltma, fizibilite ve maliyeti karşılaştırmak için çift demir filtreler kullanarak kimyasal kükürt giderme kullanarak.

Ortam havasının 2 L / dk'da tek bir infüzyonundan sonra, 2 ve 4 saatlik biyogaz tutma sürelerinden sonra mikroaerasyon incelenmiştir.

Kükürt oksitleyici bakterileri üretmek ve mikro havalandırma kaplarında H₂S giderimini desteklemek için çürütücü çamur kullanıldı.

Demir filtreler, maksimum yüzde 70,21 ile ortalama yüzde 32,91 H₂S giderme verimliliğine sahipti.

2 ve 4 saatlik tutmadan sonra, demir filtrelerin ortalama H₂S giderme verimliliği mikro havalandırmanınkinden çok daha düşüktü (sırasıyla yüzde 91.5 ve yüzde 99.8). 2 saat ile karşılaştırıldığında, uzatılmış alıkonma süresi (4 saat), daha yüksek bir ortalama çıkarma verimliliği (%99.8) ile sonuçlanmıştır.

50 günlük işlemde sonra, mikro havalandırma işleme kabındaki kükürt içeriği yüzde 493 arttı, bu da kapların sıvı fazındaki bakteri popülasyonunun kükürt bileşiklerini biyogazdan etkin bir şekilde ayırdığını gösterdi. Mikro havalandırma için H₂S giderme maliyeti (2 saat: 29\$/m³ H₂S kaldırıldı; ve 4 saat: 27\$/m³ H₂S kaldırıldı) demir filtreden (382\$/m³ H₂S kaldırıldı) çok daha düşüktü.

Peru'daki küçük ölçekli anaerobik çürütme sisteminde, mikro havalandırma, biyogazın kükürttten arındırılması için demir filtrelerin kullanımına göre daha verimli ve maliyet etkindi.

Nallamothu ve ark (2013) Yaptıkları çalışmada Biyogazın enerji yoğunluğunu arttırmak için yanmaz ve aşındırıcı gazın giderilmesinde farklı deneyler yapmışlardır. Kirleticileri uzaklaştırmak için çelik yünü, su ve silika jel kullanmışlardır.. Çelik yünü hidrojen sülfür ile reaksiyona girecek, su arıtılmış biyogazdaki karbon dioksit yüzdesini azaltacak ve silika jel su buharının varlığını azaltacağını hedeflemişlerdir.

Deneyler sonucunda ham ve saflaştırılmış biyogazın sırasıyla yüzde 68.52 ve yüzde 90.53 metan konsantrasyonlarına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır

Arıtılmış biyogaz, hermetik pistonlu tip soğutucu kompresör kullanılarak sıkıştırılmış ve ardından standart bir LPG tankına depolandı. Toplamda, biyogazı sıvılaştırmak için 5 bar mutlak basınçta 12-14 dakika süre ile dolduruldu.

Biyogaz saflaştırmasının kalori değeri üzerindeki etkilerini belirlemek için sırasıyla 4.54 ± 0.03 ve 5.62 ± 0.02 dakika gerektiren 500 ml suyu ısıtmak için saflaştırılmış ve ham biyogaz kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Biyogaz, organik ürünlerin anaerobik fermantasyonunun bir ürünüdür, biyogaz özellikle önemlidir, elektrik ve ısı için fosil yakıtların yerini başarıyla alabilir.

Biyogazın kimyasal bileşimi, kullanılan hammaddelere ve anaerobik sindirim sırasında kullanılan çalışma koşullarına göre belirlenir.

Biyogaz, metan ve karbondioksit karışımı olup, hidrojen sülfür, hidrojen ve nitrojen gibi diğer gazların varlığı bu gazların yaklaşık (% 5-10) olduğu kabul edilir. Bu gazların varlığı, metanın yakılmasıyla üretilen ısı enerjisinin kalitesini düşürür.

Daha kaliteli bir metan için biyogaz, biyogaz saflaştırma teknikleri kullanılarak bu gazlardan arındırılmalıdır.

Biyogazın verimli ve karlı bir şekilde elde edilebilmesi için kullanılmadan önce işlenmesi gerekir, bu nedenle kullanımdan önce ham biyogaz tüketicinin istediği özelliklere göre saflaştırma işlemlerine tabi tutulur.

Biyogaz kalitesini artırmak ve yaygın uygulamalara uygun hale getirmek için, Hidrojen sülfür kabul edilebilir bir teknik kullanılarak uzaklaştırılmalıdır.

Bu çalışma Türkiye'nin Bandırma şehrinde Karbio Enerji ve Organik Gübre Üretim Fabrikasında yapılmıştır. Elektrik üretimi için biyogaz fabrikasıdır.

Bu çalışmanın süresi 41 gündü, gaz elektrik üretimi için kullanıldığında, biyogazdan sadece H₂S uzaklaştırılmalı ve saflaştırılmalıdır, Çizelge 3.1 biyogaz bileşenlerinin nihai kullanıma göre uzaklaştırılması gerekliliklerini göstermektedir.

Çizelge 3.1 Biyogaz bileşenlerinin nihai kullanımı için ayrıştırılacak bileşikler

Kullanım	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O
Isı ve elektriğin kojenerasyonu	<1000 ppm	Kaldırma gerekmez	Kaldırma gerekli
Arabalar için yakıt	Kaldırma gerekli	Kaldırma gerekli	Kaldırma gerekli
Gaz ağı için yakıt	Kaldırma gerekli	Kaldırma gerekli	Kaldırma gerekli

Bununla birlikte, gaz halindeki safsızlıkların çoğunun boru hattı enjeksiyonu ve nakliye yakıtı dönüşümü için çıkarılması gerekir. Biyogazdaki bu safsızlıklar sorunlara neden olma potansiyeline sahiptir.

Yüksek konsantrasyonlardaki O₂ patlayıcıdır, biyogaz enerji üretmek için kullanıldığında, H₂S reaktörlerde ve motorlarda çeliği aşındırır.

İlgili sağlık risklerinin yanı sıra brülörlerin, depolama tanklarının ve motor parçalarının korozyonu nedeniyle, hidrojen sülfürün biyogazdan çıkarılması şiddetle tavsiye edilir (Shah and Nagarseh,., 2015).

Metaller, hidrojen sülfür maruz kaldıklarında hızla aşınır ve bozulur. (Amosa et al., 2010).

Hidrojen sülfür oranını düşürmek için oksijen ve demir (III) Klorür ilavesinin etkisi yakından incelenmiştir.

Her 24 saatlik çalışmada 48 farklı okuma yapılmış ve sadece alt kısımlar yazılmıştır.

3.1. Materyal

Bu çalışmanın deneyi Sığır Hayvan Gübresi-Tavuk Gübresi - Mısır Silajı'ndan elde edilen ham biyogaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Toplam azot miktarını dengelemek için su günlük yem miktarının %20'si oranında ilave edilmektedir. Biyogazı saflaştırmak için demir (III) klorür ve oksijen kullanılmıştır. Günlük beslemenin ortalaması Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışma sırasında günlük beslenmenin ortalaması

BÜYÜK BAŞ (TON)	MISIR SİLAJ (TON)	TAVUK (TON)
47.51	2.56	26.43

Denemeler Karbio Enerji ve Organik Gübre Üretim Fabrikasında yapılmıştır. Hazırlanan reçeteler Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 . Hazırlanan Bileşen Miktarları

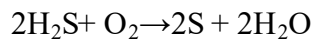
TARİH	BÜYÜK BAŞ HAYVAN (TON)	MISIR SİLAJ (TON)	TAVUK (TON)	FERMENTÖR SIVISI	SU TON	FECL ₃ (TON)	% KM MIXTANK
28.10.2020	0	5	17,60	88,00	100	0	5,50
29.10.2020	56,54	0	28,16	80,00	0	0	10,72
30.10.2020	28,10	0	17,58	80,00	80	0,5	5,86
31.10.2020	28,28	0	28,10	67,00	80	0	6,87
1.11.2020	0	5	16,50	0	80	0	6,07
2.11.2020	56,76	0	18,62	60,00	20	0	8,89
3.11.2020	56,64	5	33,92	83,00	20	0	10,40
4.11.2020	56,14	0	17,34	80,00	0	0	8,73
5.11.2020	55,06	5	17,48	80,00	0	0,5	10,19
6.11.2020	56,58	0	35,44	80,00	20	0	9,87
7.11.2020	56,54	5	17,20	80,00	20	0	8,75
8.11.2020	0	5	17,64	50,00	30	0	9,00
9.11.2020	56,48	5	16,60	80,00	50	0	7,03
10.11.2020	56,46	0	41,20	80,00	20	0	9,04
11.11.2020	56,26	0	19,34	80,00	50	0	7,24
12.11.2020	56,86	0	27,78	30,00	50	0	8,45
13.11.2020	56,80	5	17,80	40,00	90	0,50	6,28
14.11.2020	56,76	0	29,20	40,00	40	0	8,62
15.11.2020	0	0	18,08	40,00	40	0	7,74
16.11.2020	56,72	10	31,12	40,00	40	0,70	10,33
17.11.2020	56,60	5	19,64	40,00	40	0	8,90
18.11.2020	56,44	0	17,70	30,00	40	0	8,05
19.11.2020	56,46	5	36,68	30,00	40	0	10,51
20.11.2020	56,56	5	16,12	30,00	40	0	7,67
21.11.2020	56,40	0	29,86	30,00	40	0	9,53
22.11.2020	0	0	16,66	30,00	40	0	7,54
23.11.2020	56,58	5	31,04	30,00	40	0,7	10,18
24.11.2020							
25.11.2020	110,22	0	46,74	30,00	50	0	10,00
26.11.2020	57,18	0	17,64	0,00	0	0	10,77
27.11.2020	56,20	0	16,82	0,00	0	0,7	11,26
28.11.2020	57,52	10	31,94	0,00	80	0	8,93
29.11.2020	0	5	21,58	0,00	70	0	7,58
30.11.2020	78,80	0	31,82	0,00	80	0	6,99
1.12.2020	56,72	0	19,16	0,00	0	0	9,93
2.12.2020	85,98	10	54,52	0,00	50	0	10,72
3.12.2020	57,78	0	19,64	0,00	0	0,7	11,19
4.12.2020	86,56	0	44,40	0,00	40	0,7	10,03
5.12.2020	57,54	5	16,98	0,00	60	0	7,43
6.12.2020	0	5	20,16	0,00	10	0	11,50
7.12.2020	57,62	0	33,42	0,00	60	0	8,41

3.2. Deneysel yöntem

Anaerobik çürütücülerin biyogazında üretilen sendikalı hidrojen sülfürün, biyogaz uygulamalarında elektrik jeneratörlerine, gaz depolama ünitelerine ve makinelere ulaşmadan önce düşük seviyeye indirilmesi gerekmektedir. Anaerobik reaktörden çıkarken biyogazın kükürttan arındırılması biyogaz hattındaki elektrik jeneratörlerinin ve metal ekipmanların korunmasına yönelik bir önlemdir.

Fabrikada kükürt giderme ünitesi çürütücü içerisine üflemek için yapılmış olup, kükürt giderme ünitesi basınçlı hava kaynağı (hava kompresörü) ve hava akışını izleyip kontrol edebilen kontrol ünitesinden oluşmaktadır.

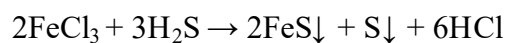
Hava çürütücü içinde 2-20 m³ arasında üflenir, havanın dozu büyük ölçüde H₂S konsantrasyonlarına bağlıdır. Prosesin verimliliği biyolojik aerobik oksidasyona, H₂S'nin elemental kükürt veya sülfata dönüştürülmesine bağlıdır. Bu yöntem, karbon kaynağı olarak çürütücüden gelen CO₂'yi kullandıkları bir mikrobiyolojik oksidasyon işlemi yoluyla H₂S'yi elemental kükürde dönüştüren bir grup özel mikroorganizmaya odaklanmıştır. Çürütücüye doğrudan hava enjekte edilerek, biyolojik reaksiyon için gerekli oksijen miktarı H₂S konsantrasyonuna göre belirlenir. Bu oksidasyon işlemi için kimyasal reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi ifade edilebilir.



Kükürt gidermeden sonra biyogazdaki oksijen içeriği hacim başına yaklaşık %0,5 - 1,8 olacaktır. Sülfat değeri ve hidrojen sülfür miktarı ölçülerek demir (III) klorür eklenir.

Sülfat değeri 60'ın altında ve hidrojen sülfürün miktarı 200 ppm'nin üzerinde ise 500 kg demir (III) klorür eklenir.

Demir klorürler doğrudan çürütücüye eklenir, FeCl₃'ün eklenmesi kontrol edilebilir, daha sonra üretilen hidrojen sülfür ile reaksiyona girer ve çözünmez demir sülfid tuzları oluşturur. Demir klorür:



Fermentasyon substratına üç değerlikli demir iyonlarının eklenmesi, hidrojen sülfür dengesi ile ilgilidir. Demir gereksinimi (günlük gram cinsinden) aşağıdaki formülle belirtilebilir.

$$Fe = \beta \cdot \frac{M_{Fe}}{M_s} \left(\frac{H_2S_{aq}}{f_{H2S}} \cdot V_{Substrat} + \frac{\Delta H_2S_g}{1000} \cdot \rho_{H2S} \cdot V_{Biogas} \right)$$

Fe = demir iyonları (g / d).

H_2S_{aq} = toplam çözülmüş hidrojen sülfür (g / m³).

f_{H2S} = H_2S_{aq} olarak çözülmüş toplam kükürdün bir kısmı.

ΔH_2S_g = biyogazdan çıkarılan H_2S miktarı (ppmv).

$V_{Substrate}$ = substratın akışı (m³/d).

V_{Biogas} = biyogaz akışı (m³ /d).

ρ_{H2S} = H_2S yoğunluğu (g/l).

M_{Fe} = demir moleküler kütle (g/mol).

M_s = kükürt moleküler kütle (g/mol).

B = aşırı doz faktörü.

Bu ekstra faktör, sistemde ayrıca demir tüketen fosfor, organik ve diğer varlıkların varlığından kaynaklanmaktadır. Yukarıda belirtilen malzemeleri ekledikten sonra ortalama üretilen gazlar çalışma süresi boyunca hesaplandı,

Çalışma süresi boyunca üretilen ortalama elektrik enerjisi ayrıca Çizelge 3.4.'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

Bu önemli bulgular, demir klorür ilavesinin, geliştirilmiş anaerobik çamur stabilizasyonu ve nihai kalite için faydalı bir yöntem olduğunu göstermektedir. H_2S için korozyon kontrolü, proses ve ürünlerden kaynaklanan koku yoğunluğunu da azaltacaktır.

Çizelge 3.4. Üretilen ortalama elektrik enerjisi

CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	Sülfür (mg/L)	Üretilen Elektrik (MW)
56.10	46.50	0.5	0.2	110	62	6.65

3.3. Deneysel sonuçları ve tartışma

Sonuç, fabrikada incelenen biyogazın saflaştırma yönteminin % 56'ya varan saflaştırılmış metan üretmeyi başardığını göstermektedir. Biyogaz bileşenleri Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çürütücüde tespit edilen ortalama hidrojen sülfür 110 ppm'dir ve bu değer motora zarar vermez.

Hidrojen sülfürün 150 ppm'ye ulaştığında müdahale yapılacak olup, üretim süreci devam etmektedir.

Motor garantisi ile hidrojen sülfürün değeri 400 ppm'e ulaşırsa ciddi bir sorun çıkmaz ama 250 ppm'e ulaştığında motor hızlı bir şekilde çalıştığı görülmüştür.

Oksijen ve demir (III) klorür ilavesinin etkisi, Hidrojen sülfür (H_2S) uzaklaştırılmasında kullanılan bu iki yöntem Karbio Enerji ve Organik Gübre Üretim Fabrikasında yakından incelenmiştir. Biyogaz miktarı ve beklenen kapasite Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Hidrojen sülfür (H_2S) sürekli olarak biyogazda bulunur ve hammaddeye bağlı olarak düzenli olarak 80- 4.000 ppmv arasında odaklanır. Etkileyen faktörler Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Hidrojen sülfürün çoğu dişli için (boru hatları, üfleyiciler, gaz depolama tankları, motorlar vb.) tahrip edicidir ve güç cihazları ve reformer itici güçler için katı toksik madde olarak hareket eder. Ayrıca H_2S yanması, zararlı doğal etkileri olan kükürt dioksit deşarjlarına neden olur. Hidrojen sülfürün neden olabileceği potansiyel sorunlar nedeniyle, biyogaz yükseltme işleminin erken aşamalarında ortadan kaldırılması önerilmektedir.

Bu teknikte ihtiyaç duyulan sınırlı oksijen miktarı (%3-6 havadan biyogaza) biyogaz çerçevesinde, örneğin pnömatik bir makine kullanılarak sunulur, sıcaklığa, tepki süresine ve havanın toplamı ve noktasına bağlı olarak, tam ölçekli çürütücüler, 20-100 ppm H_2S 'ye kadar % 80- 99 H_2S düşüşü garanti etmiştir. (McKinsey, 2003).

Anaerobik absorpsiyon sırasında oksijenin varlığı genellikle döngü için zehirli olarak görülür, ancak gerçekten de bazı durumlarda avantajlı olabilir. Biyogazdaki hidrojen sülfürün 3500 ppm'den daha düşük miktarlarda mevcut olduğu noktada, mütevazı bir miktarda hava (%2-5 mutlak gaz hacmi) doğrudan ham biyogaza verilebilir.

%80-99 H₂S düşüşünden çıkan verimlilikler hesaba katılmıştır, bu stratejinin faydaları, neredeyse hiç sermaye gerektirmemesi ve H₂S seviyelerini inanılmaz derecede azaltabilmesidir.

Ayrıca, muhtemelen tehlikeli gaz kombinasyonlarına neden olacak şekilde çok fazla hava eklemekten kaçınmak için uyarı alınmalıdır (Nijssen et al. 1997).

Bu teknik kullanılarak H₂S maddesi 2000 - 3000 ppm'den 50 - 100 ppm'ye düşürülebilir. Farklı raporlar, H₂S içeriğinin 800 ppm'den 10 ppm'ye düştüğünü ifade etmiştir (Hagen 2001).

Demir partikülleri, demir sülfidi şekillendirmek için H₂S partikülleri ile yanıt verir. H₂S düşüşü için bu stratejinin temel olumlu konumu, kısıtlı masraftır.

FeCl₃ sıvı kutularda gelir ve tipik olarak ölçülü bir dozaj sistemi kullanılarak çürütücü giriş çukuruna eklenir. 2009 yılında yapılan bir çiftlik içi gösteri çalışmasında, tıkaç akışlı anaerobik sindiricinin girişine 150 mg / L FeCl₃ konsantrasyonu eklenmiştir, Üretilen biyogazdaki sülfid konsantrasyonunda yaklaşık % 40'lık bir azalma ölçüldü, demir yutakları oluşturan demir iyonlarının önemli ölçüde bağlanması, H₂S konsantrasyonunun daha fazla düşürülmemesinin olası nedeniydi.

Hidrojen sülfür üretimi çoğunlukla sülfat indirgeme ve sülfat azaltıcı bakteri aktivitesi anaerobik ortamlar ilişkilidir,. (Fedorovich et al., 2003; Appels et al., 2008; Carrera-Chapela et al., 2016).

Bu önemli bulgular, demir klorür ilavesinin, geliştirilmiş anaerobik çamur stabilizasyonu ve nihai kalite için faydalı bir yöntem olduğunu göstermektedir. Hidrojen sülfür indirgeme için, bu deney, biyogaz sistemine hava / oksijen verilmesi ve FeCl₃ kullanılması gibi biyogaz kükürt giderme tekniklerinin başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 3.5 Denemeler Sonucu Elde Edilen Biyogaz Bileşenleri

TARİH	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ S(ppm)
28.10.2020	56,30	43,90	0	0	83
29.10.2020	56,80	43,30	0	0	122
30.10.2020	58,40	42,50	0	0	122
31.10.2020	58,40	45,00	0	0	35
1.11.2020	59,50	44,20	0	0	114
2.11.2020	55,90	48,50	0	0	106
3.11.2020	56,50	47,90	0	0	144
4.11.2020	54,20	45,70	0,5	0	198
5.11.2020	55,30	45,10	0,2	0	226
6.11.2020	55,90	42,80	0,5	0,4	264
7.11.2020	56,30	46,40	0	0	59
8.11.2020	56,50	45,70	0	0	80
9.11.2020	58,90	43,70	0	0	148
10.11.2020	56,10	44,20	0	0	118
11.11.2020	55,50	45,90	0	0	258
12.11.2020	54,80	44,70	0,5	0	258
13.11.2020	54,50	45,10	0,7	0	378
14.11.2020	56,00	45,70	0	0	43
15.11.2020	56,20	45,60	0	0	67
16.11.2020	55,60	45,40	0,3	0	152
17.11.2020	52,20	50,70	0,1	0	19
18.11.2020	53,60	48,90	0	0	84
19.11.2020	57,70	42,30	0,2	0	89
20.11.2020	54,50	42,60	0,8	1,7	156
21.11.2020	54,30	45,10	0,7	0	260
22.11.2020	56,00	45,00	0,7	0	252
23.11.2020	56,30	42,50	0,6	0,2	386
24.11.2020	56,00	47,80	0	0	93
25.11.2020	57,10	44,50	0	0	68
26.11.2020	54,50	45,70	0,5	0	186
27.11.2020	56,10	45,90	0,1	0	210
28.11.2020	54,10	50,30	0	0	50
29.11.2020	55,40	49,50	0	0	124
31.11.2020	55,70	47,10	0,1	0	104
1.12.2020	57,90	46,00	0	0	178
2.12.2020	55,90	47,00	0,1	0	246
3.12.2020	52,70	48,70	0,5	0	134
4.12.2020	53,90	50,10	0,1	0	190
5.12.2020	56,70	48,30	0	0	42
6.12.2020	58,70	45,30	0	0	42
7.12.2020	57,70	45,10	0	0	65

Çizelge 3.6 Tesisin Biyogaz üretim kapasitesi ve gerçekleşen üretim miktarı

TARİH	ÜRETİLMESİ BEKLENEN BİYOĞAZ (Nm ³)	ÜRETİLEN BİYOĞAZ (Nm ³)
28.10.2020	2960,28	4086
29.10.2020	4936,92	3680
30.10.2020	3642,28	1445
31.10.2020	3767,96	5641
1.11.2020	2747,76	3502
2.11.2020	3719,50	2970
3.11.2020	6195,03	3482
4.11.2020	3157,74	3491
5.11.2020	4528,79	3155
6.11.2020	5450,36	3864
7.11.2020	4389,19	3877
8.11.2020	2917,22	3541
9.11.2020	4062,56	2983
10.11.2020	4886,51	3591
11.11.2020	3636,23	3754
12.11.2020	4411,95	3404
13.11.2020	4337,78	1764
14.11.2020	4336,37	4423
15.11.2020	2066,32	3988
16.11.2020	6705,99	3704
17.11.2020	4690,62	3847
18.11.2020	3475,81	3692
19.11.2020	6175,35	3444
20.11.2020	4317,88	3959
21.11.2020	4807,84	3826
22.11.2020	1914,20	4342
23.11.2020	5783,32	3867
24.11.2020		3818
25.11.2020	7763,68	2526
26.11.2020	3233,08	2879
27.11.2020	3081,11	3763
28.11.2020	6539,95	4607
29.11.2020	3185,45	4856
31.11.2020	4689,81	4211
1.12.2020	3434,76	3946
2.12.2020	8664,87	3489
3.12.2020	3227,44	4632
4.12.2020	5630,21	5068
5.12.2020	4046,96	5589
6.12.2020	3051,24	4494
7.12.2020	4553,91	3088

Çizelge 3.7 Biyogaz Üretim Miktarını Etkileyen Faktörler

TARİH	SICAKLIK	PH(7-8)	TUZLULUK (PPT) (10-17)	TN(mg/L) (4000-8000)	SULFUR(mg/l) (50-90)
28.10.2020	37,9	7,63	16,6	8470	56,33
29.10.2020	37,6	7,63	16,6		53,93
30.10.2020	37,5	7,69	16,1	8280	56,00
31.10.2020	37,5	7,66	16,2	8250	55,50
1.11.2020	37,6	7,65	16,3	8251	55,50
2.11.2020	37,5	7,64	15,7	5200	74,30
3.11.2020	37,0	7,65	15,7	5210	73,45
4.11.2020	37,5	7,63	16,5	5340	83,20
5.11.2020	37,0	7,65	16,3	5232	83,25
6.11.2020	37,5	7,67	16,4	7150	52,70
7.11.2020	37,0	7,63	16,3	7250	66,50
8.11.2020	37,0	7,63	16,4	6420	65,43
9.11.2020	37,5	7,67	16,3	6220	67,40
10.11.2020	35,5	7,65	16,2	6330	68,30
11.11.2020	34,5	7,62	16,1	7910	75,90
12.11.2020	35,3	7,60	16,6	7850	74,65
13.11.2020	35,0	7,61	15,90	8650	55,60
14.11.2020	34,5	7,60	15,1	5960	89,50
15.11.2020	34,5	7,51	15,5	6432	76,45
16.11.2020	34,0	7,56	15,70	7820	48,10
17.11.2020	35,0	7,52	15,50	7780	54,30
18.11.2020	34,0	7,52	15,70	6350	73,40
19.11.2020	34,8	7,52	15,40	7340	74,32
20.11.2020	34,2	7,51	15,30	7456	73,00
21.11.2020	35,5	7,50	16,10	7850	89,70
22.11.2020	35,0	7,51	16,20	7641	79,50
23.11.2020	38,0	7,51	15,50	7870	54,00
24.11.2020	37,5	7,50	15,30	7324	60,62
25.11.2020	37,0	7,52	16,20	7430	61,70
26.11.2020	36,7	7,50	16,10	7251	65,40
27.11.2020	37,0	7,50	15,80	7440	83,80
28.11.2020	37,0	7,50	15,40	7654	82,50
29.11.2020	37,0	7,45	15,20	7320	81,40
30.11.2020	37,0	7,45	15,90	5850	69,30
1.12.2020	37,0	7,52	15,30	5432	65,30
2.12.2020	37,0	7,55	15,20	6360	85,70
3.12.2020	37,0	7,52	15,10	5421	52,50
4.12.2020	37,0	7,52	15,30	6150	65,43
5.12.2020	37,0	7,52	15,60	7643	64,32
6.12.2020	37,0	7,52	15,70	6234	63,41
7.12.2020	37,0	7,56	15,80	6640	88,10

4. ÖNERİLER

Atıklardan ve yenilenebilir kaynaklardan biyogaz üretimi, dünyanın karşı karşıya olduğu çevre ve enerji sorunlarına umut verici bir cevaptır. Isı ve elektrik üretimi, yakıt hücrelerinde biyo bazlı kimyasalların ve substratın üretimi için ortak üretim, araç yakıtı ve hammadde, kimyasal işlemlerde başlangıç reaktanları ve evsel ve endüstriyel kullanım için doğal gazın ikamesi olarak saflaştırılmış biyogaz, fosil yakıtların yerine kullanılabilir,

Biyogaz esas olarak metan ve karbondioksitten oluşur, ancak bazıları biyogaz cihazlarına zararlı olan veya istenmeyen hava emisyonlarına katkıda bulunan çok sayıda başka bileşik içerebilir. Hidrojen sülfür tipik olarak biyogazdaki en büyük konsantrasyonlu kirletici maddedir ve biyogaz cihazları için zararlıdır ve bu nedenle temizlik için birincil hedeftir. Kirletici bileşiklerin çoğu çıkarılabilir.

Bu çalışma, ek oksijen ve demir (III) klorürün ham biyogazın kalitesini iyileştirme etkisini araştırmak için tamamlandı.

% 80-99 H₂S düşüşünden çıkan verimlilikler hesaba katılmıştır. Hava eklemenin faydaları, bu stratejinin neredeyse hiç sermaye gerektirmemesi ve H₂S seviyelerini inanılmaz derecede azaltabilmesidir. Ayrıca, muhtemelen tehlikeli gaz kombinasyonlarına neden olacak şekilde çok fazla hava eklemekten kaçınmak gerekmektedir bunun için bir uyarı sistemi kurulmalıdır.

Demir (III) klorür eklenirken, demir partikülleri demir sülfidi şekillendirmek için H₂S partikülleri ile yanıt verir. H₂S düşüşü için bu stratejinin temel olumlu avantajı masrafın düşük olmasıdır. Gerekli olan tek tertibat bir dozaj çerçevesidir ve işletme giderleri, anaerobik asimilasyon sırasında oluşan hidrojen sülfür ölçümüne bağlı olarak dalgalanır. Son derece yüksek H₂S seviyeleri bu tekniği oldukça maliyetli hale getirebilir, ancak normal olarak işletim giderleri genellikle düşüktür.

Hava enjeksiyonları, daha düşük VFA seviyelerine ve daha yüksek çözünebilir demir içeriğine yol açarak, Anaerobik Sindirim süreci performansını iyileştirmiştir.

Dikkate alınması gereken bazı öneriler vardır: Biyogaz, oksijen ve Demir (III) klorür ekleme yöntemini benimseyen özel bir filtreleme sistemi ile zararlı bileşenlerden arındırmak için çürütücülerden üretilir üretilmez filtrelenmelidir. veya iyi çalışılmış herhangi bir yöntem olabilir, Bu zararlı bileşenlerin uzaklaştırılmasını sağlayan araçlar ile metan oranını yükseltmek ve böylece yanma sürecini iyileştirmek ve çeşitli ekipmanlara verilen hasarı ortadan kaldırmak için çalışır.

H₂S aynı zamanda zararlı ve yıkıcı olduğundan, aşınmış borular HDPE veya PVC ile değiştirilmelidir. Daha dirençli olan 50°C'ye kadar ısıya ve 2 bara kadar basınca dayanmanın yanı sıra, çevredeki hava koşullarına ve tesisin çalışmasının doğasına da direnç gösterir.

Bu çalışma, oksijen ve demir (III) klorür ekleyerek yerinde kükürt giderme teknolojisinin, biyogaz tesislerinde verimli H₂S giderimi için uygun bir aday olduğunu göstermiştir.



5. EKLER**EK-1**

NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ ENERJİ SİSTEMLERİ
MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'NA

Ekte talep ettiğiniz, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında 178206011012 numaralı yüksek lisans öğrencisi Yasir Eisa Abdecalaziz Osman'ın biyogaz tesisimize ait deney sonuçlarını **Biyogaz Üretiminde Saffaştırma Yöntemlerinin Biyogaz Kalitesine Etkisinin Araştırılması** isimli tezde, akademik ve bilimsel çalışmalarda kullanması firmamız açısından uygundur.

Ekler:
EK 1 : Dilekçe

Ahmet Salih Peker
Karbio Enerji ve Organik Gübre
Üretim ve San. Tic. Aş.
(Üretim ve Denetim Danışmanı)

Adres : Karbio Enerji ve Organik Gübre Üretim Ve San. Tic. A.Ş
E-Posta :ahmetpeker@karbio.com.tr
Telefon :02667271755
Cep Telefonu : +905359701640

KARBIO ENERJİ VE ORGANİK
GÜBRE ÜRETİM VE SAN. TİC. A.Ş.
Organik Ürünler
Mühür No: 0266 727 1755

6. KAYNAKLAR

- Allegue, L., Hinge, J. 2012, Biogas and bio-syngas upgrading. pp. 1–97 Danish Technological Institute, Aarhus.
- Allegue, L., Hinge, J. 2014, Biogas upgrading Evaluation of methods for H₂S removal, pp. 1–31. Danish Technological Centre, Copenhagen.
- American Biogas Council. 2014. “Biofiltration.” Biogas Processing. Accessed July 12. <http://www.americanbiogascouncil.com/biogasProcessing/biofiltration.html>.
- Amosa, M.; Mohammed I and Yaro, S., 2010, Sulphide scavengers in oil and gas industry -A review” NAFTA, 61(2): 85-92, (8 pages).
- Anderson B and Montagnier A. 2002, Analysis of methane losses in a biogas production plant. Sweden: Jönköping.
- Angelidaki, I., 2004, Environmental Biotechnology. AD – Biogas Production. Environment & Resources DTU, Technical University of Denmark.
- Appels I, Baeyens , Degreve and Dewil (2008) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress Energy Combust. Sci. 34 755–781.
- Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., and Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. Waste and Biomass Valorization, 8(2), 267–283. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-98264>
- Baccioli A, Antonelli M, Frigo S, Desideri U & Pasini G, 2018, Small scale bio-LNG plant: Comparison of different biogas upgrading techniques. Applied Energy. Volume 217, pp 328-335.
- Bauer, F., Persson, T., Hulteberg, C and Tamm, D, 2013, Biogas upgrading—technology overview, comparison and perspectives for the future. Biofuels. Bioprod. Biorefining. 7, 499–511 .
- Beil, Michael, and Uwe Hoffstede ,2010, “Guidelines for the Implementation and Operation of Biogas Upgrading Systems”. Biogasmax.
- Bouallagui, H., Cheikh, R. B., Marouani, L., & Hamdi, M, 2003, Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. Bioresource Technology. Volume 86, Issue 1, pp 85-89
- Carrera-Chapela f, Donoso-Bravo A, Jeison d, Diaz I, Gonzalez ja and Ruiz-filipp1 (2016) Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer. Biochem. Eng J. 112 13–19.
- Cavenati, S., Grande, C.A and Rodrigues, A.E., 2005, Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption. Energy & Fuels, 19, 2545-2555.
- Chae, K., Jang, A., Yim, S., & Kim, I. S, 2008, The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. Bio resource Technology, Volume 99, Issue 1, pp 1-6.

- Cheng J, 2017 , Biomass to renewable energy processes Second edition, (E-book). CRC press; Taylor & Francis Group: [Referred 17.4.2018] [Online] available at:<https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781498778817.201>
- Cioabla, A. E., & Ionel, I, (2011). Biomass waste as a renewable source of biogas production-experiments INTECH Open Access Publisher
- Divyang Shah , Hemant Nagarseth ,2015,'Low Cost Biogas Purification System for Application Of Bio CNG As Fuel For Automobile Engines', International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology,, Vol. 2 (Issue 6),.
- El-Mashad, H. M., Zeeman, G., Van Loon, W. K., Bot, G. P., and Lettinga, G, 2004, Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology*. Vol 95, Issue 2, pp 191-201.
- Fedorovich v, Lens P and Kalyuzhnyi s (2003) Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with processes of sulfate reduction. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 109 (1–3) 33–45.
- Gaby JC, Zamanzadeh M and Horn SJ, 2017, The effect of temperature and retention time on methane production and microbial community composition in staged anaerobic digesters fed with food waste. *Biotechnology for biofuels*. Volume 10, Issue 1, pp 302.
- Gou, C., Yang Z., Huang J., Wang H., Xu, H., and Wang L, 2014, Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. *Chemosphere*. Volume 105, pp 146-151.
- Hagen, M. Polman, E. Myken, A. Jensen, J. Jonsson, Owe. AB, and B. Dahl, A. 2001. Adding gas from biomass to the gas grid, Swedish Gas Centre, Report SGC 118.
- Hendry S., & padang, Y. A. (2016). Removal of CO₂ and H₂S from raw biogas using activated natural zeolite.
- Haug, R, 2018, The practical handbook of compost engineering Routledge. Pp 10.25.
- Hernández-Berriel, M. C., Márquez-Benavides, L., González-Pérez, D., and Buenrostro-Delgado, O, 2008, The effect of moisture regimes on the anaerobic degradation of municipal solid waste from Metepec (Mexico). *Waste Management*. Volume 28, pp S14-S20.
- Huertas, J. K., Quipuzco, L., Hassanein, A., & Lansing S. (2020). Comparing Hydrogen Sulfide Removal Efficiency in a Field-Scale Digester Using Microaeration and Iron Filters. *Energies*, 13(18), 4793.
- Huertas, J.I., Giraldo, N., Izquierdo, S., 2011, Removal of H₂S and CO₂ from biogas by amine absorption. *Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, vol 307, INTECH Open Access Publisher, Rijeka .
- Hullu, J., Maassen, J.I.W., van Meel, P.A., Shazad, S., and Vaessen, J.M.P. (2008). Comparing different biogas upgrading techniques. Eindhoven University of Technology, The Netherlands.

- Hwang, M. H., Jang, N. J., Hyun, S. H., & Kim, I. S, 2004, Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: The role of pH. Vol 111, Issue, pp 297-309.
- Kaparaju, P., Luostarinen, S., Kalmari, E., Kalmari, J., and Rintala, J, 2002, Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: Batch-scale and farm-scale evaluation. *Water Science and Technology*. Volume 45, Issue 10, pp 275-280.
- Khalid A, Arshad M, Anjum M, Mahmood T and Dawson L, 2011, The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*. Volume 31, Issue 8, pp 1737-1744.
- Kim, M., Ahn, Y., and Speece, R. E, 2002, Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Research*. Volume 36, Issue 17, pp 4369-4385.
- Kougias PG, Treu L, Benavente DP, Boe K, Campanaro S and Angelidaki I, 2017, Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems; *Bioresource Technology*. Volume 225, pp 429-437.
- Krich, K., and Augenstein, D., , 2005, *Biomethane from Dairy Waste: A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California*. Western United Dairymen.
- Manjula Das Ghatak ve P. Mahanta (2016). 'biogas purification using chemical absorption', *International Journal of Engineering and Technology*, Vol 8 No 3.
- Matthew D. Ong Robert B. Williams Stephen R. Kaffka, 2014, DRAFT Comparative Assessment of Technology Options for Biogas Clean-up, California, Davis: California Biomass Collaborative University of California, Davis.
- McKinsey, S. Z, 2003, Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using cow-manure compost. A Thesis Faculty of the Graduate School of Cornell University.
- Nallamotheu, R. B., Teferra, A., & Appa Rao, B. V. (2013). biogas purification, compression and bottling. *Journal of Engineering, Design and Technology*, 2(6):(34–38).
- Niesner, J., D. Jecha, and P. Stehlik. 2013. "Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region." *Chemical Engineering Transactions* 35: 517–22. doi:10.3303/CET1335086.
- Nijssen, J. M., S. J. F. Antuma 1997. *Perspectieven Mestvergistening op Nederlandse Melkveebedrijven (Dutch)*, Praktijkonderzoek Rundvee, Schapen en Paarden (PR). 122: 39.
- Nizar JABER and Noboru NOGUCHI ,2007 , 'Literature Review of Recent Research on Biogas and its Usage in Diesel Engines', *Journal of the Japanese Society of Agricultural Machinery* , , Vol. 69(No. 1),.
- Paadar A, 2018, Jeppoa biogas plant, information on energy crops particle size, temperature and hydraulic retention time . Weiland.
- Patterson, T., Esteves, S., Dinsdale, R., & Guwy, A, 2011, An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. *Energy Policy*, 39(3), 1806–1816.

- Persson, M., Jonsson, O and Wellinger, A,2007 , Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid. IEA Bioenerg 1–32 .
- Rattanapan, C., & Ounsaneha, W. (2012). Removal of Hydrogen Sulfide Gas using Biofiltration - a Review. Walailak J Sci & Tech. Published.
- Rupnar, 2018 Biogas in India: Potential and Integration into Present , Retrieved from <https://www.ijcmas.com>
- Ryckebosch, E., Drouillon, M and Vervaeren, H ,2011 , Techniques for transformation of biogas to biomethane. Biomass Bioenerg. 35, 1633–1645 .
- Severn Wye Energy Agency. 2013. “Biomethane Regions: Introduction to the Production of Biomethane from Biogas - A Guide for England and Wales.”
- Shah, D and Nagarseth, H., 2015, Low-cost biogas purification system for application of bio CNG as fuel for automobile engines. International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 2(6): 308-312, (5 pages).
- Shareefdeen, Z. and Singh, A,2005, Biotechnology for odor and air pollution control. Springer.
- Sharma SK, Mishra I, Sharma MP and Saini J, 1988, Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. Biomass. Volume 17, Issue 4, pp 251-263.
- Skeete A, 2016, Evaluating resilience through heterogeneous goodness of fit preferential attachment in scale-free networks. Paper presented at the Proceedings of the International Annual Conference of the American Society for Engineering Management. 1-5.
- Song, Y., Mahdy, A., Hou, Z., Lin, M., Stinner, W., Qiao, W., and Dong, R. (2020). Air Supplement as a Stimulation Approach for the In Situ Desulfurization and Methanization Enhancement of Anaerobic Digestion of Chicken Manure. Energy & Fuels, 34(10), 12606–12615.
- Starr, Katherine, Xavier Gabarrell, Gara Villalba, Laura Talens, and Lidia Lombardi,2012,LifeCycle Assessment of Biogas Upgrading Technologies. Waste Management (New York,N.Y.) 32 (5): 991–99. doi:10.1016/j.wasman.2011.12.016.
- Sun Q, Li H, Yan J, Liu L, Yu Z and Yu X, 2015, Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning upgrading and utilisation; Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 51, pp 521-532
- Teodorita Al Seadi., 2008, Biogas Handbook. University of Southern Denmark Esbjerg.
- Themelis N. J. and P. A. Ulloa, 2007, Methane generation in landfills, Renewable Energy, 32, 2007, 1243-1257.
- Veeken A, Kalyuzhnyi S, Scharff H & Hamelers B, 2000, Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. J Environ Eng Volume 126, Issue 12, pp 1076-1081.
- Wang, K., Fang, Z. H., Sun, Y., Xu, H. B., & Wu, J. M. (2014). Experiment Research on the Purification Technology of Biogas as Engine Fuel. Applied Mechanics and Materials, 672–674, 177–181
- Weiland P, 2010, Biogas production: current state and perspectives. Appl Microbiol Biotechnol. Volume 85, Issue 4, pp 849-860.

- Weiland, P 2006, State of the art of solid-state digestion–recent developments. Solid-State digestion–state of the Art and further R&D Requirements. Volume 24, pp 22-38.
- Wellinger A. and Lindberg A 2000, Biogas upgrading and utilization. IEA Bioenergy. Task 24.
- Zappa, L. P. ,2001, "Options in Odor Control." Water & Wastewater Products 1(1): 38
- Zhao, Q, E. Leonhardt, C. MacConnell, C. Frear, and S. Chen, 2010, Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion." CSANR Research Report -Climate Friendly Farming Print.

