

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BİYOGAZ AKIMI İÇERİSİNDEKİ SİLOKSAN  
BİLEŞİKLERİNİN GİDERİMİ**

**DOKTORA TEZİ**

**YAĞMUR MELTEM AYDIN KIZILKAYA**

**DENİZLİ, AĞUSTOS - 2021**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**BİYOGAZ AKIMI İÇERİSİNDEKİ SİLOKSAN  
BİLEŞİKLERİNİN GİDERİMİ**

**DOKTORA TEZİ**

**YAĞMUR MELTEM AYDIN KIZILKAYA**

**DENİZLİ, AĞUSTOS - 2021**

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

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**YAğMUR MELTEM AYDIN KIZILKAYA**

## ÖZET

### BİYOGAZ AKIMI İÇERİSİNDEKİ SİLOKSAN BİLEŞİKLERİNİN GİDERİMİ

DOKTORA TEZİ

YAĞMUR MELTEM AYDIN KIZILKAYA

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2021

Biyogaz, enerji gereksiniminin sağlanması noktasında en etkili teknolojilerden biri olarak görülmektedir. Söz konusu bu gazın, enerji verimliliğinin yüksek olması için içerisinde bulunan CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve siloksan gibi safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir. Biyogaz akımı içerisindeki siloksan bileşiklerinin enerji üretimi sırasında motor aksamalarında oluşturduğu hasarlardan dolayı bu bileşiklerin giderilmesi öncelikli hale gelmiştir. Bu çalışmada, Denizli Merkez Atıksu Arıtma Tesisi biyogaz örnekleri ile çalışılarak impinger ve Tedlar torbası örnekleme yöntemleri ile biyogazda bulunan uçucu metil siloksan (UMS) bileşiklerinin konsantrasyonları belirlenmiştir. İki örnekleme yöntemi kıyaslanmış sonuç olarak impinger ile sahada örneklemede daha fazla verim elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, granüler aktif karbon (GAC), metal organik kafes yapılar (MOF) ve karbon nanotüp (CNT) adsorbanları ile uçucu metil siloksan (UMS) bileşiklerinin gerçek biyogaz akımındaki adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir adsorban için, kırılma ve tükenme zamanlarına göre adsorpsiyon kapasiteleri ve artırmış yatak hacimleri hesaplanmıştır. GAC bileşiklerinden kırılma zamanlarında yüksek adsorpsiyon kapasitelerine L4, L5, D4, D5 ve D6 bileşiklerinde sırasıyla 24 mg/g, 18 mg/g, 22 mg/g, 107 mg/g ve 26 mg/g değerleri ile AC2 adsorbanı ile ulaşılmıştır. MOF bileşiklerinde istenen van der Waals etkileşimi sağlanamamış ve adsorpsiyonda yüksek verim alınamamıştır. CNT adsorbanları arasında en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri SWCNT-saf, DWCNT-saf ve DWCNT-OH türleri ile sağlanmıştır. Biyogaz içerisinde en fazla bulunan D5 bileşiğinin adsorpsiyon kapasitesi en fazla SWCNT-saf adsorbanında 45mg/g olarak tespit edilmiştir. Karboksilik grupların siloksan adsorpsiyonunda diğer türlere göre daha başarısız olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, adsorbanların BET spesifik yüzey alanı, toplam gözenek boyutu ve mezogözenekliliği gibi yapısal özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, bir adsorbanının yüzey alanının ve mezogözenek dağılımının artırılmasının büyük molekül yapıları UMS bileşiklerinin adsorpsiyonunda ciddi artışlara neden olabileceği ortaya konmuştur.

**ANAHTAR KELİMELER:** Adsorpsiyon, Aktif karbon, Biyogaz kullanımı, Enerji, Karbon nanotüp, Siloksanlar

## **ABSTRACT**

### **REMOVAL OF SILOXANE COMPOUNDS FROM BIOGAS STREAM**

#### **PH.D THESIS**

**YAĞMUR MELTEM AYDIN KIZILKAYA**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. VEDAT UYAK)**

**DENİZLİ, AUGUST 2021**

Biogas is one of the most effective technologies in terms of providing energy requirements. In order to increase the energy efficiency of this gas, the impurities such as CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and siloxanes must be removed. The elimination of siloxane compounds in the biogas stream has become a priority, due to the siloxanes cause damage on the engine parts during the energy production. In this study, the concentrations of volatile methyl siloxane (UMS) compounds were determined with impinger and Tedlar bag sampling methods in the gas composition at Denizli Central Wastewater Treatment Plant. Two sampling methods were compared and more efficiency was obtained in the site sampling with impinger. Adsorption experiments of volatile methyl siloxane (UMS) compounds were carry out by granular activated carbon (GAC), metal organic frameworks (MOF) and carbon nanotube (CNT) adsorbents in the real biogas stream. For each adsorbent, adsorption capacities and treated bed volumes were calculated according to breakthrough and exhausted times. High adsorption capacities of GAC compounds at breakthrough points were achieved with AC2 values of 24 mg/g, 18 mg/g, 22 mg/g, 107 mg/g, and 26 mg/g for L4, L5, D4, D5, D6 compounds, respectively. The desired van der Waals interaction could not be achieved in MOF compounds and high efficiency in adsorption could not be obtained. Among the CNT adsorbents, the highest adsorption capacities were obtained with SWCNT-pure, DWCNT-pure and DWCNT-OH types. The adsorption capacity of D5 compound, which is the most abundant in biogas, was determined as 45 mg/g for SWCNT-pure adsorbent. It was determined that carboxylic groups were more unsuccessful in siloxane adsorption than other species. Structural properties of adsorbents such as BET specific surface area, total pore size and mesoporosity were also investigated within the scope of the study. It was revealed that increasing the surface area and mesoporosity of an adsorbent give more effective results in the siloxane adsorption of large molecular structure UMS compounds.

**KEYWORDS:** Adsorption, Activated Carbon, Biogas Utilization, Energy, Carbon Nanotube, Siloxanes

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Projenin Amacı ve Önemi .....	4
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>5</b>
2.1 Biyogaz.....	5
2.1 Siloksanlar .....	8
2.1.1 Biyogazda Siloksan Bileşikleri ve Karakteristiği .....	8
2.1.2 Biyogazda Siloksan Konsantrasyonları .....	13
2.1.3 Siloksan Problemi .....	16
2.1.4 Siloksanları Biyogazdan Örneklemeye Yöntemleri .....	19
2.1.1 Siloksan Analizleme Teknikleri.....	21
2.1.2 Siloksan Giderim Yöntemleri .....	22
<b>3. SİLOKSAN ADSORPSİYONU</b> .....	<b>26</b>
3.1 Adsorpsiyon.....	26
3.2 Siloksanların Adsorpsiyonunda Kullanılan Katı Adsorbanlar .....	27
3.2.1 Yenilikçi Adsorbanlar .....	28
3.2.1.1 Karbon Nanotüp (CNT) .....	29
3.2.1.2 Metal Organik Kafes Yapılar (MOF'lar) .....	32
3.3 Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları .....	40
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>52</b>
4.1 Materyal.....	52
4.2 Deneysel Yöntem .....	54
4.2.1 Biyogaz ve Siloksan Örneklemesi .....	54
4.2.2 Sahada Adsorpsiyon Çalışmaları .....	57
4.2.3 Adsorbanlardan Siloksanların Ekstraksiyonu .....	58
4.3 Analitik Yöntemler .....	61
4.3.1 GC/FID Analiz Prosedürü .....	61
4.3.2 Adsorbanların Yüzey Karakterizasyonu .....	62
4.3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....	62
4.3.4 Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	62
4.3.5 X Işını Difraksiyon (XRD) Yöntemi .....	63
4.3.6 Biyogazda Siloksan Konsantrasyonu Hesabı .....	63
4.3.7 Adsorpsiyon Kapasitesi Hesabı .....	63
4.3.8 Artılmış Yatak Hacmi (BV).....	64
<b>5. BULGULAR</b> .....	<b>65</b>
5.1 Atıksu Arıtma Tesisi Siloksan Konsantrasyonları .....	65
5.2 Siloksanların Adsorpsiyon Sonuçları .....	69

5.2.1	Aktif Karbon ile Adsorpsiyon.....	69
5.2.1.1	Aktif Karbon Yapısal Özelliklerinin Siloksan Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	73
5.2.2	Metal Organik Kafes Yapılar ile Adsorpsiyon .....	79
5.2.2.1	MOF Yapısal Özelliklerinin Siloksan Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi .....	81
5.2.3	Karbon Nanotüp ile Adsorpsiyon .....	86
5.2.3.1	CNT Yapısal Özelliklerinin Siloksan Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi .....	95
<b>6.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>104</b>
<b>7.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>107</b>
<b>8.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>117</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Silisyum isimlendirme dizini ve siloksanların yapısı.....	8
Şekil 2.2: Siloksanların çevresel akibeti ve biyogazda oluşumu.....	11
Şekil 2.3: Motor aksamlarında oluşan mekanik ekipman hasarı ve silika depozit birikimi.....	18
Şekil 2.4: Siloksan örnekleme teknikleri a) Termal desorpsiyon tüpleri b) gaz yıkama şişeleri c) Gaz toplama torbası d) Metal kap.....	19
Şekil 2.5: Biyogaz saflaştırmada membran ile ayırma örneği.....	24
Şekil 3.1: CNT'lerin yapısı a) SWCNT b) DWCNT c) MWCNT.....	30
Şekil 3.2: MOF yapısı.....	33
Şekil 3.3: MOF bileşiklerinin potansiyel kullanım alanları.....	36
Şekil 3.4: Cu-BTC ve ZIF-8 yapısı.....	38
Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan adsorbanlar.....	53
Şekil 4.2: İmpinger örnekleme düzeneği (Air Toxic metodu).....	55
Şekil 4.3: Biyogaz ünitesinden siloksan örnekleme .....	55
Şekil 4.4: Sahada siloksan örnekleme düzeneği .....	56
Şekil 4.5: Laboratuvar da tedlar torbasından siloksan örnekleme düzeneği.....	57
Şekil 4.6: Adsorpsiyon deney düzeneğine ait diyagram .....	59
Şekil 4.7: Sahada adsorpsiyon çalışmaları.....	60
Şekil 4.8: Adsorbanlardan siloksanların ekstraksiyonu.....	60
Şekil 5.1: AAT biyogaz akımında günlük siloksan konsantrasyon değişimi a) sahada impinger örnekleme b) Tedlar örnekleme.....	67
Şekil 5.2: Biyogazda tespit edilen siloksan bileşiklerinin yüzde dağılımı a) İmpinger örnekleme b) Tedlar örnekleme.....	67
Şekil 5.3: Farklı siloksan örneklemeinde biyogazda ortalama UMS konsantrasyonları.....	69
Şekil 5.4: GAC'ler için belirlenen tahmini kırılma zaman eğrileri .....	71
Şekil 5.5: Kırılma noktalarında artırılmış yatak hacmi değerleri.....	72
Şekil 5.6: GAClerin SEM görüntüleri a) AC1 b) Biyogaz akımı ile kirlenmiş AC1 c) AC2 d) Biyogaz akımı ile kirlenmiş AC2.....	76
Şekil 5.7: GAC adsorbanlarında X-Işını Difraksiyonu.....	77
Şekil 5.8: Temiz ve kirli GAC adsorbanlarının FTIR grafikleri .....	78
Şekil 5.9: Cu-BTC için belirlenen a) halkalı yapı UMS b) lineer yapı UMS kırılma zaman eğrileri.....	79
Şekil 5.10: ZIF-8 için belirlenen kırılma zaman eğrileri .....	80
Şekil 5.11: MOF adsorbanlarının SEM görüntüleri a) ZIF-8 b) Biyogaz akımı ile kirlenmiş ZIF-8 c) Cu-BTC d) Biyogaz akımı ile kirlenmiş Cu- BTC.....	83
Şekil 5.12: MOF dsorbanlarında X-Işını Difraksiyonu.....	84
Şekil 5.13: Temiz ve kirli MOF adsorbanlarının FTIR grafikleri.....	85
Şekil 5.14: MWCNT-saf için belirlenen kırılma zaman eğrileri .....	86
Şekil 5.15: MWCNT-OH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	87
Şekil 5.16: MWCNT-COOH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	87
Şekil 5.17: DWCNT-saf için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	88
Şekil 5.18: DWCNT-OH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	88
Şekil 5.19: DWCNT-COOH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	89

<b>Şekil 5.20:</b> SWCNT-saf için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	89
<b>Şekil 5.21:</b> SWCNT-OH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	90
<b>Şekil 5.22:</b> SWCNT-COOH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri.....	90
<b>Şekil 5.23:</b> Kırılma noktalarında CNT adsorbanlarının arıtılmış yatak hacimleri.....	94
<b>Şekil 5.24:</b> CNT adsorbanlarının SEM görüntüleri a) MWCNT b) Biyogaz akımı ile kirlenmiş MWCNT c) DWCNT d) Biyogaz akımı ile kirlenmiş DWCNT e) SWCNT f) Biyogaz akımı ile kirlenmiş SWCNT.....	98
<b>Şekil 5.25:</b> CNT adsorbanlarında X-Işını Difraksiyonu.....	100
<b>Şekil 5.26:</b> Temiz ve kirli MWCNT adsorbanlarının FTIR grafikleri.....	101
<b>Şekil 5.27:</b> Temiz ve kirli DWCNT adsorbanlarının FTIR grafikleri.....	102
<b>Şekil 5.28:</b> Temiz ve kirli SWCNT adsorbanlarının FTIR grafikleri.....	103

# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Biyogaz ve içeriği .....	6
<b>Tablo 2.2:</b> Biyogazın bileşenleri ve etkileri .....	7
<b>Tablo 2.3</b> UMS bileşiklerinin fiziksel özellikleri .....	10
<b>Tablo 2.4:</b> Biyogaz kaynaklarında bulunan siloksan konsantrasyonları .....	15
<b>Tablo 2.5:</b> Siloksan hasarının gözlemlendiği ekipmanlar .....	18
<b>Tablo 2.6:</b> Biyogaz örnekleme teknikleri .....	20
<b>Tablo 2.7:</b> Siloksan örnek toplama tekniklerinin performans karşılaştırılması .....	21
<b>Tablo 2.8:</b> Analitik tekniklerin karşılaştırılması .....	22
<b>Tablo 2.9:</b> Siloksan giderim maliyeti .....	25
<b>Tablo 3.1:</b> MOF yapılarının sınıflandırması ve kompozisyonları .....	35
<b>Tablo 3.2:</b> Siloksan adsorpsiyon kapasitesi literatür derlemesi .....	41
<b>Tablo 5.1:</b> AAT biyogazında ölçülen bileşiklerin konsantrasyonları .....	65
<b>Tablo 5.2:</b> AAT biyogazında siloksan konsantrasyonları .....	68
<b>Tablo 5.3:</b> Farklı siloksan örnekleme yönteminde UMS konsantrasyonlarının karşılaştırılması .....	69
<b>Tablo 5.4:</b> GAC adsorpsiyon deney sonuçları (kırılma zamanlarında) .....	73
<b>Tablo 5.5:</b> GAC adsorpsiyon deney sonuçları (tükenme zamanlarında) .....	73
<b>Tablo 5.6:</b> GAC adsorbanlarının fiziksel özellikleri .....	74
<b>Tablo 5.7:</b> Aktif karbon adsorbanlarının EDX elementel kompozisyonu .....	75
<b>Tablo 5.8:</b> MOF adsorpsiyon deney sonuçları .....	81
<b>Tablo 5.9:</b> Çalışılan MOF adsorbanlarının fiziksel özellikleri .....	82
<b>Tablo 5.10:</b> MOF adsorbanlarının EDX elementel kompozisyonu .....	82
<b>Tablo 5.11:</b> MWCNT adsorpsiyon deney sonuçları .....	91
<b>Tablo 5.12:</b> DWCNT adsorpsiyon deney sonuçları .....	92
<b>Tablo 5.13:</b> SWCNT adsorpsiyon deney sonuçları .....	93
<b>Tablo 5.14:</b> CNT adsorbanlarının fiziksel özellik parametreleri .....	96
<b>Tablo 5.15:</b> CNT adsorbanlarının EDX elementel kompozisyonu .....	97

## SEMBOL LİSTESİ

<b>CH<sub>4</sub></b>	:	Metan
<b>CO<sub>2</sub></b>	:	Karbondioksit
<b>H<sub>2</sub>S</b>	:	Hidrojen sülfür
<b>H<sub>2</sub></b>	:	Hidrojen
<b>N<sub>2</sub></b>	:	Azot
<b>O<sub>2</sub></b>	:	Oksijen
<b>CO</b>	:	Karbonmonoksit
<b>NH<sub>3</sub></b>	:	Amonyak
<b>H<sub>2</sub>O</b>	:	Su
<b>SiO<sub>2</sub></b>	:	Silisyum dioksit (silika)
<b>SiO<sub>3</sub></b>	:	Trioksidosilikat
<b>Cu- BTC</b>	:	Bakır - benzen trikarboksilat
<b>Si</b>	:	Silisyum

## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>AAT</b>	:	Atıksu arıtma tesisi
<b>KADT</b>	:	Katı atık depolama tesisleri
<b>AC</b>	:	Aktif karbon
<b>MOF</b>	:	Metal organik kafes yapılar
<b>CNT</b>	:	Karbon nanotüp
<b>UMS</b>	:	Uçucu metil siloksan
<b>GAC</b>	:	Granüler aktif karbon
<b>MWCNT</b>	:	Çok duvarlı karbon nanotüp
<b>DWCNT</b>	:	Çift duvarlı karbon nanotüp
<b>SWCNT</b>	:	Tek duvarlı karbon nanotüp
<b>ZIF</b>	:	Zeolitik imidazolat kafes yapı
<b>BTC</b>	:	Benzen trikarboksilat
<b>UOB</b>	:	Uçucu organik bileşikler
<b>EQC</b>	:	Denge kriter modeli
<b>D3</b>	:	Hekzametilsiklotrisiloksan
<b>D4</b>	:	Oktametilsiklotetrasiloksan
<b>D5</b>	:	Dekametilsiklopentasiloksan
<b>D6</b>	:	Dodekametilsikloheksasiloksan
<b>L2</b>	:	Hekzametildisiloksan
<b>L3</b>	:	Oktametiltrisiloksan
<b>L4</b>	:	Dekametiltetraasiloksan
<b>L5</b>	:	Dodekametilpentasiloksan
<b>DMSD</b>	:	Dimetilsilane diol
<b>TMSOH</b>	:	Trimetilsilanol
<b>PDMS</b>	:	Polidimetilsiloksan
<b>IRMOF</b>	:	İzoretiküler metal organik kafes yapı

## ÖNSÖZ

Doktora sürecimin başından sonuna geniş bilgi birikimi, deneyimi, önerileri, rehberliği ile bana ışık tutan ve her zaman beni cesaretlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Vedat Uyak'a teşekkürü bir borç bilir, şükranlarımı sunarım.

Tezimin bütün aşamalarında desteklerini esirgemeyen değerli tez izleme komitesi hocalarım Doç. Dr. Meltem Bilici Başkan ve Prof. Dr. Bestami Özkaya'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın saha örneklemelemlerinin gerçekleştirilmesinde desteğini esirgemeyen Denizli Büyükşehir Belediyesi ve Denizli Su ve Kanalizasyon İdaresi kurumlarına ve örneklemelemler sırasında yardımcı olan değerli personeline teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca sağlamış olduğu başarı bursu için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK-2211A)'na teşekkür ediyorum.

Eğitim hayatım boyunca sonsuz destek vererek beni bu noktaya getiren, her zaman, her kararda yanımda olan canım ailem annem-babam Aynur ve Kenan Aydın ile kardeşim Sertaç Serken Aydın'a teşekkür ediyorum. Tez çalışmalarım sırasında bana destek ve cesaret veren biricik eşim Engin Kızılkaya'ya gösterdiği sevgi, sabır ve anlayış için teşekkür ediyorum. Yanımda olduğunu her zaman hissettiren canım arkadaşım Nazlı Demir'e teşekkür ederim.

Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA

# 1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ve bu nüfusun üretim, zenginleşme ve büyüme gibi ihtiyaçları giderek artmaktadır. Bu artışa bağlı olarak enerji kullanımındaki artış ile doğal enerji kaynakları da tükenmeye başlamış ve yeni yenilebilir enerji kaynakları arayışına girilmiştir. Organik atıkların anaerobik (oksijensiz) ortamda parçalanması ile edilen yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogaz teknolojisi, küresel ölçekte enerji ve çevre sorunlarını çözmeye alternatif bir enerji kaynağı olarak dünya çapında ilgi görmektedir (Ruiling ve diğ. 2017). Biyogaz üretimi, fosil kaynakların kullanımı ve sera gazı emisyonlarının azaltılması bakımından atıkların yakıt ve enerjiye dönüştürülmesinin etkili yollarından birisidir (Holm-Nielsen ve diğ. 2009; Cornejo ve Wilkie 2010; Jiang ve diğ. 2016). Biyogazın bileşimi, anaerobik proseslerdeki biyokütle ve işletme koşullarına bağlı olarak değişiklik arz etmektedir. Biyogaz başlıca metan ( $CH_4$ ) ve karbondioksit ( $CO_2$ ) gazlarından oluşmaktadır. Bunun dışında, biyogaz içerisinde düşük miktarlarda hidrojen sülfür ( $H_2S$ ), hidrojen ( $H_2$ ), azot ( $N_2$ ), oksijen ( $O_2$ ), karbon monoksit ( $CO$ ), amonyak ( $NH_3$ ) gibi farklı gaz bileşikleri, uçucu organik siloksanlar, doymuş/halojenli karbonhidratlar ve su ( $H_2O$ ) içeriğinin bulunması söz konusudur (Chen ve diğ. 2015).

Biyogazın yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanımındaki en büyük engel içerisinde bulunan siloksan bileşikleridir. Biyogaz enerji dönüşüm ekipmanları, siloksanlara hidrojen sülfürden çok daha fazla duyarlıdır. Bu bileşiklerin yanma gerçekleşmeden önce biyogazdan uzaklaştırılması gerekmektedir (Shen ve diğ. 2018). Biyogaz akımı içerisinde bulunan siloksanlar yakıldığında, camsı mikrokristal silika olan beyaz bir toz oluşturmakta ve bu beyaz toz, gaz motorlarında probleme yol açmaktadır (Chen ve diğ. 2015). Yanma odalarında silikat ( $SiO_2$  ya da  $SiO_3$ ) içeren birikinti oluşumundan dolayı siloksanlar motor aksamlarında hasara neden olmaktadır. Ayrıca oluşan bu silikatlar yanma odasının yüzey sıcaklığını arttırarak vuruntu, kontrolsüz yanma ve motorun uzun süre çalışması durumunda piston başlarındaki materyallerin erimesi gibi problemlere de sebep olmaktadır (Urban ve diğ. 2009). Kısaca siloksanların, motorun ömrünü kısalttığı ve biyogazın kullanım verimliliğini etkilediği söylenebilir.

Siloksanlar, organik kimyasalların (metil, etil veya diğere fonksiyonel gruplar) bağılı olduğu silisyum atomlarından oluşmaktadır (Huppmann ve diğ. 1996). Bu bileşikler, yüksek oranda sıkıştırılabilirlik, düşük derecelerde yanabilirlik, düşük yüzey gerilimi, su tutmama özelliği, yüksek ısı kararlılık, uçucu organik bileşik sınır değerlerinden muaf olma, toksik ve alerjik etkisinin oldukça düşük, aşınmayı ve küf oluşumunu engelleme gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı kişisel bakım ürünleri, deterjanlar, kağıt endüstrisi, tekstil, farmasötikler, mürekkepler, yapıştırıcılar, yağlayıcılar, ısı transfer akışkanları vb. alanlarda geniş bir kullanım alanına sahip olmak ile birlikte kullanımları da her geçen gün artmaktadır (Shen ve diğ. 2018). Sonuç olarak, siloksanların kaynakları gün geçtikçe çoğalmakta buna paralel olarak atıksuda ve katı atıklarda siloksanların varlığı önemli ölçüde artmaktadır.

Biyogazın kalorifik değerinin ve yanıcı özelliğinin iyileştirilmesi ve korozyon probleminin önlenmesi için, gaz akımı içerisindeki diğere safsızlıkların giderilmesi ve bu esnada metan konsantrasyonunda kaybın en aza indirilerek metan yüzdesinin artırılması gerekmektedir. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve diğere safsızlıkların biyogazdan uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalar ve uygulamalar gün geçtikçe artmakta ve daha iyi duruma gelmektedir. Özellikle ısı verimliliği için kabul edilebilir olması açısından biyogazdaki safsızlıkların giderilmesiyle yapılan bu iyileştirme ile CH<sub>4</sub> miktarının %88'den fazla olması beklenmektedir (Huertas ve diğ. 2011).

Biyogazda bulunan siloksanların kaynaklarını atıksu arıtma tesisleri (AAT) ve katı atık depolama tesisleri (KADT) oluşturmaktadır. İstenmeyen bu silikon bileşiklerinin biyogazdan arındırılması için uygulanan en geçerli teknolojiler adsorpsiyon, absorpsiyon, soğutma/yoğunlaştırma ve membran ayırma yöntemleri olarak gösterilmektedir (Chen ve diğ. 2015; Jiang ve diğ. 2016). Bu teknolojiler arasında adsorpsiyon prosesi, biyogazdan siloksanın uzaklaştırılması için diğere teknolojilere göre daha çok tercih edilmekte ve daha uygulanabilir bulunmaktadır (Shen ve diğ. 2018). Aktif karbon (AC), silika jel ve zeolit siloksanların adsorpsiyon prosesi ile gideriminde sıklıkla kullanılan katı adsorbanlardır (Soreanu ve diğ. 2011).

Siloksan gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanların seçimi çok önemlidir. Bugüne kadar siloksan adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, siloksan moleküllerinin büyük bir kısmının



moleküler çapının adsorbanların mikrogözenek çap boyutundan nispeten büyük olduğu ortaya konulmuştur (Oshita ve diğ. 2010). Bu nedenle siloksanlar, adsorbanların mikrogözeneklerinden ziyade mezogözeneklerinde adsorpsiyona daha fazla eğilimlidirler. Bu bilgiler kapsamında, geniş yüzey alanlı, özellikle yüksek dış spesifik yüzey alanına ve daha büyük çaplı gözeneklere (mezogözenek) sahip olan adsorbanların, siloksan gideriminde daha etkili olacağı sonucuna varılmıştır (Cabrera-Codony ve diğ. 2014).

Son yıllarda metal organik kafes yapılar (MOF) ve karbon nanotüp (CNT) gibi yenilikçi adsorbanlar ile adsorpsiyon çalışmalarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. MOF bileşikleri, tümü düzenli bir şekilde metal iyonlarına bağlanmış çok sayıda inorganik ve organik bağlayıcıdan oluşan bir süper moleküler katı malzeme sınıfıdır. Bu tip bileşikler, değişen gözenek boyutları, çeşitlendirilmiş ve biçimli yapıları ile büyük yüzey alanlarına sahiptir. Bu bileşiklerin yapısal esneklik, geniş yüzey alanı ve uyarlanabilir gözenek boyutu nedeniyle, gaz adsorpsiyonu ve depolama, ayırma, kataliz, algılama, moleküler eleme, biyomedikal uygulamalar vb. alanlarda geniş kullanımları vardır (Soni ve diğ. 2019). CNT'ler benzersiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle önemli araştırmaların odak noktası olmuştur. Karbon bazlı nano malzeme olan CNT'ler, üretim, çevre ve biyomedikal uygulamaların yanı sıra gıda ve tarım endüstrileri için güçlü adaylardır (Prato ve diğ. 2008).

CNT nano materyalinin nispeten büyük spesifik yüzey alanına sahip olması ve yüksek van der Waals kuvvetleri etkileşimi nedeniyle yüksek oranda mezogözenekliliğe sahip olması gibi özellikleri göz önüne alınarak siloksanların katı adsorbanlar ile adsorpsiyonunda aktif karbonun yanı sıra CNT'nin de siloksan gideriminde etkili olacağı düşünülmüştür. Öte yandan MOF bileşiklerinin de sahip olduğu yüksek yüzey alanları ve fonksiyonel özellikleri gözönüne alınarak siloksan gideriminde uygulanabilir adsorbanlar olacağı düşünülmüş ve bu tez çalışması kurgulanmıştır.

Bu tezin, ikinci bölümünde biyogaz ile ilgili genel bilgiler, siloksan bileşiklerinin karakteristiği, kaynakları ve biyogazda tespit edilen konsantrasyonları, örnekleme ve analizleme teknikleri ve giderim yöntemlerine ilişkinler bilgiler verilmekle birlikte literatürde siloksanların biyogazdan giderimine yönelik yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde, siloksanların adsorpsiyon

mekanizması, adsorpsiyon ile siloksan giderimine yönelik yapılmış çalışmalar anlatılmış ve yenilikçi adsorbanlar tanıtılmıştır. Dördüncü bölümde, tez çalışmasında kullanılan araçlar, biyogaz ve siloksan örneklemeleri, adsorpsiyon deneyleri ve siloksan analizlerine yönelik deneysel yöntemler ve verilerin değerlendirilmesi için kullanılan analitik yöntemler açıklanmıştır. Beşinci bölümde, AAT biyogazında hesaplanan siloksan konsantrasyon değerleri ve adsorpsiyon deneyleri sonrası hesaplanan adsorbanların siloksan adsorpsiyon kapasitelerinin bulguları ve kullanılan adsorbanların yapısal özelliklerinin adsorpsiyona olan etkisi sunulmuştur. Altıncı bölümde ise genel sonuçlar ile birlikte değerlendirmeler yapılmıştır.

## **1.1 Projenin Amacı ve Önemi**

Yapılan çalışmada, biyogaz akımı içerisinde bulunan enerji üretim sistemleri üzerinde hasara sebep olup biyogazın kullanım verimliliğini etkileyen uçucu organik siloksan (UMS) bileşiklerinin AC, MOF ve CNT adsorbanları ile giderim potansiyelinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, AAT biyogaz ünitesinden temin edilen ve ön arıtma gerçekleştirilmemiş ham biyogaz örneklerinde, çeşitli adsorbanlar kullanılarak hedef UMS bileşiklerinin giderilmesi sağlanmıştır. Çalışmalar kapsamında 2 adet granüler aktif karbon (GAC), her bir türden 3 farklı yapı olmak üzere 9 adet Karbon Nanotüp (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT), Çift Duvarlı Karbon Nanotüp (DWCNT), Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT)) ve 2 adet MOF yapısı olan ZIF-8 ve Cu-BTC adsorbanları kullanılmıştır. Her bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ortaya çıkarılarak teknik uygulanabilirliği belirlenmiştir.

İlk defa MOF ve CNT adsorbanlarının siloksan giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış olması ve gerçek biyogaz örneklerinde siloksan adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi çalışmanın özgün niteliğini temsil etmektedir. Kullanılan adsorbanların yapısal özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesi ile olan ilişkisi de çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu adsorbanların siloksan adsorpsiyon işlemindeki rolünün ortaya çıkarılmış olmasının da literatürde bu konudaki eksikliğe katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Biyogaz

Biyogaz, KADT, AAT ve biyolojik atık çürütücüleri gibi farklı ortamlardaki atıklardan organik maddenin anaerobik ortamda parçalanması sırasında oluşan gaz karışımıdır. Sıcaklık ve nem gibi çevresel koşullar biyogaz oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Devia ve Subrenat 2013). Biyogazın bulunduğu kaynaklara göre kompozisyonunda farklılıklar görülmektedir (Tablo 2.1). Genel olarak % 45 - 70 oranında CH<sub>4</sub> ve % 30 - 45 oranında CO<sub>2</sub> gazlarından oluşmaktadır. Ayrıca kaynağına bağlı olarak N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve eser miktarlarda da CO, halojenli bileşikler, uçucu organik metil siloksan bileşiklerini de içermektedir. Bu bileşenlerin bir kısmının konsantrasyonları gaz akımı içerisinde az olmasına karşın ozon tabakasını inceltmesi gibi etkilerinden dolayı sera etkisi gösterebilmekte ve bölgesel hava kalitesini düşürmektedir. Ayrıca, gazın enerji kaynağı olarak kullanılması durumunda içerisindeki bazı bileşikler motor aksamlarında arızalara neden olmaktadır. Biyogazlarda oluşan yüksek buhar basınçlı ve düşük çözünürlüğe sahip uçucu organik bileşikler (UOB)'in çoğu çevreye ve/veya insanlara zararlıdır. Aromatikler, heterosiklik bileşikler, ketonlar, alifatikler, terpenler, alkoller ve halojenli alifatikler ise çoğunlukla deponi gazında ortaya çıkmaktadır. Özellikle evsel atıklar; temizlik ürünleri, böcek ilaçları, plastikler, sentetikler, tekstil ürünleri ve kaplamalardan kaynaklı birçok toksik uçucu organik bileşiklerini içermektedir (Reinhart 1993; Rasi 2009).

Biyogazda bulunan safsızlıkların biyogazın enerji üretim amaçlı kullanılması noktasında sistem üzerinde yarattığı etkiler Tablo 2.2'de sunulmuştur (Shen ve diğ. 2018). Özetle H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> ekipmanda korozyona sebep olurken, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gazın kalorifik değerini düşürmekte, O<sub>2</sub> sistemde patlama riski oluşturmakta, partikül madde birikimi tortu oluşumu nedeniyle ekipmanın tıkanmasına sebep olmaktadır. Siloksanlar ise yanma işlemi sırasında vanalarda, bujilerde, silindir kafalarında yüzeyi aşındırıcı silika (SiO<sub>2</sub>) ve mikrokristalli kuvars oluşturup makine ve ekipmana zarar vererek enerji verimliliğini düşürmektedir.

**Tablo 2.1:** Biyogaz ve içeriği (Rasi ve diğ. 2011; Cabrera-Codony ve diğ. 2014)

<b>Bileşikler</b>	<b>AAT biyogaz</b>	<b>Deponi biyogaz</b>
CH <sub>4</sub> (%)	60 - 70	35 - 65
CO <sub>2</sub> (%)	30 - 40	15 - 50
N <sub>2</sub> (%)	~ 0,2	5 - 40
H <sub>2</sub> (%)	0	0 - 3
O <sub>2</sub> (%)	0	0 - 5
H <sub>2</sub> S (ppm <sub>v</sub> )	0-4000	0 - 100
NH <sub>3</sub> (ppm <sub>v</sub> )	~100	~ 5
Halojenli bileşikler (ppm <sub>v</sub> )	< 10	< 90
Siloksanlar (ppm <sub>v</sub> )	3 - 100	0 - 50

CH<sub>4</sub>, sera gazı olmasından dolayı atmosfere salındığında zararlı olmasına karşın, yakıt olarak kullanıldığında ise yenilenebilir ve değerli bir bileşiktir. Biyogazın kalorifik değerinin ve yanıcı özelliğinin iyileştirilmesi ve korozyon probleminin önlenmesi için, gaz akımı içerisindeki diğer safsızlıkların giderilmesi ve bu esnada metan konsantrasyonundaki kaybın en aza indirilerek metan yüzdesinin artırılması gerekmektedir. Biyogazdaki safsızlıkların giderilmesiyle yapılan bu iyileştirme ile CH<sub>4</sub> miktarının %88'den fazla olması beklenmektedir (Huertas ve diğ. 2011). CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve diğer safsızlıkların biyogazdan uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalar ve uygulamalar gün geçtikçe artmakta ve daha iyi duruma gelmektedir.

**Tablo 2.2:** Biyogazın bileşenleri ve etkileri (Shen ve diğ. 2018)

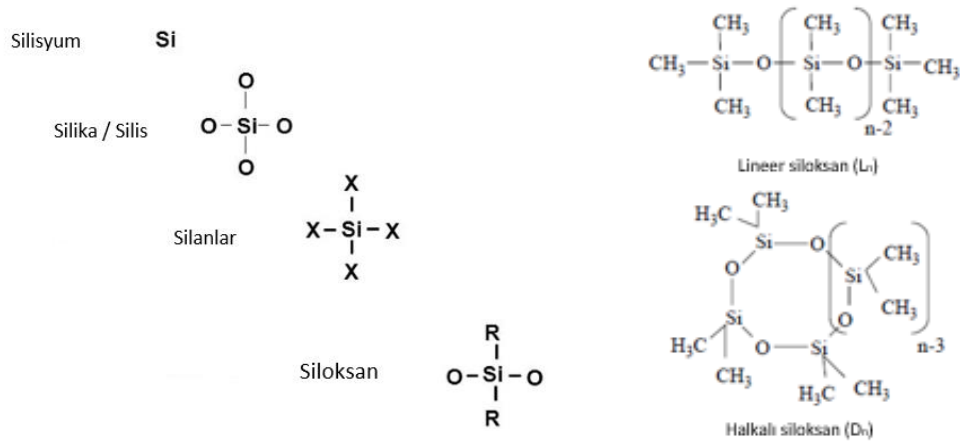
<b>Bileşenler</b>	<b>Etkileri</b>
Su buharı (H <sub>2</sub> O)	<ul style="list-style-type: none"><li>• H<sub>2</sub>S ve CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesi ile asit oluşturur bu da ekipmanda korozyona yol açar;</li><li>• Borularda su birikimi oluşur;</li><li>• Yüksek basınç nedeniyle yoğuşma ve / veya donma meydana gelebilir.</li></ul>
Hidrojen sülfür (H <sub>2</sub> S)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ekipmanda korozyon (H<sub>2</sub>S &gt; 5 mL/m<sup>3</sup> toksik konsantrasyonları);</li><li>• Yanma nedeniyle, enerji dönüşüm sürecinde H<sub>2</sub>S'den daha toksik olan kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) ve kükürt trioksit (SO<sub>3</sub>) üretilir ve H<sub>2</sub>S'den daha ciddi korozyona sebep olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretilebilir;</li><li>• Katalitik konvertör zehiri etkisi yapar.</li></ul>
Karbon dioksit (CO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"><li>• Kalorifik değeri azaltır;</li><li>• Zayıf karbonik asit içerdiğinden korozyonu artırır;</li><li>• Alkali yakıt hücrelerinde hasara sebep olabilir.</li></ul>
Amonyak (NH <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"><li>• Baz oluşturmak üzere H<sub>2</sub>O ile reaksiyona girmesi nedeniyle ekipmanda korozyona yol açar;</li><li>• Yanma sonrası NO<sub>x</sub> emisyonları oluşturur.</li></ul>
Oksijen (O <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"><li>• Proses sırasında biyogazda birikimi sonucu patlama riski oluşturur.</li></ul>
Azot (N <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"><li>• Düşük kalorifik değer etkisi.</li></ul>
Klor iyonu (Cl <sup>-</sup> )	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ekipman/yanmalı motorda korozyon.</li></ul>
Flor iyonu(F <sup>-</sup> )	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ekipman/yanmalı motorda korozyon.</li></ul>
Siloksanlar	<ul style="list-style-type: none"><li>• Yanma işlemi sırasında silika (SiO<sub>2</sub>) ve mikrokristalli kuvars oluşumu ile vanalar, bujiler ve yüzeyi aşındırıcı silindir kafalarında birikim.</li></ul>
Partikül madde	<ul style="list-style-type: none"><li>• Tortu nedeniyle ekipman ve motorun tıkanması.</li></ul>

## 2.1 Siloksanlar

### 2.1.1 Biyogazda Siloksan Bileşikleri ve Karakteristiği

Siloksan terimi, organik zincirli (metil, etil veya diğer fonksiyonel gruplar) Si - O bağlarını içeren silikon atomuna bağlı bir alt grubu ifade eder. (Huppmann ve diğ. 1996). “Siloksan” kelimesi “Silikon, Oksijen ve Alkan” dan türetilmiştir ve organo siloksanlar olarak da adlandırılmaktadır (Kulkarni 2012). Siloksan, metil içeren uçucu veya yarı uçucu bir bileşiktir; ayrıca uçucu metil siloksan (UMS) olarak da bilinir (Ruiling ve diğ. 2017).

Siloksan bileşiğinin yapısı, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi lineer veya halkalı olabilir. Siloksan bileşik isimlerinin kısaltılmasında kullanılan L ve D harfleri sırasıyla, lineer ve halkalı yapıları organik silisyum (Si) bileşiklerini belirtir, bu harfleri takip eden sayılar ise bileşiklerdeki Si atomlarının sayısını ifade etmektedir.



Şekil 2.1: Silisyum isimlendirme dizini ve siloksanların yapısı (Oshita ve diğ. 2010)

Siloksanlar, düşük yanıcılık, düşük yüzey gerilimi, su tutmama özellikleri, yüksek sıkıştırılabilirlik, yüksek ısı kararlılık ve bu yararlı özellikler üzerinde sıcaklığın sınırlı etkisi gibi özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda ve tüketici ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Siloksanların çoğu oldukça uçucu bileşikler olup silanollere (Si-OH) ve karbonil bileşiklerine ayrıldığında atmosfere

dağılır. Bununla birlikte, bazı siloksanlar atıkların içerisinde düzenli depolama sahalarına gelirken bir kısmı ise atıksuya karışmaktadır.

Genel olarak, biyogazdaki siloksan kaynakları AAT ve KADT anaerobik çamur çürütme prosesinden kaynaklanır. Atıksu arıtma tesislerinde ve depolama sahalarındaki siloksanların çevresel akıbetleri ve biyogazdaki oluşumları Şekil 2.2'de sunulmaktadır (Shen ve diğ. 2018). Atıksuda bu bileşiklerin çoğu, aktif çamur tarafından adsorbe edilir veya buharlaşma yoluyla atmosfere girerken, geri kalanı ise deşarj ile alıcı ortama salınmaktadır.

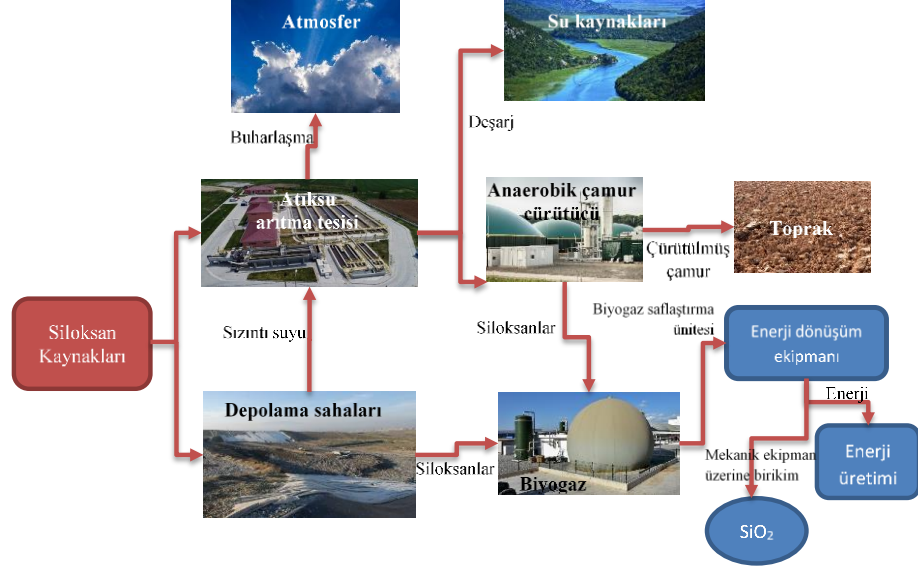
Biyogazda bazı siloksan bileşiklerinin varlığı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile açıklanabilir. Biyogazda bulunan uçucu metil siloksanların fiziksel özellikleri Tablo 2.3'de özetlenmiştir. Düşük Henry sabiti heksametildisiloksan (L2)'in en uçucu olduğunu, bunu takiben ardından D4, D5 ve D6 olduğunu göstermektedir. D3 suda çözünürlüğü en yüksek ve en hidrofilik bileşiktir, ardından L2, D4, D5 ve D6 gelir. D4 ve D5 biyogazda tespit edilen baskın siloksan bileşikleridir. Bu bileşiklerin düşük hidrofilik özellikleri ile son derece uçucu olması ön arıtma prosesleri ile giderilmesini zorlaştırır. Deponi gazında bulunan siloksan bileşikleri daha fazla çeşitliliğe sahiptir (Zhang, 2009).

Siloksanların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür ve birçok organik bileşikten daha fazla adsorplama özelliğine sahiptir. Sonuç olarak, su fazında birikmezler, ancak çamur floklarına seçici olarak bağlanırlar. Anaerobik çürüme sırasında, çoğu siloksan bileşiği organik maddenin parçalanması ve artan sıcaklık nedeniyle çamur floklarından salınır ve biyogaza geçer. Çamur çürümesi sırasında oluşan biyogazda sadece D4 ve D5 gibi halkalı yapılı siloksanlar önemli miktarda bulunur. Hekzametilsiklotrisiloksan (D3) gibi daha küçük moleküller kolayca uçucu hale geldiğinden suda sadece küçük miktarlarda bulunurlar. D6 gibi daha büyük parçacıklar, düşük buhar basıncı nedeniyle çamur çürütme sırasında uçucu faza geçemez ve çamurda kalırlar. Genel olarak siloksanlar yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve çamur çürüme sırasında biyogaza salınacak kadar uçucudurlar. Halkalı siloksanlar (özellikle D4 ve D5) yaygın olarak AAT anaerobik çürütücüleri ve düzenli depolama alanlarındaki biyogazda bulunur (Zhang, 2009).

**Tablo 2.3:** UMS bileşiklerinin fiziksel özellikleri (Oshita ve diğ. 2010; Ruiling ve diğ. 2017; Wang ve diğ. 2019)

Bileşik adı / Kısaltma	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama noktası (°C)	Doymuş Buhar basıncı (Pa, 25 °C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> , 25 °C)	Suda çözünürlüğü (µg/L, 25°C)	logK <sub>ow</sub> (25 °C)	Henry sabiti (kPa.m <sup>3</sup> /mol, 25 °C)
Hekzametilsiklotrisiloksan (D <sub>3</sub> )	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	222,46	134	471	1,02	1560	5,64	152
Oktametilsiklotetrasiloksan (D <sub>4</sub> )	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	296,62	172	132	0,96	56,2	6,98	1210
Dekametilsiklopentasiloksan (D <sub>5</sub> )	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	370,77	210	23,2	0,96	17,0	8,09	3354
Dodekametilsikloheksasiloksan (D <sub>6</sub> )	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	444,92	245	4	0,97	5,1	9,06	4945
Hekzametildisiloksan (L <sub>2</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>	162,38	100	5626,2	0,76	931,0	5,20	486
Oktametiltrisiloksan (L <sub>3</sub> )	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	236,53	153	445	0,82	34,0	6,79	2027
Dekametiltetrasiloksan (L <sub>4</sub> )	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	310,69	194	50	0,85	6,7	8,14	11146
Dodekametilpentasiloksan (L <sub>5</sub> )	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>	384,84	230	9	0,88	0,07	9,61	27358





Şekil 2.2: Siloksanların çevresel akıbeti ve biyogazda oluşumu

D4 ve D5 halkalı yapıları siloksan bileşikleridir oda sıcaklığında berrak viskoz sıvılar olarak bulunur ve değişen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Siloksanların fiziksel özellikleri, ticari ürünlerde yaygın olarak kullanılan bir element olmalarını sağlar. Siloksanların çevrede kalıcı olmaları ise siloksanların kimyasal özellikleri ile açıklanabilmektedir. Siloksanlar, atmosferde su buharında bulunduğu gibi partiküler formda da bulunabilir. L2, D4 ve D5 bileşik yüksek buhar basıncına ve yüksek Henry sabitine sahiptir. Bu nedenle hem nemli hem de kuru topraklardan ve sudan kolayca uçucu hale gelebilmektedirler. Yüksek  $K_{ow}$  sabitine sahip siloksanların ise toprakta hareketsiz olması beklenmekte olup su ve sedimentte ise partiküllere adsorbe olması muhtemeldir. Oksidasyon, indirgeme ve ısı parçalanma gibi kimyasal reaksiyonların siloksanları etkilemediği gözlenmiştir. Genellikle siloksanların hidrolize olmadığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, D4 bileşiğinin hidroliz kinetiği üzerinde yapılan bir çalışmada, 25°C'de pH 5 ile 9 değerleri arasında, D4'ün çevresel olarak önemli bir oranda bozunmaya uğradığı gösterilmiştir; ancak reaksiyon sırasında ara ve nihai hidroliz ürünleri hakkında veriler tespit edilememiştir (Kulkarni, 2012).

Mackay ve diğ. (1996) tarafından bir denge kriter modeli (EQC)'nden elde edilen sonuçlar; uçucu siloksanların, havaya veya toprağa yayıldığında büyük bir bölümünün havaya ayrıldığını göstermişlerdir. Çalışmanın odak noktası ise

siloksanların suya salındığında nispeten yüksek  $K_{OW}$  değeri nedeniyle sedimanlarda büyük miktarda birikmesinin gözlemlenmesidir. Sonuç olarak yapılan modelleme ile suda önemli miktarda D5 kaldığı tahmin edilmektedir. Dolayısıyla, siloksanlar toprakta, su veya hava ortamlarından hangilerine yayılırsa yayılsın, uçucu özellikleri ve yüksek  $K_{OW}$  değerleri nedeniyle, tüm çevresel matrislerde kalıcılığının gözlenebileceği beklenmektedir.

Dewil ve diğ. (2006) çalışmasında siloksan indirgenmesi sırasında oksidasyonun meydana geldiğini ve sadece hidroksil radikalleri ile çok yavaş reaksiyon olduğunu özetlemiştir. UMS'nin atmosferik kimyası üzerinde yapılan çalışmalarda, metil siloksanların atmosferik fotokimyasal reaksiyonlar ile etkin bir şekilde bozunduğu fakat yer seviyesindeki ozon oluşumuna ciddi ölçüde katkıda bulunmadığını gösterilmiştir (Zhang 2009)

Siloksanlar yapay ürünler olmasına rağmen, daha önceki çalışmalar silikon ve bir metil grubu arasındaki bağları bozabilecek biyolojik süreçler olduğunu göstermiştir. Bu çalışmalardan elde edilen veriler incelediğinde, siloksanların ve parçalanma ürünlerinin çevreye veya canlı organizmalara zarar vermediği raporlanmıştır (Zhang 2009).

Organosilikon içeren bazı atıklar, çöp toplama yoluyla depolama alanlarına taşınmaktadır. Düzenli depolama sahası biyogazındaki siloksan kaynaklarını, çevre temizleyicileri, tekstil, kağıt kaplama vb. endüstriyel ürün atıkları oluşturmaktadır. Deponi biyogazındaki siloksanların içeriği temel etki faktörlerine bağlı farklılıklar göstermektedir. Temel etki faktörleri arasında atık karakteristiği, düzenli depolama yaşı, düzenli depolama durumu ve iklim durumu bulunmaktadır. Genellikle, yeni depolama alanlarında biyogazdaki siloksanların içeriği eski ve kapalı depolama alanlarından daha fazladır. Düzenli depolama sahası biyogazındaki siloksanların ana bileşikleri D3, D4, D5, L2 ve oktametiltrisiloksan (L3) olup D4 içeriği toplam siloksanların yaklaşık% 60'ını oluşturmaktadır. Siloksanlar dışında, toplam silikon içeriğinin % 50'sini oluşturan dimetilsilanediol (DMSD) ve trimetilsilanol (TMSOH) gibi birçok silanol de vardır (Accettola ve diğ. 2008).

Atıksu arıtma işleminde, siloksanlar büyük ve güçlü hidrofolik özellikleri nedeniyle zoogloea tarafından üretilen hücre dışı polimerik maddeler (EPS) üzerine

adsorbe edilirken adsorbe edilemeyen kısım ise buharlaşma yoluyla atmosfere salınır. Bu nedenle, siloksanlar bu işlem sırasında biyolojik olarak parçalanmaktan ziyade aktif çamur üzerinde birikme eğilimi gösterirler. Bu durum, atıksudan siloksanların uzaklaştırılmasında ana mekanizma olarak öngörülmektedir. Bir belediye atıksu arıtma tesisindeki siloksanların akıbetinin araştırıldığı çalışmada; yaklaşık %68 oranında siloksanın çamurda kaldığını ve geri kalanının buharlaşma yoluyla veya atıksu yoluyla tahliye edildiği gösterilmiştir (Bletsou ve diğ. 2013). Anaerobik çürütme işleminde ise siloksanlar EPS'den daha fazla salınır. Organosilikon veya makromoleküler siloksan, bu koşul altında küçük moleküllere veya daha uçucu siloksana ayrıştırılır. Uçucu siloksanlar biyogaza girerken, geri kalanı ise çamurda kalmaktadır. Fermantasyon, sıcaklık, substratların tutulma süresi ve köpük oluşumu gibi siloksan uçuculuğunu etkileyen çeşitli faktörler vardır. Yüksek sıcaklık siloksanların uçuculuğunda daha faydalıdır. Çürütücü biyogazındaki siloksanların ana bileşenleri başlıca D5 ve D4 UMS bileşenleridir. Çürütücü gazında su fazında çözünme olasılıkları daha yüksek olmasından dolayı genellikle L2, L3 ve silanol yoktur veya yok denecek kadar azdır (Shen ve diğ. 2018).

### 2.1.2 Biyogazda Siloksan Konsantrasyonları

Biyogaz fermantasyonunun hammaddeleri, hayvancılık gübresi, mahsul artıkları, kanalizasyon çamuru ve diğer organik atıklar dahil olmak üzere geniştir. Düzenli depolama gazı da bu kategoriye girmektedir. Biyogazdaki siloksan içeriği farklı hammaddelere göre değişir. Genellikle, bir atıksu arıtma tesisinde (kanalizasyon-çamur-biyogaz) düzenli depolama alanlarından (atık depolama-biyogaz) veya anaerobik çamur çürütücünden kaynaklanan biyogazın siloksan içeriği tarımsal biyogazdan 2-3 kat daha fazladır. Gübrelerin çürütülmesi ile üretilen biyogaz, kükürt konsantrasyonunun yüksek olmasına rağmen siloksan bileşiklerini içermez. Ayrıca saf gıda atıklarının girdi olarak kullanıldığı biyoreaktör gazlarında da siloksanlar bulunmaz (Arnold 2009).

Biyoreaktörlerde oluşan gazda analizlenen siloksanların büyük kısmını D4 ve D5 oluşturmaktadır. Bu iki bileşik genellikle toplam biyogazdaki siloksan konsantrasyonunun %90 ve üzerinde saptanmaktadır (Shen ve diğ. 2018). Wheless ve

Pierce (2004) yaptıkları analizde ABD düzenli depolama sahalarındaki biyogazda ortalama siloksan içeriğinin % 50'sinden fazlasını D4 ve D5 olarak saptamıştır. Düzenli depolama gazlarına kıyasla, AAT çamur çürütücülerinden elde edilen biyogaz genellikle daha yüksek bir siloksan konsantrasyonuna sahiptir. Deponi gazı, L2-L5 bileşikleriyle beraber D3 ve D6 gibi önemli miktarlarda siloksanları içerebilir (Shen ve diğ. 2018).

Häusler ve Schreierin (2005) tarafından, Almanya'da 123 depolama sahasında gerçekleştirilen 340 ölçümde deponi gazındaki toplam siloksan konsantrasyonu 3 - 25 mg/m<sup>3</sup> olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca Almanya'da yapılan çalışmalarda 308 atıksu arıtma tesisinde ortalama siloksan konsantrasyonu 15 mg/m<sup>3</sup> (konsantrasyon aralığı 0 - 317 mg/m<sup>3</sup>) olarak bulunmuştur (Beese, 2007). Yüksek siloksan konsantrasyonları, silikon kullanan kozmetik fabrikasının bulunduğu bir bölgede ölçülürken daha az sanayileşmiş bir bölgede silikon konsantrasyonu 0,5 - 4 mg/m<sup>3</sup> (10 farklı tesisin ölçüm sonucu) olarak tespit edilmiştir (Rossol ve Schmelz 2005). Vesteragen ve Matthiesen (2004) en fazla analizlenen siloksan bileşenlerinin D5 (11-314 mg/m<sup>3</sup>) ve D4 (6-25 mg / m<sup>3</sup>) olduğunu belirtmiştir. D3 ve L2-L4 bileşiklerinin varlığı ise toplam konsantrasyonun % 6'sından az olarak tespit edilmiştir. (Arnold 2009).

Yapılan başka bir çalışmada ABD'de 50 AAT için ortalama biyogaz siloksan konsantrasyonu 38 mg/m<sup>3</sup> ölçülmüş ve biyogazda ana siloksan bileşenleri ise D4 ve D5 olarak görülmüştür. Diğer siloksan konsantrasyonlarının toplam siloksan konsantrasyonun ortalama % 10'unu oluşturduğu rapor edilmiştir (Tower 2003).

AAT ve KADT biyogaz kaynaklarının içerdiği siloksan konsantrasyonlarına ait literatür derlemesi Tablo 2.4'te sunulmuştur.

**Tablo 2.4:** Biyogaz kaynaklarında bulunan siloksan konsantrasyonları (mg/m<sup>3</sup>)

Biyogaz Kaynağı	Çalışılan Siloksan Türleri								Referanslar
	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6	
KADT	0,38 - 1,31	0,03 - 0,05	< 0,01	-	0,01 - 0,45	4,24 - 8,84	0,40 - 1,09	n.d.	Schweigkofler ve Niessner (1999)
KADT	0,00 - 0,22	0 - 0,05	0 - 2,30	-	0,6 - 2,29	0,21 - 4,30	0,60 - 1,31	-	Arnold ve Kajolinna (2010)
KADT	0,03-0,63	< 0,01	b.d.	-	<0,1	<0,67	< 0,30	-	Rasi (2009)
KADT	6,07	0,32	n.d.	-	0,49	12,5	4,73	-	Accettola ve Haberbauer (2005)
KADT	0,7 - 0,9	n.d.	n.d.	-	0,4 - 0,44	4,8 - 5,1	0,60 - 0,65	-	Schweigkofler ve Niessner (2001)
KADT	3,10 - 5,00	n.d.	< 0,10	-	0,5 - 0,84	10,6 - 15	3,00 - 3,30	-	Urban vd. 2009
KADT	0,12 - 0,87	n.d.	-	-	0,08 - 0,81	1,21-5,03	0,40-3,33	nd	McBean vd. 2008
AAT	0,01 - 0,05	0,02 - 0,03	0,02 - 0,15	-	0,14 - 0,20	2,87 - 6,98	2,75 - 9,65	n.d.	Schweigkofler ve Niessner (1999)
AAT	0 - 0,09	0,03 - 0,20	0,51 - 1,29	-	0 - 0,06	0,10 - 1,21	0,90 - 27,1	-	Arnold ve Kajolinna (2010)
AAT	0 - 0,03	0,03	0 - 0,08	0	0,33 - 0,74	2,91 - 4,12	36,7 - 45,8	0,01-1	Monteith ve diğ. (2006)
AAT	<0,05-0,08	n.d.	n.d.	-	0,24-0,42	6,30 - 8,20	9,40- 15,5	-	Schweigkofler ve Niessner (2001)
AAT	0 - 0,01	<0,2	<0,04	-	< 0,04	0,03 - 0,87	0,10 - 1,27	-	Rasi (2009)
AAT	0,02	0,02	n.d.	-	0,04	0,93	6,03	-	Accettola ve Haberbauer (2005)
AAT	-	-	-	-	nd	3,25	4,84	-	Marine vd. 2012
AAT	-	0,616±0,201	0,957±0,377	0,517±0,200	0,187±0,135	3,07±0,66	4,67±1,02	0,889±0,228	Bu çalışma

### 2.1.3 Siloksan Problemi

Organosiloksanlar yakıt katkı maddeleri, temizlik maddeleri, yüzey işleme maddeleri, boyalar ve kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Xu ve diğ. 2015). Ayrıca şampuanlar, saç spreylere, tıraş köpükleri, diş macunları ve kozmetik ürünleri de dahil olmak üzere kişisel bakım ürünlerinde katkı maddesi olarak uygulanırlar (Capela ve diğ. 2016). Organosiloksanların yaygın kullanımı, özellikle yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler için, düşük yüzey gerilimleri, düşük yanıcılık ve yüksek termal kararlılıklarından kaynaklanmaktadır. Bazı tipik organosiloksanlar için, örneğin, polidimetilsiloksanlar (PDMS), dünya çapında yapılarda yapıştırıcı, sızdırmazlık maddeleri ve kaplamalar olarak da kullanılmaktadır. Bu kullanım esas olarak PDMS'nin UV radyasyonuna ve çevresel oksidasyona karşı yüksek direnç ve iyi su geçirmezlik performansı gibi benzersiz mükemmel özelliklerine sahip olmasına dayanmaktadır (Sokolowski ve diğ. 2018).

Ayrıca, insan vücudunu kimyasal olarak tahriş etmediklerine inanılmaktadır (Capela ve diğ., 2016). Organosiloksanlardan kapsamlı ve verimli bir şekilde faydalanırken, bazı istenmeyen yan etkilerde ortaya çıkabilmektedir. Çok sayıda uygulama nedeniyle, organosiloksanlar kanalizasyon ve endüstriyel atıklarda bulunur ve son olarak kanalizasyon ile arıtma tesislerine veya depolama alanlarına taşınırlar (Xu ve diğ. 2013). Ne yazık ki, AAT ve düzenli depolama sahalarında organik atıkların ve çamurların anaerobik bozunması sırasında organosiloksanlar tamamen bozunamaz. Bunun yerine, uçucu hale gelir ve biyogaza transfer olurlar. Bunun sonucunda da UMS gibi tipik bir kirletici sınıfı oluştururlar (Bletsou ve diğ. 2013).

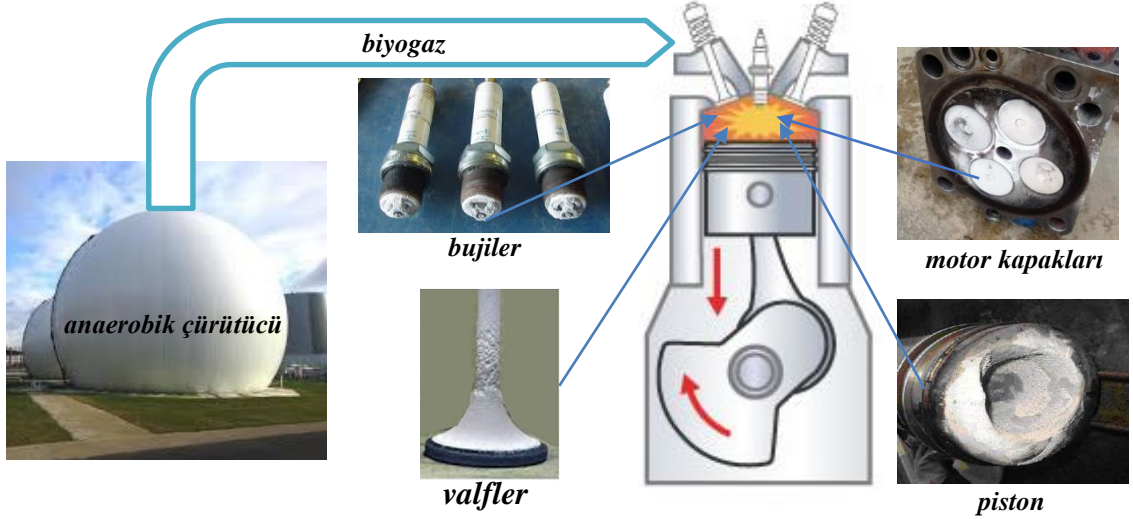
Geleneksel enerji kaynaklarının ve kimyasal hammaddelerin tükenmesi kaçınılmaz olduğundan, biyogaz kullanımı artan enerji krizi tehdidini çözmek için çok önemlidir (Abatzoglou ve Boivin 2009). Bununla birlikte, UMS'nin biyogazdaki varlığı enerji üretim ekipmanı üzerinde orantısız bir yük uygulamakta ve UMS içeriği küçük olmasına rağmen biyogazın atıktan enerji eldesinde etkin kullanımını ciddi şekilde engellemektedir (Cabrera-Codonyve diğ. 2014). Örneğin, biyogaz enerji elde etmek için yakıldığında, UMS parçalanır ve mikrokristalin silika kalıntıları üretir. Bu istenmeyen katı yan ürünler, cama benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir ve

ısı eşanjörlerinin, gaz motorlarının ve türbinlerin iç yüzeylerinde birikerek ciddi mekanik hasarlara yol açmaktadırlar (Nair ve diğ. 2013)

Günümüzde siloksanlar ile ilgili asıl sorun mevzuat gereği yasaklanan klorofloro çözücüler kullanmaktansa siloksanlar gibi daha çevre dostu ürünlere değiştirmeye teşvik edilmesi sonrasında tüm uygulamalarda siloksanların yaygın kullanımını nedeniyle, atıksuların yüksek siloksan konsantrasyonlarına sahip olmasıdır.

Daha önce belirtildiği gibi, siloksanlar nispeten yüksek  $K_{ow}$  değerlerine sahiptir ve bu nedenle atıksudaki organik katılar gibi partiküllere tutunma eğilimi daha yüksektir. Bu, atıksu arıtımı sırasında oluşan çamurda siloksan birikmesine neden olur. Günümüzde atıksu arıtma tesislerinin çoğu, atık aktif çamuru anaerobik olarak çürütmeye, biyogaz üretmeye ve bu gazı ısı ve tesis içi elektrik enerjisi eldesinde kullanmaktadır. Çamurda biriken siloksanlar uçucu olduklarından, anaerobik çürüme esnasında çamur partikülünden ayrılırlar ve biyogazda safsızlık olarak kalırlar. Biyogaz yakılırken veya herhangi bir faydalı amaç için kullanılırken, siloksanlar silikon oksit ve kararlı katı amorf bileşiklere dönüştürülür. Siloksan tabakası, gazla çalışan ekipmanların, motorların ve kazanların üzerinde oluşabilmektedir.

Siloksanlar, termal ve elektrik yalıtkanlarıdır ve dolayısıyla kazanların ve yangın tüplerinin ısı transfer verimliliğini azaltır. Genellikle üretilen biyogaz kışın çürütücüyü ısıtmak için kullanılır ve siloksanların birikmesi biyogaz talebini ve dolayısıyla ısıtma maliyetlerini artırır. Yüksek siloksan konsantrasyonu yanma odasında silikon oksit birikimi nedeniyle motorun verimliliğini önemli ölçüde düşürür. Valfler, pistonlar, piston segmanları ve gömlekleri, silindir kafaları ve bujilerde daha büyük hasarları önlemek için bu gibi durumlarda motorların sık sık izlenmesi ve onarılması gerekir. Motorun ömrünü ve biyogazın kullanım verimliliğini etkileyen siloksanların toplam konsantrasyonu genellikle  $50 \text{ mg/m}^3$ 'ün üstünde olup bu değerler motor üreticilerinin önerdiği sınır değerlerin ( $0,03 - 28 \text{ mg/m}^3$ ) oldukça üzerinde bulunmaktadır. Bu nedenle, yanma motorlarına ulaşmadan önce biyogaz içerisinden siloksanların uzaklaştırılması gerekmektedir. Şekil 2.3'de siloksanların oluşturduğu mekanik ekipman hasarlarına ait görüntüler sunulmaktadır. Tablo 2.5'de ise siloksanların sebep olduğu ekipman hasarları özetlenmiştir.



**Şekil 2.3:** Motor aksamlarında oluşan mekanik ekipman hasarı ve silika depozit birikimi

**Tablo 2.5:** Siloksan hasarının gözlemlendiği ekipmanlar (XEBEC Adsorption Inc. 2007)

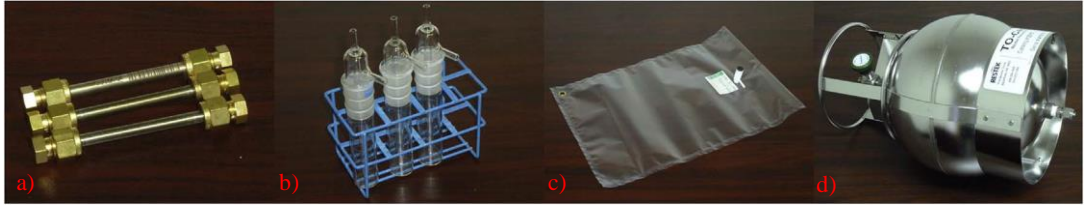
<b>Ekipman</b>	<b>Siloksanların sebep olduğu ekipman hasarı</b>
Bujiler	Siloksan birikimi sonucu ateşleme problemine yol açar.
Motor kapakları	Erken patlamalara neden olan, zayıf emisyon seviyelerine yol açan ve sıkıştırma oranını artıran silis birikintileri oluşur.
Valfler	Ön tutuşmaya ve piston arızasına yol açan yüksek silis tortuları oluştuğunda egzoz valflerinde hasar meydana gelir.
Pistonlar	Pistonlardaki ağır tortular sebebiyle sıkışmadan dolayı piston segmanlarının şişmesi ile yüksek yağ tüketimi gerçekleşir.
Motor gömlekleri	Yüzeyinde silis ile kaplama oluşur.
Piston segmanları	Silindir duvarların düzgün şekilde çalışmasını engelleyerek yüksek yağ tüketimine neden olur.
Egzoz manifoldları	Silis ile içten kaplanır ve mutlaka temizlik gerektirir.
Termokupllar ve oksijen sensörleri	Silis ile kirlenme sonucu hatalı okumalar söz konusu olabilir.
Turbo besleme gövdeleri	Siloksanın yüzeyi sertleştirmesinden dolayı yüzeyi zarar görebilir.
Isı geri kazanım üniteleri	Silis sebebiyle tıkanır ve ısı transferinin kötüleşmesine neden olur.



#### 2.1.4 Siloksanları Biyogazdan Örnekleme Yöntemleri

Biyogaz örnekleme teknikleri arasında aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değiştirici reçineler üzerine adsorpsiyon, gaz toplama torbaları, gaz toplama konteynerleri ve sıvı absorpsiyon en çok uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır. Tablo 2.6’da bu uygulamaların avataj ve dezavantajları sunulmuştur. Bu uygulamalar arasında gaz toplama konteynerleri kolay uygulanabilirliği ile sıvı absorpsiyon ise analizde nicel algılanabilirliğinin yüksek olması ile avantajlı teknikler olarak gösterilmektedir. (Hayes ve diğ. 2002).

Biyogazda siloksan örneklemesinde ise genellikle termal desorpsiyon tüpleri, solvent (aseton, hekzan, metanol vb) dolu gaz yıkama şişeleri (impinger), metal kaplar (SUMMA canister), ve gaz toplama torbaları (Tedlar® bag) kullanılmaktadır (Şekil 2.4). Bu uygulamaların performans kıyaslaması Tablo 2.7’de verilmektedir. Metal kaplar ve gaz toplama torbaları en yaygın kullanılan gaz numunesi toplama yöntemleridir. Laboratuvar ölçekli çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda sentetik siloksan örnekleri ve simüle biyogazdan siloksan örnekleme için en çok tercih edilen yöntem adsorpsiyon tüpleri ve solvent ile sıvı absorpsiyon yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır (Hayes ve diğ. 2002).



Şekil 2.4: Siloksan örnekleme teknikleri a) Termal desorpsiyon tüpleri b) gaz yıkama şişeleri c) Gaz toplama torbası d) Metal kap (Eichler ve diğ. 2018)

Metal kaplar ile toplama yöntemi kullanılarak, gaz fazında bulunan siloksanlar, bir bütün hava yakalama örneği olarak toplanır. Bir kap içinde biyogazın toplanması için genellikle temiz ve boşaltılmış Summa™ kapları (canister) kullanır. Proses besleme hattına bir partikül filtresi ve metal kap yerleştirildikten sonra kap valfi açılır. Örnek toplandıktan sonra valf kapatılır ve numune analiz için laboratuvara gönderilir (Saeed ve diğ. 2002). Diğer gaz fazda örnekleme sistemleri olan torba ve cam kapların

ise performanslarının metal kaplar kadar etkin olmadığı Hagmann ve diğ. (2001) tarafından belirtilmiştir. Silikon septa ve yapıştırıcıların kullanıldığı boş numune torbaları, yüksek düzeyde siloksanlar içerirken; cam kaplar, cam yüzeyler üzerinde yüksek siloksan adsorpsiyonu sergilemiştir.

**Tablo 2.6:** Biyogaz örnekleme teknikleri (Dewil ve diğ. 2006)

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

Siloksanların solvent absorpsiyonu ile örneklenmesi buz banyosunda bir dizi solvent dolu gaz yıkama şişesi (impinger) ile gerçekleştirilmektedir. Siloksanların absorpsiyonunda kullanılan solventler genellikle metanol, hekzan ve aseton olarak tercih edilmektedir. Piechota ve Buczkowski (2014) bir ATT prosesi biyogazında bulunan UMS örneklerini belirlemek için solvent absorpsiyon metodunu kullanmış ve siloksanların absorpsiyonunda en fazla kullanılan üç solvent olan metanol, hekzan ve aseton ile çalışılmıştır. Örnekleme sonuçlarında en iyi absorpsiyon performansının

aseton ile sağlandığını gözlemlenmiştir. Siloksanların solvent absorpsiyonunda gaz hattında belirli bir basınç olması gereklidir. Basınç olmadığı durumlarda bir pompa yardımıyla basınç ayarlanmaktadır. Air Toxic Ltd. tarafından önerilen ve metoda adını veren Air Toxic metodunda örnekleme, 180 dakika boyunca 112 mL/dak gaz debisiyle ve toplam 20 L numune hacminin solvent içerisinde geçirilmesi ile sonuçlanmaktadır (Hayes ve diğ. 2002).

**Tablo 2.7:** Siloksan örnek toplama tekniklerinin performans karşılaştırılması

<b>Performans Kriteri</b>	<b>Metal kap</b>	<b>Gaz yıkama şişesi</b>	<b>Adsorpsiyon tüpü</b>
Uygulaması kolay	Mükemmel	Zayıf	İyi
Temsili örnek	İyi/Zayıf	Mükemmel	İyi
D4/D5 siloksan geri kazanımı	İyi	Mükemmel	İyi/Zayıf

Bir diğer örnekleme yöntemi ise katı sorbent dolu tüplerin içine siloksanın adsorpsiyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Gaz besleme hattı basınçlı değilse numune pompası gereklidir. Örneklenen toplam gaz hacmini belirlemek için akış hızı ve örnekleme süresi ölçülmelidir. Numune alma tamamlandıktan sonra sorbentin ekstraksiyonu sonrasında siloksan analizi gerçekleştirilir. Bu yöntemde sorbent tüpünün kapasitesinin aşılmamasına dikkat edilmelidir.

### 2.1.1 Siloksan Analizleme Teknikleri

Örnekleme sonrası toplanan gazının içerisinde bulunan siloksan bileşenlerinin gerek miktarı, gerekse niteliği farklı belirleme yöntemleriyle analiz edilmektedir. Bu yöntemlerden biri veya daha fazlası kullanılarak gazının bileşimi analiz edilmektedir. Bu yöntemler arasında:

- Elektron yakalama detektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD),
- Alev iyonlaşma detektörlü gaz kromatografisi (GC-FID),
- Atomik emisyon detektörlü gaz kromatografisi (GC-AED),

- Isıl iletkenlik detektörlü gaz kromatografisi (GC-TCD) ve
- Kütle spektrometrisi detektörlü gaz kromatografisi (GC-MS) yer almaktadır

Siloksan analizi için analitik bir yöntem seçerken dikkate alınması gereken birkaç faktör, dedektörün seçiciliği, kullanılabilirliği, analiz maliyeti ve hassasiyettir. Ek olarak, veri kullanıcılarına farklı ayrıntı ve doğruluk seviyeleri sağlamak için çeşitli kalibrasyon teknikleri kullanılabilir. Analitik tekniklerin karşılaştırması Tablo 2.8'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.8:** Analitik tekniklerin karşılaştırılması (Hayes ve diğ. 2002 )

<b>Performans Kriteri</b>	<b>FID</b>	<b>AED</b>	<b>MS</b>
Detektör seçiciliği	Zayıf	İyi	Mükemmel
Kullanılabilirlik	Mükemmel	Zayıf	İyi/Mükemmel
Maliyet	Mükemmel	Zayıf	İyi
Raporlanan sınır değerler	<0,50 ppmv mümkün	<0,50 ppmv mümkün	<0,50 ppmv mümkün

### 2.1.2 Siloksan Giderim Yöntemleri

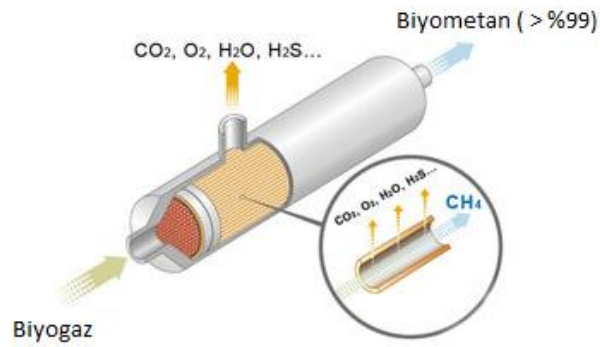
Genel olarak biyogazdan siloksan giderimi tek başına değil diğer safsızlıklarında giderildiği kombine sistemler ile sağlanmaktadır. Çoğu biyogaz saflaştırma prosesinde ise siloksan istenilen limit değerlere dekarbonizasyon ve desülfirizasyon vb. prosesler ile düşürülebileceğinden özel bir siloksan giderim uygulaması yapılmamaktadır. Son yıllarda silikon içeren malzemelerin kullanımına olan talebin de artması ile siloksan bileşiklerinin de biyogazda konsantrasyonlarının arttığı gözlenmektedir. Bu nedenle siloksan giderimi için metotlar geliştirilmiştir. İstenmeyen bu silikon bileşiklerinin biyogazdan arındırılması için uygulanan en geçerli teknolojiler adsorpsiyon, absorpsiyon ve soğutma/yoğunlaştırma olarak gösterilmektedir. Bu yöntemler arasında katı adsorbanlar ile siloksanların adsorpsiyonu; basitliği, siloksan uzaklaştırma performansının yüksek olması, yüksek rejenerasyon özelliği, paralel veya yeni gelişmiş adsorbanlarda çoklu kolonlar ile yüksek performans verimine sahip olması yönünden en yaygın kullanılan bertaraf

yöntemidir. Bu teknolojilere ek olarak asit degradasyonu, biyolojik teknolojiler ve katalitik prosesler de siloksanların gideriminde kullanılmaktadır. Membran proseslerin de siloksan gideriminde kullanılması son yıllarda araştırma ve geliştirme sürecinde olan yöntemler arasındadır (Ruiling ve diğ. 2017) .

Siloksan gideriminde adsorpsiyondan sonra en çok uygulanan ikinci yöntem absorpsiyon olarak gösterilmektedir. Absorpsiyon ile siloksan giderimi hem fiziksel hem de kimyasal absorpsiyon ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel absorpsiyonda su, organik solventler ve mineral yağlar kullanılmaktadır. Özellikle organik çözücü Selexol™ (polietilen glikolün dimetil eterleri) pilot ölçekli uygulamalarda %99 siloksan giderim verimi gösteren güçlü bir absorbandır. Bunun dışında tetradekan ile D4 gideriminde %97, hidrokarbon yağı ile de siloksan gideriminde %60 giderim verimleri elde edilmiştir (Huppmann ve diğ. 1996). Fiziksel adsorpsiyondaki en büyük engel siloksan konsantrasyonundaki azalma ya da gaz debisindeki artışın yüksek uçuculuktaki siloksanların desorpsiyonuna neden olabilecek olmasıdır. Eğer kimyasal absorpsiyon sağlanırsa bu desorpsiyon olayı mümkün olmayacaktır. Kimyasal absorpsiyon ile kuvvetli asit ve bazlar kullanılarak Si-O bağlarının koparılması sağlanır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş çalışmalarda genellikle sülfürik asit, nitrik asit, fosforik asit gibi kuvvetli bazlarda %95'den fazla siloksan giderim verimlerine ulaşılmıştır (Lopez ve diğ. 2012). Ancak kimyasal absorpsiyonun geniş ölçekli uygulamalarında teknik ve ekonomik problemlerin varlığı söz konusu olup, güvenlik ve korozyon bakımında bu absorbentler tehlike arz etmektedir. Siloksan gideriminde tercih edilen üçüncü bir uygulama da biyogazın ısını düşürerek gaz içerisindeki siloksanların yoğunlaştırılmasını sağlamaktır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde biyogazın ısını düşürdükçe giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Haggmann ve diğ. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada uçucu siloksan giderimi için biyogaz -25°C'ye soğutulduğunda %26, -70°C'ye dondurulduğunda %99,3 giderim verimliliği elde edildiğini bildirilmiştir. Bu proses için de işletme maliyetlerinin çok yüksek olabileceği gerçeği unutulmamalıdır.

Membranlar ise basitliği, büyük yüzey alanları ve küçük hacimleri ile biyogazdan siloksan gideriminde gelecek vaad eden prosesler arasında gösterilmektedir. Membran ayırma işleminin temel avantajları düşük enerji gereksinimi ve yüksek metan saflığıdır. Membran ayırma işlemi yüksek

siloksan/metan seçiciliği gösteren bir teknolojidir. En iyi siloksan/metan seçiciliği en az metan kaybı ve enerji gereksinimi ile mümkün olmalıdır. Bu nedenle, bu proseste geçirgenlik ve seçicilik, işletme ve yatırım maliyetlerini etkileyen en önemli parametreler arasındadır ve diğer teknolojiler ile karşılaştırıldığında membran prosesler nispeten daha maliyetli olarak gösterilmektedir. Ajhar ve Melin (2006) geliştirdikleri polidimetilsiloksan (PDMS) polimerik membran ile çözelti ve difüzyon yoluyla seçici siloksan geçirgenliğini % 80'e kadar sağlayabilmişlerdir. Biyogaz saflaştırmada uygulanan membran ayırma yöntemine ait bir örnek Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Biyogaz saflaştırmada membran ile ayırma örneği (Air liquide 2020).

Biyolojik prosesler, biyogazdan H<sub>2</sub>S uzaklaştırılmasında da kullanılan ekonomik ve çevre dostu uygulamalar olarak gösterilmektedir. Bu proseste aerobik veya anaerobik koşullarda spesifik mikroorganizma yetiştirilmesi ile siloksan giderimi sağlanabilmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda elde edilen verimler ile henüz istenilen değerlere ulaşamamıştır. Damlatmalı filtrelerin uygulamasında siloksan giderimi %50-70 seviyelerine ancak gelebilmektedir (Shen ve diğ. 2018).

Siloksan gideriminde maliyet göz önünde bulundurulduğunda; proses kapasitesi, uygulanan teknoloji, gazın kompozisyonu ve gazın içindeki siloksan konsantrasyonunun maliyet ile doğrudan ilişkili olduğu vurgulanmıştır. Ruiling ve diğ. (2017) Avrupa'da birkaç tesiste hem atıksu biyogazında hem de deponi biyogazında kullanılan siloksan giderim teknolojilerine göre maliyet araştırmaları yapmışlardır. Çalışma sonuçları inşaat, ilk yatırım maliyetleri ve işletme maliyetleri göz önünde bulundurularak toplam maliyet olarak sunulmuştur (Tablo 2.9). En yüksek toplam maliyet yoğunlaştırma/adsorpsiyon prosesinde gözlenmiştir. Reçine adsorpsiyonunda

maliyet değerleri incelendiğinde her iki biyogaz kompozisyonunda farklı maliyet sonuçlarının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. En düşük maliyet ise reçine adsorpsiyon prosesinin uygulandığı deponi biyogazında görölmüştür.

**Tablo 2.9:** Siloksan giderim maliyeti (Ruiling ve diğ. 2017).

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

Siloksan gideriminde en çok kullanılan yöntemler adsorpsiyon, absorpsiyon ve kriyojenik ayırma olarak belirtilmektedir. Bunların yanı sıra yeni yeni uygulanan ve araştırma sürecinde olan membran prosesler, biyolojik prosesler ve katalitik prosesler de siloksan gideriminde kullanılabilir yöntemler arasında yer almaktadır

### 3. SİLOKSAN ADSORPSİYONU

#### 3.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı yüzeylerde bulunan kararsız moleküler kuvvetlerin bir sonucudur. Katı bir yüzey sıvı veya gaz bir madde ile temas ettiğinde katı yüzeyin alanı ile sıvı veya gaz arasında bir etkileşim oluşmaktadır. Katı yüzey, yüzey kuvvetlerini dengelemek için gaz veya sıvı moleküllerini çeker ve tutar, böylece katı yüzey çevresinde daha yüksek bir gaz veya sıvı konsantrasyonu elde edilir (Cabrera - Codony 2016). Diğer bir ifade ile adsorpsiyon, bir gaz veya sıvı faz içerisinde çözülmüş adsorplanacak olan maddenin (adsorbat), bir katı veya sıvı yoğunlaştırılmış faz (adsorban) üzerinde yüzeysel bir monomoleküler katman oluşturduğu bir süreç olarak tanımlanabilir (Quinn 2006). Bir adsorbatın fizyokimyasal özellikleri, adsorpsiyonun meydana geldiği dereceyi belirler (Apul ve diğ. 2015).

Gazların, katılar tarafından adsorpsiyonu fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki yolla gerçekleşebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbantın moleküler kohezyon kuvvetlerine benzer şekilde nispeten zayıf van der Waals etkileşimi olduğu dipol moment, polarizasyon kuvvetleri, dağıtıcı kuvvetler veya kısa menzilli itici etkileşimler gibi kuvvetler ile gerçekleşmektedir. Kimyasal kuvvetler, katı yüzey ile adsorbe edilmiş atomlar arasında elektronların yeniden dağılmasından kaynaklanan ve kuvvetlenmeye yol açan değerlik kuvvetlerini içerebilir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ve adsorbantın yüzeyi arasında elektron değişimini veya paylaşımını içerir, bu da fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü bir kimyasal bağ ile sonuçlanır. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyon, herhangi bir adsorbat-adsorban sistemi arasında meydana gelebilmekte olup spesifik değildir; ancak kimyasal adsorpsiyon spesifikdir (Cabrera-Codony 2016).

Adsorpsiyonda dengeyi belirleyen parametreler, gazın basıncı ve adsorpsiyonun sıcaklığıdır. Bu nedenle adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon sistemini temsil etmek için en yaygın kullanılan yöntem olan Langmuir, Freundlich veya Braunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi ile belirlenebilir.



### 3.2 Siloksanların Adsorpsiyonunda Kullanılan Katı Adsorbanlar

Siloksanın gideriminde en yaygın kullanılan teknik olan siloksanın adsorpsiyonu geniş çapta incelenmiştir. Biyogazda bulunan diğer bileşiklerin varlığından dolayı, adsorbanların maksimum kapasitesi belirlenirken, siloksanlar ve adsorpsiyon alanları için diğer bileşikler arasındaki rekabetin de dikkate alınması gerekmektedir. Her iz bileşik, adsorbanın gözeneklerini doldurmak için rekabet ettiğinde, genellikle adsorbanın adsorpsiyon kapasitesine ulaşacak ve kırılma zamanını ulaşan bir bileşik olacaktır. İlk kırılma zamanı bileşiğin türü, adsorbanların tipine, bileşiklerin bileşimine ve adsorpsiyonun meydana geldiği sıcaklık ve ortama göre değişmektedir. Her bir adsorbanın kapasitesi, adsorbanın özelliklerine bağlıdır ve farklı siloksan türlerine göre değişir. Bir adsorban, bir tür siloksan için verimli olabilir, ancak diğer türler için etkili olmayabilir. Biyogazda yaygın olarak bulunan her siloksan bileşiğinin adsorban adsorpsiyon kapasitesi üzerine odaklanan sınırlı literatür çalışması vardır (Zhang 2009).

Katı adsorbanlar ile siloksanların adsorpsiyonu; basitliği, siloksan uzaklaştırma performansının yüksek olması, yüksek rejenerasyon özelliği, paralel veya yeni gelişmiş adsorbanlarda çoklu kolonlar ile yüksek performans verimine sahip olması yönünden en yaygın kullanılan bertaraf yöntemidir. Biyogazdan siloksanların uzaklaştırılmasında en sık kullanılan katı adsorbanlar aktif karbon, silika jel ve zeolittir. Kullanılan diğer adsorbanlar arasında moleküler elekler ve polimer tanecikleri adsorban malzeme olarak gösterilmektedir.

Siloksanların adsorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılması gazda bulunan siloksanların çeşidine ve derişimine, kullanılan adsorbanın gözenek boyutu, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı gibi özelliklerine ve aynı zamanda sıcaklık ve bağıl neme bağlıdır. Siloksanlar arasında, halkalı yapıları siloksanların fonksiyonel gruplarının etkinliği ve büyük molekül boyutları sebebiyle giderimi daha zordur. Mikrogözeneklere sahip karbon tabanlı adsorbanlar, silika jel ve alüminaya kıyasla L2'nin uzaklaştırılmasında daha etkindir. Mezo ve makro gözeneklere sahip silika jel ve alümina ise L2'nin giderilmesinde yetersiz olsa da D4 ve D5 için daha uygun adsorbanlar olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca adsorban olarak silika jelin kullanılması; adsorbanın tekrar kullanılabilir olması, aktif karbona kıyasla

siloksanların yükleme kapasitesinde %50 artış sağlaması gibi önemli avantajlara da sahiptir. Bununla birlikte silika jelin yüzey kimyasının siloksanlar ile benzerlik göstermesi adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorbanın aktif bölgeleri su buharını ve diğer kirleticileri tutacak olması nedeniyle, siloksanların aktif karbon adsorpsiyon kapasitesi, biyogazın bağıl nemi ile ters orantılıdır. Bu nedenle, aktif karbon adsorpsiyon öncesinde genellikle bir ön kurutma aşaması kullanılır.

Siloksan adsorpsiyonunda aynı zamanda biyogaz içerisinde önemli miktarlarda bulunan  $H_2S$  ve diğer organik bileşiklerin varlığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin uçucu olmayan, kükürt içeren veya halojenli bileşiklerin varlığı, siloksanların adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltabilir. Bu durumda aktif karbonun yeniden kullanılabilirlik potansiyelini azaltmaktadır.

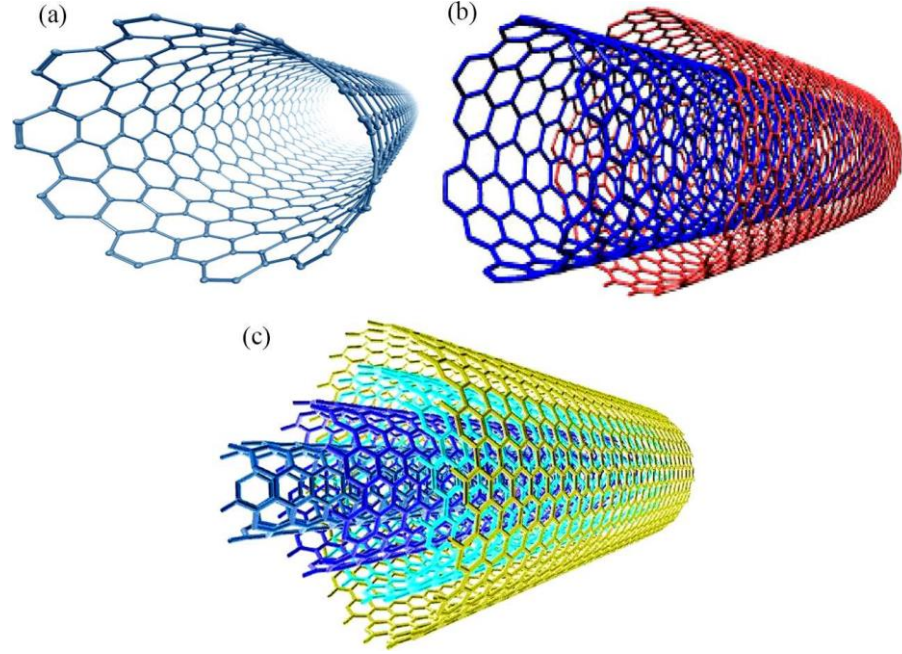
### 3.2.1 Yenilikçi Adsorbanlar

Siloksan gideriminde adsorpsiyon ile yapılmış çalışmalar gözönünde bulundurulduğunda en çok aktif karbon ile çalışmalar yapılmıştır. Aktif karbon ile adsorpsiyon prosesinin etkinliğinin siloksan gideriminde fazla olması, yüksek BET yüzey alanına sahip ve mezogözenekli CNT gibi nano yapılı adsorbanların da siloksanların adsorpsiyonunda kullanılabilirdiği fikrini gündeme getirmiştir. Aynı zamanda CNT'den daha yüksek yüzey alanına sahip ve gaz adsorpsiyon uygulamalarında kullanılan MOF yapılarından Cu-BTC ve ZIF-8'in siloksan gideriminde kullanılabilirliğini gözlemlemek adına çalışma kapsamında adsorpsiyon uygulamalarında değerlendirilmiştir.

### 3.2.1.1 Karbon Nanotüp (CNT)

Karbon nanotüpler (CNT'ler), elmas ve grafitin yanında ikinci nesil karbon allotropları olarak kabul edilen tek boyutlu yapıya sahip nano malzemelerdir. Kimyasal olarak CNT'ler, doğal karbon atomlarının silindirik tüpler için altıgen modelde tekrarlayan bir şekilde mevcut olduğu saf karbonu oluşturur (Bianco ve diğ. 2005). CNT'lerin boyutları uzunluk-çap oranlarına göre değişir. Ayrıca fulleren ailesinin üyeleri olarak kabul edilirler, birbirlerinden karbon atomlarının sayısı (yani, C<sub>20</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>36</sub> ve C<sub>70</sub>) ve bunların düzenlenişiyle farklılık gösterirler. Bireysel fullerenlere grafenler denir. CNT'ler ise karbon allotropları olarak da kabul edilen katlanmış grafen formu olarak tanımlanır. Grafenler, nanotüplerle aynı özelliklere sahip tek katmanlı grafitik tabakalardır (Beg 2018). Karbon ailesinin yeni bir üyesi olan CNT'ler ilk olarak 1991'de Iijima tarafından keşfedilmiştir (Iijima 1991).

Yapısal durum ve şekline bağlı olarak, CNT'ler dört ana kategoriye ayrılır: tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler), çift duvarlı karbon nanotüpler (DWCNT'ler), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) ve işlevselleştirilmiş karbon nanotüpler (f-CNT'ler) (Beg ve diğ. 2010) (Şekil 3.1). SWCNT'ler, katlanan grafen tabakalardan oluşan tüp şeklindeki yapılardır ve her iki uçta açık veya kapalı yapılarda bulunur. DWCNT'ler, birbiri üzerine katlanmış iki yaprak grafen içeren çift katmanlı bir yapıya sahiptir. MWCNT'ler, karmaşık çok duvarlı bir yapı oluşturmak için 2-10 grafen tabakasının birbiri üzerine katlanmasıyla veya tek bir grafen tabakasının yuvarlanmasıyla oluşturulur (Mehra ve Jain 2016). DWCNT'ler ve MWCNT'ler, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, her iki tarafta açık uçlu bir yapı ile SWCNT'lerden farklılık gösterir. SWCNT'lerin iç çapı yaklaşık 1 nm iken MWCNT'lerin iç çapı 5-20 nm'dir. Benzer şekilde, SWCNT'ler suda çözünmez ve sonikasyondan hemen sonra agregalar oluşturur, MWCNT'ler ise doğada kısmen suda çözünür ve hafif yarı saydam dispersiyonlar oluşturur. Sentetik yollardan elde edilen doğal CNT'ler veya bozulmamış CNT'ler genellikle doğada suda çözünmezler. İşlevselleştirme, gerekli işlevsel grupların veya terapötik moleküllerin CNT'lerin yüzeyinde etiketlenebildiği sentetik bir işlemdir. İşlevselleştirme, yüksek çözünürlük sağlar, biyoyumluluğu artırır ve CNT'lerin toksisitesini azaltır. Bu durumda f-CNT'lerin ilaç sanayi ve daha pek çok alanda kullanımında önemini artırır (Beg ve diğ. 2010).



**Şekil 3.1:** CNT'lerin yapısı a) SWCNT b) DWCNT c) MWCNT

CNT'ler benzersiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle önemli araştırmaların odak noktası olmuştur. CNT'ler, üretim, çevre ve biyomedikal uygulamaların yanı sıra gıda ve tarım endüstrileri için güçlü adaylardır. Yeterli bir çözünürlük veya dağılım elde etmek üzere CNT'ler için (i) yüzey aktif madde destekli dispersiyon, (ii) solvent dispersiyonu, (iii) yan duvarların işlevselleştirilmesi ve (iv) biyomoleküler dispersiyon gibi yaklaşımlar önerilmiştir. Bu yaklaşımlar arasında kovalent olmayan ve kovalent işlevselleştirme en iyi alternatifler olmuştur. CNT'ler, manyetik nanopartiküller, polimerik maddeler, enzimler, farklı antibiyotikler ve antitümör ajanlar gibi birçok organik ve inorganik yapı ile işlevselleştirilmiştir. Ayrıca, nanotüpün uçları açık tutulursa, CNT'ler de verimli nano konteynerler olarak kullanılabilir. Çoğu molekül, iyon veya metal (yani, fullerenler, porfirinler ve metalik nanopartiküller), çoğunlukla hidrofobik etkileşimler nedeniyle CNT'lerin iç boşluğuna yerleştirilebilir. İşlevselleştirilmiş CNT'ler, potansiyel hedefleme, teşhis ve ilaç taşıma yeteneklerini geliştirmek için daha fazla kullanılacak ek işlevsel gruplar sunar (Prato ve diğ. 2008).

CNT'ler nispeten yeni adsorbanlardır ve birçok özelliğinden ötürü karbon bazlı adsorptif materyallerde ilginç konumlara sahiptir. Bir yandan, fiziksel adsorpsiyon için

kimyasal olarak inert yüzeyler sağlarlar ve yüksek spesifik yüzey alanları, AC'ler ile karşılaştırılır. Öte yandan, CNT'ler atomik ölçekteki yapılarının çok daha iyi tanımlanmış ve tekdüze olması açısından AC'lerden esasen farklıdır. AC'ler üzerindeki adsorpsiyonu ölçmek için gözenek çapı dağılımı ve adsorpsiyon enerjisi dağılımı gibi parametrelere ihtiyaç duyulurken, CNT'lerde olduğu gibi, adsorbe edilmiş moleküller için mevcut olan çeşitli iyi tanımlanmış adsorpsiyon sahaları ile doğrudan ilgilenilebilir. CNT yapılarının bakış açısından, CNT'ler ile diğer karbonlu adsorptif malzemeler arasındaki ilişki, tek kristaller ve polikristal malzemeler arasındaki ilişki ile hemen hemen aynıdır (Beg vd. 2010).

Zehirli madde adsorpsiyonu için en sık kullanılan nano-malzemelerden olan CNT, içi boş ve tabakalı yapı ve büyük spesifik yüzey alanı nedeniyle mükemmel adsorbanlar olarak hizmet verebilirler. Birçok adsorbanın aksine, CNT üstün giderme kapasitesine katkıda bulunan farklı özelliklere sahiptir. Bunlar lifli yapısı, yükseklik boy oranı, geniş erişilebilir dış yüzey alanı ve iyi gelişmiş mezogözeneklerdir. CNT'lerin uzunluk eksenini boyunca yüksek van der Waals kuvvetleri etkileşimi nedeniyle daha çok mezogözeneklere sahip olduğu görülmüştür (Gupta ve diğ. 2011; Saleh ve Gupta 2012). Etkili bir adsorban olarak CNT, doğal organik maddeler, antibiyotikler, mikrosistin, trihalometanlar, herbisitler, endokrin bozucu bileşikler (EDC), klorofenoller ve nitrobenzen gibi çoğu organik kirleticilerin giderimi için kullanılabilir (Deng ve diğ. 2012).

Apul ve diğ. (2015) yaptığı bir çalışmada tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) kullanılarak halojenlenli alifatik bileşiklerin adsorpsiyonu ve bu adsorpsiyonun mekanizmalarını incelemiştir. Sonuç olarak, hem SWCNT hem de MWCNT tanımlayıcılarının pozitif korelasyonunun, büyüklük ve polarizasyonun adsorpsiyonu desteklediğine işaret etse de, SWCNT ve MWCNT modellerindeki farklılıklar, her bir tanımlayıcının bireysel katkısının CNT tipine bağlı olduğunu göstermektedir. Hem SWCNT hem de MWCNT, boyut ve polarizasyonun adsorpsiyonu desteklediğini gösterirken SWCNT ve MWCNT tür farklılıkları, bu adsorbanların bireysel katkısının CNT tipine bağlı olduğunu vurgulamaktadır. Aynı zamanda CNT adsorbanlarının aromatik bileşikler ile adsorpsiyonunda adsorbanların mikro ve mezo gözeneklerdeki yoğunluğun toplam yüzey alanından daha etkili olduğunu gösterilmiştir.

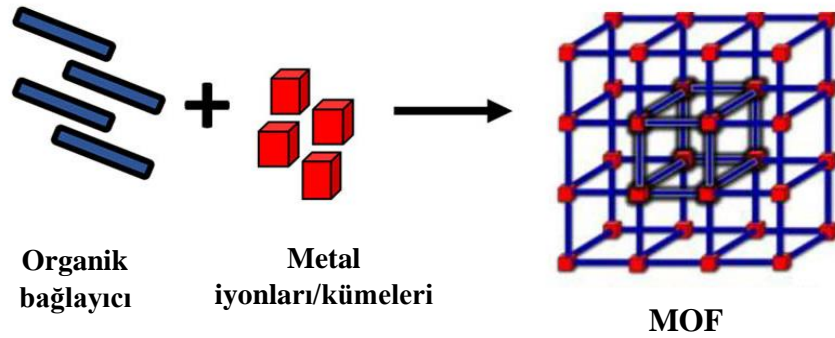
Siloksan gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanların seçimi çok önemlidir. Bugüne kadar siloksan adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, siloksan moleküllerinin büyük bir kısmının moleküler çapının adsorbanların mikrogözenek çap boyutundan nispeten büyük olduğu ortaya konulmuştur (Oshita ve diğ. 2010). Bu nedenle siloksanlar, adsorbanların mikrogözeneklerinden ziyade mezogözeneklerinde adsorpsiyona daha fazla eğilimlidirler. Bu bilgiler kapsamında, BET'e özgü geniş yüzey alanlı adsorbanların, özellikle yüksek dış spesifik yüzey alanına ve daha büyük çaplı gözeneklere (mezogözenek) sahip olan adsorbanların, siloksan gideriminde daha etkili olacağı sonucuna varılmıştır. CNT'lerin büyük spesifik yüzey alanları, yüksek van der Waals kuvvetleri etkileşimi nedeniyle daha çok mezogözeneklere sahip olması gibi özellikleri siloksan gideriminde etkili olacağı hususunu gündeme getirmiş ve tez çalışması kapsamında bu adsorban değerlendirilmiştir.

### **3.2.1.2 Metal Organik Kafes Yapılar (MOF'lar)**

Metal organik kafes yapılar (MOF'lar), metal iyonlarının organik moleküllere bağlanarak oluşturduğu farklı kristalin yapılarda, nano-gözenekli bir malzeme sınıfıdır (Şekil 3.2). MOF'lar, iyi tanımlanmış gözenek ve kanallara sahip organik-inorganik hibrit kristal malzemelerdir. Kristal hacminin % 50'si kadar yüksek gözenekliliğe, düşük yoğunluğa ( $0,2 - 1 \text{ g/cm}^3$ ) ve  $1.000 - 10.000 \text{ m}^2/\text{g}$  arasında değişen (hatta  $10.000 \text{ m}^2/\text{g}$  büyük olabilen) yüksek yüzey alanına sahiptirler (Farha ve diğ. 2012; Chaemchuen ve diğ. 2013).

Bağlayıcı olan organik polimerleri birbirine bağlayan metal iyonları, gözenekli üç boyutlu yapıya neden olan temel birincil birimlerdir. Bu nedenle, metal-organik çerçevelerin oluşumunda kullanılan metal iyonları ve organik bileşikler "Birincil Yapı Birimleri" olarak adlandırılırlar. Genellikle,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  gibi ilk sıra geçiş serilerinin metal iyonları MOF oluşumunda bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bazı alkali metal iyonları, alkali toprak metal iyonları ve nadir toprak metal iyonları da MOF'ların sentezinde bağlayıcı metal olarak kullanılmaktadır. Nitrat, asetat, sülfat, klorür ve metal oksitlerin çoğu MOF sentezi aşamasında öncü bileşikler olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, MOF'ların elektrokimyasal sentezinde metal

çubuklar kullanılır. Metal iyonlarının veya düğümlerinin bağlandığı organik bağlayıcılar genellikle karboksilat, fosfat, sülfonat, amin, nitril vb. koordinasyon bağları oluşturabilen fonksiyonel gruplar içerir. MOF'larda organik bağlayıcılar, metal-oksijen-karbon kümeleri (yalnızca metal iyonları yerine) aracılığıyla bağlanır. Bu metal-oksijen-karbon kümelerine "İkincil Yapı Birimleri" (SBU'lar) denir. SBU'larda MOF'un topolojisini kolaylaştıran içsel geometrik özellikler mevcuttur (Soni ve diğ. 2019).



Şekil 3.2: MOF yapısı (Russo ve diğ. 2020)

Metal organik kafes yapıların genel bir ismi ve kısaltması olarak "MOF" terimi kullanılmaktadır. Ancak MOF terimi yanına eklenen sıralı sayılar tarafından takip edildiğinde, ayrı bir metal organik kafes yapıyı ifade etmektedir (Tablo 3.1, satır 1-5). MOF bileşiklerinden aynı simetriye sahip IRMOF-1 – IRMOF-16 (izoretiküler metal organik kafes yapı) gibi MOF özelliklerinin ve yapılarının analizi, istenen özelliklere sahip kafes yapılarının tasarlanmasına yardımcı olabilir (Tablo 3.1, satır 6-7). Birçok MOF için UiO, MIL, HKUST, LIC, vb. terimler keşif yerlerine göre grupların adlandırılmasında kısaltma olarak kullanılmaktadır (Tablo 3.1, satır 8-19). Zeolit topolojisi, MOFların diğer büyük ailesidir. Fe, Co, Cu, Zn vb. metal iyonlarının, nitrojen atomlarından yapılmış dörtyüzlülerle çevrenmesi ve farklı işlevlere sahip olabilen imidazol halkaları aracılığıyla bağlanması ile oluşurlar. Bu MOFlar, ZIF kısaltması (zeolit imidazolat kafes yapı) ve yanında bir sayı kullanılarak tasarlanmaktadır (Tablo 3.1, satır 20-21). Bunların dışında sentezleyen araştırma gruplarını ifade eden CPL, F-MOF-1 ve MOP-1 vb. MOF sınıfları da bulunmaktadır (Tablo 3.1, satır 22-24) (Safaei ve diğ. 2019). MOF'ların özelliklerini belirleyen

parametreler ise metal/bağlayıcı oranı, çözücü, pH, sıcaklık ve sentezleme prosedürü olarak gösterilmektedir (Soni ve diğ. 2019).

Kristal ve gözenekli bir ağ örgüsü elde etmek için metal iyonları ve organik bağlayıcıları ılımlı koşullar altında birleştirilerek MOF bileşiklerinin sentezlenmesi sağlanmaktadır. Buna "Modüler Sentez" adı verilir (Sumida ve diğ. 2012). Son yıllarda, bu malzemeleri sentezlemek için farklı sentez yöntemleri geliştirilmiş ve uygulanmaktadır. Genel olarak bunlar, geleneksel solvotermal yöntem ve geleneksel olmayan yöntem olarak sınıflandırılabilir. MOF'ların genel olarak sentezini etkileyen faktörler çözücü, pH ve sıcaklık olarak sıralanabilir (Soni ve diğ. 2019).

Geleneksel solvotermal sentez, çözücü içindeki metal iyonları ve organik bağlayıcıların bir karışımı cam şişelerde (daha düşük sıcaklık için) veya teflon kaplı otoklavlarda veya bomba reaktöründe (~ 400 K'den yüksek sıcaklık için) ısıtılmaktadır (Wang ve Ying 1999). Çözücü olarak su kullanılırsa, bu yöntem hidrotermal yöntem olarak adlandırılır. Spesifik yapı için kontrol edilen sentez parametreleri basınç, sıcaklık, çözücü bileşimi, reaktif konsantrasyonu vb. olarak bilinmektedir. Üretilen kristallerin morfolojisi, reaksiyon sıcaklığından oldukça etkilenmektedir (Biemmi ve diğ. 2009).

Geleneksel olmayan yöntemde, metal tuzu ve organik bağlayıcı karışımı bir havanda veya değirmende solvent kullanılmadan öğütülmekte, sonrasında ise reaksiyon karışımında yan ürünler olarak oluşan su veya diğer uçucu moleküllerin buharlaştırılması için hafifçe ısıtılmaktadır. Bu yöntem, mekanokimyasal yöntem olarak adlandırılır (Nouar ve diğ. 2009).

Bu yöntemlere ek alternatif yöntemlerde denenmiştir. Alternatif yöntemler, farklı kristalleşme hızına, partikül boyutuna, boyut dağılımına, adsorpsiyon özelliklerine ve ayrıca materyalin özellikleri üzerinde bir etkiye sahip olabilen morfolojilere yol açabilmektedir. Örneğin, farklı partikül boyutuna sahip gözenekli malzemelerdeki konuk moleküllerin difüzyonu, moleküllerin katalitik aktivitesi, adsorpsiyonu ve ayrılma kapasitesi üzerinde doğrudan bir etki sergileyebilmektedir. Önemli alternatif yöntemler; mikrodalga destekli sentez, elektrokimyasal sentez, sonokimyasal sentez, tabaka bazında sentez şeklinde kategorize edilebilmektedir (Soni ve diğ. 2019).

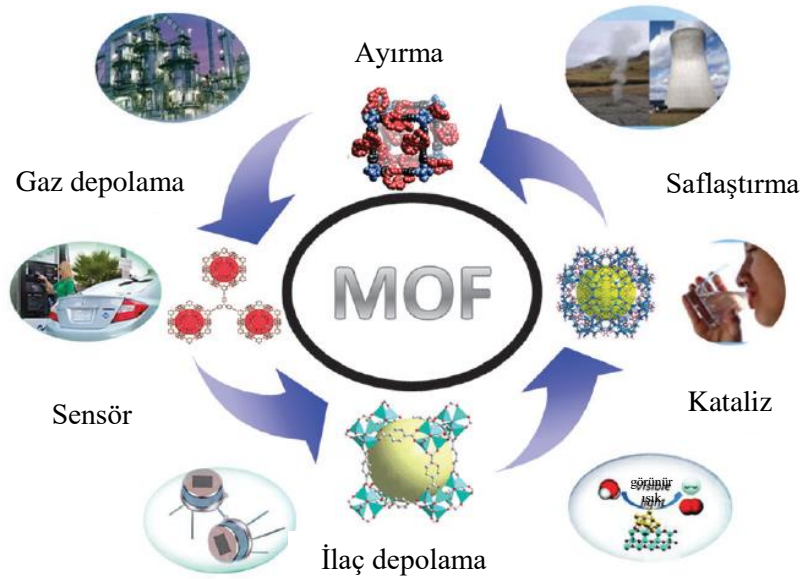


**Tablo 3.1:** MOF yapılarının sınıflandırması ve kompozisyonları (Safaei ve diğ. 2019)

Sıra	Adlandırma	Formül	Kısaltmaların açıklaması (ingilizce)
1	MOF-74	Zn <sub>2</sub> DOT	
2	MOF-101	Cu <sub>2</sub> (BDC-Br) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
3	MOF-177	Zn <sub>4</sub> O(BTB) <sub>2</sub>	Metal-Organic Frameworks
4	MOF-235	[Fe <sub>3</sub> O(BDC) <sub>3</sub> (DMF) <sub>3</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ].(DMF) <sub>3</sub>	
5	MOF-253	Al(OH)(BPYDC)	
6	IRMOF-1 (MOF-5)	Zn <sub>4</sub> O(BDC) <sub>3</sub> .7DEF.3H <sub>2</sub> O	IsoReticular Metal-Organic Frameworks
7	IRMOF-16	Zn <sub>4</sub> O(TPDC) <sub>3</sub> .17DEF.2H <sub>2</sub> O	
8	UiO-66	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (BDC) <sub>6</sub>	
9	UiO-67	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (BPDC) <sub>6</sub>	Universitetet i Oslo
10	UiO-68	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (TPDC) <sub>6</sub>	
11	MIL-53	Al(OH)(BDC)	
12	MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub>	Al(OH)(BDC-NH <sub>2</sub> )	
13	MIL-88A	Fe <sub>3</sub> O(MeOH) <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> CCH=CHCO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .MeCO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	
14	MIL-88-Fe	Fe <sub>3</sub> O(MeOH) <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .AcO.(MeOH) <sub>4,5</sub>	Materials of Institut Lavoisier
15	MIL-88B-4CH <sub>3</sub>	2Fe <sub>3</sub> O(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (BDC-Me <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	
16	MIL-100-Fe	Fe <sup>III</sup> <sub>3</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> F.(BTC) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	
17	MIL-101	Cr <sub>3</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> F.(BDC) <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O	
18	HKUST-1 (MOF-199)	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	Hong Kong University of Science and Technology
19	LIC-1	Gd <sub>2</sub> (BDC-NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub>	Leiden Institute of Chemistry
20	ZIF-8	Zn(MIM) <sub>2</sub>	Zeolite Imidazolate Framework
21	ZIF-90	Zn(FIM) <sub>2</sub>	
22	CPL-2	Cu <sub>2</sub> (PZDC) <sub>2</sub> (4,4'-BPY)	Coordination Polymer with pillared Layer structure
23	F-MOF-1	[Cu(HFBBA)(phen) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> HFBBA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(HCO <sub>2</sub> )	Fluorinated Metal-Organic Framework
24	MOP-1	Cu <sub>24</sub> (m-BDC) <sub>24</sub> (DMF) <sub>14</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub>	Metal-Organic Polyhedra

DOT: 2,5 dihidroksitereftalat, BPYDC: 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilat, DEF: N, N-dietilformamid, TPDC: p-terfenil-4,4'-dikarboksilat, BPDC: bifenil-4,4'-dikarboksilat. MIM: 2-metilimidazolat, FIM: 2-formilimidazolat, PZDC: pirazin-2,3-dikarboksilat. 4,4'-BPY: 4,4'-bipiridin, phen: 1,10-fenantrolin, HFBBA: 4,4- (hekzafloroizopropiliden) dibenzoat, m-BDC: m-benzendikarboksilat.

Gözenekli malzemelerin bir sınıfı olarak 1990'lı yıllarda ortaya çıkan MOFLar, geniş yüzey alanlarından, ayarlanabilir gözenek boyutlarından ve kontrol edilebilir gözenek yüzey özelliklerinden ötürü başlıca CO<sub>2</sub> yakalama olmak üzere gaz depolama ve ayırma, kataliz, sensör, ilaç depolama ve saflaştırma gibi faaliyetler için ideal adsorbanlar olarak düşünülmektedir (Chen ve diğ. 2010; Férey 2008; Li ve Yang 2007; Rowsell ve diğ. 2005; Chaemchuen ve diğ. 2013; Güçlü 2019). Potansiyel MOF uygulamaları Şekil 3.3'de sunulmuştur.



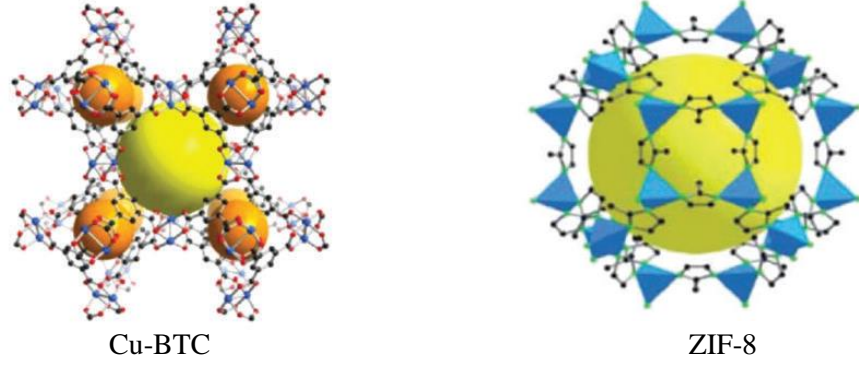
Şekil 3.3: MOF bileşiklerinin potansiyel kullanım alanları (Chaemchuen ve diğ. 2013)

Metal-organik çerçeveler (MOFLar) gaz fazda bileşikler için yeterli adsorpsiyon kapasitesi ve spesifik afinite sağlayan ayarlanabilirlikleri nedeniyle adsorpsiyon ve algılama uygulamaları için ideal bileşiklerdir. Bu bileşikler, benzersiz yapıları ve özellikleri (geniş özgül yüzey alanı ve gözeneklilik, bol aktif merkezler ve ayarlanabilir kanal yapısı gibi) ve ev sahibi ile konuk arasındaki etkileşimler (koordinasyon bağı,  $\pi$ -kompleks oluşumu, hidrojen bağı ve asit bazlı/elektrostatik etkileşimler) sebebi ile uçucu organik bileşikler (UOB) gibi uzun veya kısa sürede insanlara zarar verebilen bileşikler için oldukça iyi bir UOB adsorbantı olarak kabul edilmektedir. Dahası, MOF'lar, mükemmel adsorpsiyonları nedeniyle bir sensör veya hassas çevrimiçi analiz aparatı tarafından UOB'nin saptanması için gazın ön yoğunlaştırıcı malzemeleri olarak kullanılabilir; bu, hedef kirletici maddelerin

seçiciliğini önemli ölçüde arttırıp hedef kirleticiler için tespit sınırlarını azaltabilmektedir. MOF'ların UOB adsorpsiyonunda, adsorbatın özelliklerine ek olarak adsorpsiyon performansını belirleyen anahtar faktör, konsantrasyon aralığı, adsorbatın kısmi basıncı ve bağıl nem gibi deneysel koşullardır. (Lai ve diğ. 2021).

Gaz ayırma yöntemleri, membran bazlı, kriyojenik damıtma, absorpsiyon ve adsorpsiyon bazlı teknolojileri içerir (King 2013). Bu yöntemler arasında, daha düşük enerji tüketimi, daha kolay bakım, farklı uygulamalar için tasarımda esneklik, basitliği ile adsorpsiyon prosesi daha öne çıkmaktadır. Aynı zamanda bu yöntem çevre dostu özelliği nedeniyle daha büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir (Rouquerol ve diğ. 2013). Genellikle, adsorpsiyon ile gaz ayırma işleminde adsorpsiyon ve desorpsiyon olmak üzere iki ana süreç söz konusudur. Adsorpsiyon aşamasında, gaz karışımı sabit yataklı adsorban ile dolu bir kolondan geçirilir. Daha sonra bu işlem, yeniden kullanım için adsorbanın yüzeyine bağlanan bileşeni tekrardan adsorban yüzeyinden uzaklaştırmak için desorpsiyon adımı ile devam ettirilerek adsorbanın tekrar kullanımı (rejenerasyonu) sağlanır (Yang 2003). Bu nedenle, gaz adsorpsiyon süreci, adsorbanın rejenerasyonu için kullanılan desorpsiyon yöntemlerine de bağlıdır. Gaz ayırma teknolojisinde, inert temizleme döngüleri, yer değiştirme döngüleri, sıcaklık salınımlı adsorpsiyon, basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA), vakum salınımlı adsorpsiyon (VSA), elektrik salınımlı adsorpsiyon (ESA) olmak üzere birkaç döngüsel adsorpsiyon işlemi kullanılmaktadır (Yang 1987; Ling ve diğ. 2014). Tüm bu yöntemler gaz ayırma ve saflaştırma için uygun olsa da, TSA ve PSA daha yaygın olarak CO<sub>2</sub> ayrılmasında kullanılmaktadır. Bu bağlamda, birçok çalışma gerçekleştirilmiş ve literatüre dayalı olarak, MOF'ların CO<sub>2</sub>'nin seçici olarak yakalanması için en iyi gözenekli malzemeler olarak belirtilmiştir (Bhattacharya ve Ghoshal 2015; Fukushima ve diğ. 2010; McDonald ve diğ. 2012; Nugent ve diğ. 2013). CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu için uygun bir MOF seçmenin ilk temel kriteri, MOF'un gözeneklerinin CO<sub>2</sub> moleküllerinin kinetik çapıyla uyumlu olması gerektiğidir. Diğer bir kriter de, polar (-OH, -N=N-, -NH<sub>2</sub> ve -N=C(R)-) gözenekleri, CO<sub>2</sub> moleküllerinin dört kutuplu momentlerinden dolayı daha yüksek bir CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıdır. Bu nedenle, MOF yapısını bu kriterlere göre tasarlayarak, bu olağanüstü adsorbanların CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliğini önemli ölçüde iyileştirmenin mümkün olacağı belirtilmektedir (Ghanbari ve diğ. 2020).

Şekil 3.4’de ZIF-8 ve Cu-BTC MOF yapıları sunulmaktadır. Bu iki MOF türü özellikle gaz adsorpsiyon çalışmalarında çok tercih edilen bileşikler olarak literatürde karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.4: Cu-BTC ve ZIF-8 yapısı (Silva ve diğ. 2015)

Cu-BTC, HKUST-1 ve MOF-199 olarak da adlandırılan çok çalışılan MOF türlerinden biridir. Chui ve diğ. (1999) tarafından ilk olarak sentezlenmiştir. Cu-BTC çerçevesi, benzen-1,3,5-trikarboksilat (BTC) bağlayıcıları ile bağlanan çark tipi metal köşelere sahiptir. Her metal köşe, dört BTC bağlayıcısının oksijenlerine bağlı iki bakır atomuna sahiptir (Yazaydın ve diğ. 2009).

İncelenen MOFlar arasında, Cu-BTC'nin az miktarda suyu önceden adsorbe ettikten sonra daha yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi gösterdiği bildirilmiştir. Bu da onu nem içeren gerçek baca gazında çalışma potansiyeline sahip iyi bir malzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, baca gazındaki ana bileşenlerin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisinin hala araştırılması gerekmektedir. Xie ve diğ. (2012) çalışmalarında Cu-BTC sentezlemiş ve malzemenin karakterizasyonunu incelemiştir. Baca gazında nem, SO<sub>2</sub> ve NO'nun CU-BTC CO<sub>2</sub> kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. CO<sub>2</sub>'nin, Cu-BTC üzerinde N<sub>2</sub>'ye göre adsorpsiyon seçiciliği, dolgulu yatak deneyi ile gerçekleştirilmiştir. Cu-BTC malzemesi, yüksek termal kararlılığı, baca gazı bileşenlerinde yapısal kararlılığı ve N<sub>2</sub>'ye göre CO<sub>2</sub> için mükemmel seçiciliği nedeniyle, baca gazından CO<sub>2</sub> yakalamada önemli bir uygulama

potansiyeli göstermiştir. BET spesifik yüzey alanı yaklaşık 934 m<sup>2</sup>/g ve düşük basınçta (22°C ve P/P<sub>0</sub>:0,98) CO<sub>2</sub> kapasitesi yaklaşık 69 mL/g olarak tespit edilmiştir.

MOF ailesinin üyelerinden biri olan Zeolitik İmidazol Kafes yapılar (ZIF'ler) topolojik olarak zeolitlerle aynı yapıya sahiptir. ZIF bileşikleri tetrahedral biçimli geçiş metallere (Fe, Co, Cu, Zn) organik imidazol bağlayıcılarla bağlandığı koordine kristal yapılardır. ZIF-8, ZIF grubu içerisinde en çok çalışılan türdür. Zeolitler ve CNT gibi nano gözenekli malzemelerle karşılaştırıldığında, ZIF'lerin en büyük avantajı sentez esnasında bağlayıcı etkinliğinin ve gözenek boyutunun kontrol edilebilmesidir (Atci ve Keskin 2012; Engüllü, 2017). ZIF'lerin termal ve nem stabiliteyi diğer MOF bileşiklerine göre daha fazladır. ZIF bileşikleri, geniş yüzey alanı, üniform gözenek yapısı ve üstün ısı (400°C'ye kadar) ve kimyasal kararlılığı ile oldukça dikkat çekmektedir. Bu özellikleri sayesinde genellikle gaz adsorpsiyonu ve depolama, kataliz ve moleküler ayırma uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca ZIF'lerin termal ve nem stabiliteyi diğer MOF türleri ile kıyaslanınca daha yüksektir (Li ve diğ. 2011; Shieh ve diğ. 2013). ZIF-8, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> bileşiklerine karşı adsorpsiyon afinitesi göstermektedir (Cacho-Bailo ve diğ. 2014; Sorribas ve diğ. 2014). Gözenek boyutları 3,4 Å olarak sentezlenen ZIF-8 membranları ile N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gibi büyük moleküllü gazlardan daha küçük molekül çapına sahip olan H<sub>2</sub> gazı ayrılabilir. Ayrıca ZIF-8'in esnek yapısı ile 3,4 Å'dan daha büyük moleküllü gazların da membrandan geçişini sağlanabilmektedir (Sorribas ve diğ. 2014; Engüllü 2017).

Özellikle biyogaz saflaştırma da MOF bileşiklerinin membranlar ile kombinasyonu üzerinde son yıllarda çalışmalar oldukça artmaktadır. Karışık matris membranlar (MMM), inorganik (veya bazen organik) partiküllerle birleştirilmiş organik bir polimerden oluşmaktadır. Dağılmış faz, zeolitler, karbon moleküler elekler (CMS), karbon nanotüpler (CNT) veya diğer nano boyutlu parçacıklar olabilmektedir. Polimer matrisleri ile MOF kullanılarak üretilen MMM, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz ayırımı için gerçek polimer ve inorganik membranlara kıyasla yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik veya her ikisi için potansiyeli sunmaktadır. Genel olarak, MOF bazlı MMM, MOF'un yüksek emilim özelliklerini, polimerlerin iyi geçirgenliği ve mekanik özellikleriyle birleştirir. MOF'a dayalı MMM, güçlü MOF-polimer etkileşimine sahiptir, ancak gaz ayırma performanslarının iyileştirilmesi için büyük bir potansiyeli vardır (Chen ve diğ. 2015).

### 3.3 Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde sahada biyogaz örneklemesinin doğrudan yapıldığı çalışmaların kısıtlı olmasına karşın laboratuvar ortamında sentetik biyogaz üretimi ile oluşturulan sentetik numunelerin kullanımıyla gerçekleştirilen siloksan örneklemelerinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Siloksanların farklı adsorbanlar ile adsorpsiyon kapasitesini gösteren literatür derlemesi alıntısı Tablo 3.2’de sunulmuştur.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde aktif karbonların; kaynağı, BET yüzey alanı, mezo ve mikro gözenek hacminin siloksan adsorpsiyon kapasitesini güçlü bir şekilde etkilediğini göstermiştir (Boulinguez ve Le Cloirec 2009; Doczyck 2003; Finocchio ve diğ. 2009; Matsui ve Imamura 2009; Jiang ve diğ. 2016). Biyogaz, farklı konsantrasyon değerlerine sahip çok çeşitli bileşik sınıfları içerdiğinden, kirleticilerin birbirlerine rekabetçi adsorpsiyonu meydana gelmektedir. Örneğin, nispeten uçucu olmayan, kükürt içeren veya halojenlenmiş bileşiklerin varlığı, siloksanlara karşı adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde azaltabilmektedir (Urban ve diğ. 2009). Aktif karbonun silikon kapasitesini etkileyen diğer faktörler ise siloksan türlerinin birbirlerine göre nispi konsantrasyonları, (örneğin, L2, D5'ten daha önce kırılma noktasına ulaşır), sıcaklık ve bağıl nemdir (Schweigkofler ve Niessner 2001; Wheless ve Jeffrey 2004).

Schweigkofler ve Niessner (2001), çalışmalarında biyogazdan siloksan bileşiklerinin giderilmesine yönelik yöntemleri sunmuşlardır. Laboratuvar çalışmalarında siloksan giderim verimleri açısından çeşitli katı adsorpsiyon materyalleri ve sıvı adsorpsiyon çözeltileri kullanılmıştır. İncelenen sıvı sorbentler arasında konsantre nitrik asit ve sülfürik asidin yüksek sıcaklıkta güçlü siloksan giderici maddeler olduğu bulunmuştur; ancak bu malzemelerin verimliliği yüksek olmasına rağmen, sağlık ve çevre için yüksek potansiyel riskleri nedeniyle biyogaz ünitelerinde pratik bir uygulama gerçekleştirilebilmesi noktasında önemli olduğu vurgulanmıştır. Test edilen katı adsorbanlar aktif kömür, Karbopack B, Tenax TA, XAD II reçineleri, moleküler elek 13X ve silika jel olarak belirtilmiştir. Aktif karbon dışında, özellikle silika jel de siloksanlar için 100 mg/g'dan daha yüksek adsorpsiyon

kapasiteleri göstermiştir. Siloksanların gideriminde silika jelin etkinliği, bir adsorpsiyon yatağı kullanılarak bir atıksu arıtma tesisinde de doğrulanmıştır.

**Tablo 3.3:** Siloksan adsorpsiyon kapasitesi literatür derlemesi (Kuhn ve diğ. 2017).

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

Boulinguez ve Cloirec (2009), metan ve karbondioksitten (hacimce % 55:45) oluşan bir biyogaz matrisinde diklorometan, 2-propanol, toluen, D4 gibi uçucu organik bileşiklerin aktif karbon adsorpsiyonunu değerlendirmişlerdir. İki farklı granüler aktif karbon (GAC) ve aktif karbon fiber kumaş olmak üzere üç farklı adsorban ile çalışmışlardır. Her bir VOC için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin birbirinden oldukça farklı oldu belirtilmiş D4 için granüler AC maksimum adsorpsiyon kapasitesi, fiber-kumaş malzemedan daha yüksek gözlemlenmekle beraber düşük konsantrasyonlarda ise tüm adsorban malzemeler üzerine VOC alımı aynı büyüklükte gözlemlenmiştir. Ayrıca en büyük üç VOC molekülü için (2-propanol, toluen, D4), BET yüzeyinin ve mikro gözenek hacminin AC adsorpsiyon kapasitesini açıklayan itici fiziksel özellikler olduğu görülmüştür.

Finocchio ve diğ. (2009) tarafından aktif karbon, silika jel ve zeolit gibi katı adsorbanlar kullanılarak biyogazda yaygın bulunan D3 siloksan bileşiği için etkili adsorpsiyon kapasiteni araştırmışlardır. Deneyler sentetik biyogaz örnekleri kullanılarak laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Katı adsorbanlar ile D3 için belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 570 mg D3/g AC, 230 mg D3/g silika jel, 276 mg D3/g zeolit olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda saf aktif karbonların sentetik biyogazdaki D3 için etkili adsorpsiyon kapasitesinin, inorganik katıların silika jel ve zeolit gibi inorganik katılardan ve alkali emperenye aktif karbonlardan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Laboratuvarında oda sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon D3 bileşiğinin kısmen polimerize olduğu ve PDMS oluşumuna yol açtığı gözlemlenmiştir.

Ricaure-Ortega ve Subrenat (2009), aktif karbon örtüsü, granüler aktif karbon, zeolit ve silika jel olmak üzere dört farklı gözenekli malzeme ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirerek L2 ve D4 giderimi üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneyleri kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Aktif karbondaki gözenekli malzemeye kütle aktarımı malzemenin gözenekli yapısına uygun olarak zeolit ve silika jelden daha hızlı olarak gözlemlenmiştir. Aktif karbonun ve zeolit adsorpsiyon kapasiteleri arasında yaklaşık 300 mg/g bir fark bulunmuştur. Bu farkın kaynağı, aktif karbon (yaklaşık 1200 m<sup>2</sup>/g) BET yüzey alanının zeolitten (607 m<sup>2</sup>/g) daha büyük olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Bu gözenekli yapının büyük etkisini gösterir. Ayrıca, katı yüzey ile halkalı bileşiğin (D4) fiziksel yapısı arasındaki



olası etkileşimler nedeniyle D4'ün L2'den daha fazla adsorbe edilebilir olduğu bulunmuştur. Malzeme yüzeyi ile siloksan D4 arasındaki muhtemel etkileşimler adsorbe edilen miktarı artırabilmektedir. Nem (kuru hava ve %70 oranında nemli hava ortamları kıyaslanmış) ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin de incelendiği deneylerde sıcaklıktaki artışın adsorpsiyon kapasitelerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Nemli ortamda aktif karbon ve zeolit için adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir fark oluşmazken, silika jel için kütle transferinde önemli ölçüde azalma gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinde, aktif karbon malzemeleri ile maksimum giderim kapasitesi elde edilmiş ve doğrudan gözenekli yapı ile ilişkilendirilmiştir. Bunun sonucunda dinamik bir sistemde adsorpsiyon-desorpsiyon süreçlerini tasarlamak için aktif karbon örtüsü seçilmiştir.

Boulinguez ve Cloirec (2010), biyogazda yaygın olarak bulunan uçucu organik bileşiklerden diklorometan, izopropanol, toluen, D4 ve etilmerkaptan ile dört farklı aktif karbon (iki granül AC ve iki fiber kumaş AC) türü için adsorpsiyon deneylerini laboratuvarında sentetik biyogaz örnekleri ile gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyonların, Langmuir-Freundlich modeline uygun ve adsorbanların doğal gözeneklilik özellikleri ile bağlantılı olduğu belirtilmiştir. En gözenekli adsorbanlar, beş bileşik için adsorpsiyon kapasitelerinde en iyi performansı göstermiştir. Toluen, D4, izopropanol ve etil merkaptanın bileşiklerinde, odun türevli bir GAC tarafından etkin bir adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Matsui ve Imamura (2010), AAT biyogazından siloksan giderimi üzerine çalışmıştır. Çalışmalar farklı adsorbanlar ile azot içindeki siloksan model gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. D4 adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonlar için 56-192 mg/g, moleküler elek için 4-77 mg/g ve silika jel için 104 mg/g olarak bulunmuştur. Aktif karbonların yüksek adsorpsiyon oranı göstermesi ile ilişkili BET yüzey alanı, gözenek hacminin ve pH değerinin daha yüksek olması durumunda adsorpsiyon oranının artmış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca gerçek biyogaz örnekleriyle çalışılarak aktif karbonların giderim performansı da test edilmiştir. Giriş ortalama D4 ve D5 konsantrasyon değerleri sırasıyla 3 ve 15 mg/m<sup>3</sup> olarak tespit edilmiş ve 1000 saatlik süre sonunda kırılma noktasına ulaşılmıştır.

Montanari ve diğ. (2010), laboratuvarında sentetik biyogaz örneklerinde D3 bileşiğinin saf aktif karbon, silika ve zeolit üzerindeki adsorpsiyon kapasitesini ve

desorpsiyon özelliklerini değerlendirilmiştir. D3'ün, hidroksil grupları yüzeyindeki hidrojen bağı ile silis üzerinde adsorbe olduğu açıklanmıştır. Zeolit üzerinde ise D3'ün moleküler adsorpsiyonun yanı sıra reaktif adsorpsiyon meydana geldiği vurgulanmıştır. Dinamik adsorpsiyon koşullarında üç adsorbanda da, D3'ün silikona polimerizasyonu bulunmuştur. Bu durumda D3 adsorpsiyonundan sonra tüm bu adsorbanların sadece kısmi rejenerasyonun olacağını açıklamıştır. Silika jel, aktif karbon ve zeolit adsorbanlarında D3 adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 230 mg/g, 276 mg/g, 580 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Oshita ve diğ. (2010) siloksanların davranışlarını ve Japonya'daki bir AAT çürütücü çamurundaki biyogaz konsantrasyon düzeylerini araştırmıştır. Çeşitli adsorbanlar (zeolit ve aktif karbon) kullanılarak siloksanların giderimi için gerekli temel adsorban özelliklerini belirlemişlerdir. D4 ve D5 çözeltilerinden N<sub>2</sub> gazı kullanılarak sentetik gaz örnekleri ile gerçekleştirilen dinamik adsorpsiyon testlerinde zeolit için 51 mg D4/g ve 52 mg D5/g olarak bulunurken aktif karbonda 404 mg D4/g ve 531 mg D5/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon deney sonuçlarında siloksan moleküllerinin genellikle mikro gözeneklerden daha büyük olduğu bu nedenle, mikro gözeneklerin adsorpsiyona daha az duyarlılığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, BET'e özel geniş yüzey alanlarına, özellikle yüksek dış özgül yüzey alanına ve gözeneklere sahip olan adsorbanların siloksanların uzaklaştırılması için nispeten büyük çapların tercih edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmışlardır.

Gislon ve diğ. (2013), çalışmalarında hem hidrojen sülfürü hem de siloksan konsantrasyonunu 1 ppm'den daha düşük seviyeye düşürecek pratik ve ekonomik bir yöntem bulmayı amaçlamışlardır. H<sub>2</sub>S giderilmesinde etkinliği göz önüne alınarak seçilen beş ticari aktif karbon örneği, en uçucu siloksan türü olan L2'ye karşı test edilmiştir. En iyi aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi farklı kirletici konsantrasyonlarında ölçülmüştür. Azot gazı ile L2 bileşiğinin süpürülmesi ile adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. AC türlerinde konsantrasyon, tane büyüklüğü, yatak yüksekliği gibi parametreler incelenmiştir. En yüksek aktif karbon adsorpsiyon kapasitesini 100 mg L2/g AC olarak tespit etmişlerdir. Kırılma noktalarında en yüksek performans gösteren aktif karbonların daha geniş spesifik yüzey alanına sahip olduğu ve adsorpsiyon mekanizmasının, karbon yüzeyi ile kimyasal bir etkileşime dayalı olarak H<sub>2</sub>S uzaklaştırma mekanizmasından farklı olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca

aktif karbonun termal desorpsiyon ile rejenerasyonu, adsorpsiyon kapasitesini başlangıç kapasitesinin yaklaşık% 70'ine kadar düşürmüştür.

Nam ve diğ. (2013), siloksanların adsorpsiyon özelliklerini değerlendirmek için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiş ve Freundlich ve Langmuir izotermelerindeki parametreleri analiz etmişlerdir. Hindistan cevizi esaslı aktif karbon, kömür esaslı aktif karbon, emdirilmiş aktif karbon, silika jel ve aktif alümina adsorbanlarının performansı L2, D4 ve D5 siloksan bileşiklerinin gideriminde test edilmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminin uygulanması sonucunda hindistan cevizi esaslı AC ve emdirilmiş AC'nin L2 üzerinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağladığını gösterilmiştir. Kömür esaslı AC ve silika jel ise D4 ve D5 için daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sağlamıştır. Adsorpsiyon testlerinde L2, D4 ve D5 bileşiklerinin toplam adsorpsiyonunda, kömür esaslı AC, hindistan cevizi esaslı AC ve silika jel için sırasıyla 307, 242 ve 202 mg/g yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri gösterilmiştir. Karbon olmayan adsorbanlardan silika jel ve alüminanın L2 adsorpsiyonu için yetersiz, ancak D4 ve D5 adsorpsiyonuna uygunluğu iyi gelişmiş mezo veya makro gözeneklere sahip oluşu ile açıklanmıştır. Siloksanların adsorpsiyon özelliklerinin büyük ölçüde her bir siloksanın moleküler boyutuna ve adsorbanların gözenek dağılımına bağlı olduğu belirtilmiştir.

Yu ve diğ. (2013), simüle edilmiş düzenli depolama gazındaki D4 için çeşitli aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini araştırmışlar ve siloksanların adsorpsiyon ile gideriminde AC'lerin temel yapısal özellikleri incelenmiştir. Aktif karbonların D4 adsorpsiyon kapasiteleri 21,94 mg/g ile 224,63 mg/g arasında olduğu bulunmuştur. D4 adsorpsiyon kapasitesi ile BET yüzey alanı ve bu AC'lerin mikrogözenek hacmi arasında pozitif korelasyon gözlenmiştir. Ayrıca AC'lerin azot ile adsorpsiyon izotermeleri analiz edilerek, AC'lerde süper mikrogözeneklerin ve küçük mezogözeneklerin (1,7 – 3,0 nm çapında gözenekler) siloksan adsorpsiyonu için en uygun gözenekler olduğu sonucuna varılmıştır.

Cabrera-Codony ve diğ. (2014), 12 ticari aktif karbon, farklı taşıyıcı gazlar ve D4 konsantrasyonları kullanılarak dinamik adsorpsiyon deneylerinde D4 giderimi için testler gerçekleştirmiştir. AC'lerin karakterizasyonunun çeşitli fiziksel ve kimyasal teknikleri içerdiği ve D4 adsorpsiyon kapasitelerinin AC'lerin dokusal gelişimi ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğu ortaya konmuştur. Sonuçlar, D4 için optimum

adsorbanın, taşıyıcı gaz olarak kuru N<sub>2</sub> ile 1000 ppm<sub>v</sub> D4 kullanarak 1732 ± 93 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sağlayan odun bazlı kimyasal olarak aktifleştirilmiş bir karbon olduğunu göstermiştir (Tüm AC'lerde adsorpsiyon kapasitesi 234-1732 mg D4/g AC arasında). D4 konsantrasyonu biyogazda bulunan tipik değerlere düşürüldüğünde, adsorpsiyon kapasitesi yarıya düşürmektedir. Büyük biyogaz bileşiklerinin (yani CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub>) ve nem varlığı D4 adsorpsiyon kapasitesini daha da azaltmıştır. D4'ün tüm AC'lerin yüzeyi üzerinde polimerizasyonunun, uzun süreli temas sürelerinden sonra ilgili olduğu bulunmuştur. AC'nin termal rejenerasyonunu olumsuz yönde etkileyebilecek bu olgunun boyutu, karbon yüzeylerinde fenolik ve karboksilik grupların varlığı ile makul derecede iyi korelasyon göstermiştir. Bu çalışmanın devamında Cabrera-Codony ve diğ. (2015) 12 ticari AC arasından seçmiş oldukları en etkili AC'ler ile oksidasyon proseslerinden hem O<sub>3</sub> hem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak AC rejenerasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. O<sub>3</sub> ile işleminden sonra, aktif karbon orijinal adsorpsiyon kapasitesinin %40'ına kadar geri kazanılırken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon ile elde edilen rejenerasyon verimi %45'e kadar ulaşmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonunu arttırmak için, aktif karbona demir ilave edilmiş ve rejenerasyon verimi % 92'ye kadar artmıştır.

Sigot ve diğ. (2014), farklı yapıdaki üç adsorban ile (aktif karbon, zeolit (Z) ve silika jel (SG)) ile biyogazdan D4 giderimi için deneyler gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon testleri sonucunda 259 mg D4 /g SG adsorpsiyon kapasitesi ile en verimli silika jelin olduğu (53 mg D4/g AC, 139 mg D4/g Z ) ve adsorban yatak yüksekliğinin bu adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok etkin olmadığı gösterilmiştir. Gaz içerisinde nemin varlığında (%70 bağıl nem), rekabete dayalı etkiler ve suyun adsorpsiyonu nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde %90 oranında azalma gözlemlenmiştir.

Gong ve diğ. (2015), AC'nin siloksan adsorpsiyon kapasitesini etkileyen temel özellikleri bulmak için, AC dokusal yapı ve yüzey kimyasının siloksan adsorpsiyonuna etkilerini incelemişlerdir. Antrasit aktif karbondan, farklı yüzey özelliklerine sahip modifiye edilmiş AC elde etmek için sırasıyla su, amonyak, hidroklorik asit ve ısı ile işleme tabi tutulmuştur. Orijinal ve modifiye edilmiş AC'nin D4 için adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Sonuçlar, modifiye edilmiş AC'nin çoğunun, orijinal AC'den daha yüksek bir D4 adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. AC D4 adsorpsiyon kapasitesi minimum 43,5 mg/g iken maksimum 334 mg/g olarak

bulunmuştur. Çalışmanın sonuçları, AC yüzeyindeki dar mezo-gözeneklerin deponi gazından siloksan adsorpsiyonu için daha fazla tercih edilebilirliği sonucunu göstermektedir. AC'nin genellikle hidrofobikliğiyle ilişkili olan alkali karakterinin siloksan adsorpsiyonu için uygun olduğu bulunmuştur. AC yüzeyindeki asidik gruplar arasında karboksilik grupların siloksan adsorpsiyonu üzerinde ciddi olumsuz etkileri olduğu bulunurken, fenolik grupların siloksan adsorpsiyonu için elverişli olduğu gözlemlenmiştir.

Jafari ve diğ. (2015), biyogazdaki siloksan konsantrasyonları bakımından en çok gözlemlenen türlerden olan D4'ün uzaklaştırılmasına odaklı organik polimer adsorban malzeme sentezlemiştir. Sentezlenen malzemenin kopolimer bileşimi optimum adsorpsiyon performansı için modifiye edilmiştir. Dinamik adsorpsiyon testleri sonucunda, ticari aktif karbon ile D4 adsorpsiyon kapasitesi 547 mg/g bulunurken, geliştirilen organik polimerle 1940 mg/g ve bu polimerin modifikasyonu ile de 2360 mg/g olarak bulunmuştur.

Kajolinna ve diğ. (2015), çalışmalarında siloksan giderimi için silika jel, aktif karbon ve moleküler elekler kullanılarak adsorpsiyon testleri sunmuşlardır. Deneyler bir azot gazı matrisinde yapılmış olup gaz akımına siloksan bileşikleri (D5, D6), limonen ve tolüen eklenmiştir. Aktif karbon ve moleküler eleklerin en yüksek siloksan giderim verimliliğine sahip olduğu belirtilmiştir. Silika jelin de iyi bir giderim performansı sergilediği ve diğer adsorbanlara göre siloksan gideriminde daha seçici davranış gösterdiği belirtilmiştir. D5 ve D6 için silika jel adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 91 mg/g ve 20 mg/g iken aktif karbonda 106 mg/g ve 18 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Jafari ve diğ. (2016), mezogözenekli silikadan modifiye edilmiş yeni bir katı adsorban ile D4'ün giderimini amaçlamışlardır. Laboratuvarında yapılan adsorpsiyon testlerinde en iyi D4 adsorpsiyon kapasitesi 80°C'de sentezlenen mezo gözenekli silika (Si-Syn80) ile 683 mg/g olarak bulunmuştur. Ticari silika jel ile yapılan çalışmada bu D4 kapasitesi 642 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ancak geri kazanılabilirlik durumu incelendiğinde ise 120°C'de hazırlanan silis (Si-Syn120) ticari silika jele kıyasla daha verimli bir sonuç vermiştir. Ayrıca içerisinde nemin giderimi de sağlandığında gaz akışı altında D4 adsorpsiyon kapasitesinde silika jele (% 15) kıyasla Si-Syn120'de (% 11) daha az bir düşüş gözlemlenmiştir.

Jiang ve diğ. (2016) çalışmalarında, adsorbanlardaki mezo gözenekliliğin, D4 (10 Å) gibi nispeten büyük siloksanların adsorpsiyonu için tercih edilmesinden dolayı siloksan adsorpsiyonu için mezogözenekli yeni zeolit türü materyallerin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Geniş BET yüzey alanı, dış yüzey alanı, mezo gözenek hacmi ve toplam gözenek hacmi özelliklerine sahip Si: Al = 5 ve 10 °C/dak kalsinasyon ısıtma oranı ile sentezlenen mezo-gözenekli alüminosilikat için en iyi adsorpsiyon performansı oda sıcaklığında ve 1,79 mg/sa D4 besleme hızında 105 mgD4/g olarak tespit edilmiştir.

Sigot ve diğ. (2016) tarafından, hidrojen sülfürü (H<sub>2</sub>S) ve D4 giderimi için adsorpsiyon performansını değerlendirmek üzere sentetik gaz örnekleri üzerinde laboratuvar ölçekli dinamik adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban olarak aktif karbon, silika jel (SG) ve zeolit (Z) kullanılmıştır. Z'nin H<sub>2</sub>S giderimi için en iyi adsorban (75 mg H<sub>2</sub>S /g Z ) olduğunu kanıtlanırken D4'ün gideriminde ise SG (184 mg D4/g SG ) en verimli adsorban olarak belirtilmiştir. Sonuçlar adsorbanların yapısal özellikleri ile açıklanamamıştır, ancak kısmen adsorbat ve adsorban arasındaki kimyasal etkileşimlerle açıklanabilmiştir.

Jung ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, adsorpsiyon / rejenerasyon döngülerine tabi tutulan yeni geliştirilmiş poliakrilik asit (PAA) esaslı polimer adsorbanı biyogazdan siloksan gideriminde incelenmiştir. Oda sıcaklığında, yenilenebilir polimer adsorbanın D5 adsorpsiyon kapasitesi silika jelin (31,2 mg/g) yaklaşık %70'ine denk gelen 21,55 mg/g adsorban olarak tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer adsorbanlardan aktif karbon ve zeolit için ise D5 adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 15,9 mg/g ve 18,96 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Vagenknechtova ve diğ. (2017), AAT çamurundan elde edilen biyogazda çeşitli aktif karbonlar kullanılarak siloksan (D4 ve D5) giderimi için adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiş ve 1 kg siloksana göre adsorban maliyeti hesaplamıştır. Çalışmalarda D5'e göre daha az tutulan daha küçük olan D4 molekülünün diğer kirleticiler tarafından daha kolay bir şekilde engellendiği izlenmiştir. D5'in ise D4'e göre daha büyük ve ağır bir moleküle sahip olması ile adsorpsiyon materyalinin gözenekli yapısında daha iyi tutulduğu ve diğer kirleticiler tarafından engellenmesinin D4 ile karşılaştırıldığında daha yavaş gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Cabrera-Codony ve diğ. (2018), uçucu organik bileşiklerin ve siloksanların farklı kaynaklı aktifleştirilmiş karbonlar ve bunların aktivasyon işlemlerine rekabetçi adsorpsiyonunu araştırmışlar. Seçmiş oldukları adsorban malzemelerle dinamik adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların gözenekli yapısının rekabetçi adsorpsiyonda VOC ve siloksan alımından sorumlu olduğu bulunmuştur. Küçük boyutlu mikrogözenekli dağılım gösteren karbonların, toluen ve limonenin adsorpsiyonu için, daha büyük hacimli D4 ve D5'in adsorpsiyonuna izin veren daha geniş mikrogözeneklerin ve mezogözeneklerin daha yüksek olduğu karbonlardan daha uygun olduğunu belirtilmiştir. Dinamik rekabetçi adsorpsiyon testleri, her bir karbon tipinin özelliklerine bağlı olarak her hedef bileşik için farklı denge alımları göstermiştir. Kimyasal olarak aktif karbonlar, büyük siloksanlar için daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi ve daha yüksek seçicilik sergilemiş ve sonuç olarak biyogazı iyileştirmek için en uygun adsorbanlar olarak verilmiştir. Adsorbanların performansı, karbon yüzeyinde siloksan hidroliz reaksiyonlarını neden olan ve özellikle fosforik asit ile aktive edilen karbonlarda  $\alpha$ - $\omega$  -silanediol oluşumuna yol açan nem mevcudiyetinde de araştırılmıştır. Fosforik asitle aktive edilen karbonlar, daha büyük gözenek hacimlerini ve genişliğini göstermiş, bu da siloksan D4 ve D5'in daha yüksek adsorpsiyonuna yol açmıştır. Bununla birlikte, L2, kırılma noktasından hemen sonra tamamen desorbe edilmiştir. Nemin varlığı, bazı aktif karbonların siloksan alımını arttırmış ve bu da arıtılmış yatak hacmini arttırmıştır. Daha büyük bir mezogözenek ve orta-yüksek paket yoğunluklarına sahip fosforik-aktif karbonların kullanımı, yüksek arıtılmış yatak hacmi sayısı bakımından siloksan gideriminin etkinliğini arttırmıştır.

Elwell ve diğ. (2018), uçucu metil siloksanların sabit adsorpsiyon yatakları kullanılarak deponi gazından ayrılmasında saflaştırma adımı uygun teknolojiyi ve ekonomik ilişkiyi göstermek amacıyla bir modelleme çalışması gerçekleştirmişlerdir. Değişken parametreler olarak adsorban türü (aktif karbon ve silika jel), yatak yüksekliği (3,05–9,15 m), giriş siloksan konsantrasyonu (5-15 mg/m<sup>3</sup>), nem içeriği (%0-100 bağıl nem) ve enerji dönüşüm ekipmanlarındaki siloksan tolerans limiti (0,094-9,4 mg/m<sup>3</sup>) incelenmiştir. Bağıl nemin siloksan adsorpsiyonu üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle, saflaştırmadan önce deponi gazının izin verilen maksimum nem içeriğinin %50 olması ve nem giderme proseslerinin gerekliliği açıklanmıştır. Aktif karbon, siloksan adsorpsiyonu için silika jel ile karşılaştırıldığında daha iyi

performans göstermiştir. Silika jel daha iyi bir rejenerasyon kabiliyetine sahip olmasına rağmen, artan maliyetinin ve azalan kapasitesinden dolayı tercih edilebilir gösterilmemiştir. Kırılma noktası, çıkış siloksan konsantrasyonunun belirtilen uygulama sınırına eşit olması için geçen süre olarak tanımlanır.

Bak ve diğ. (2019) çok aşamalı adsorpsiyon deneyleri ile biyogaz içerisinde bulunan H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> ve siloksanlar (D4 ve D5) gibi kirleticileri aynı anda ve daha etkili bir şekilde metan ve karbondioksitten uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Demir oksit, aktif karbon, silika jel ve zeolit gibi adsorbanları kullandıkları dinamik adsorpsiyon testlerinde simüle edilmiş biyogaz örneklerinde AC için D4 ve D5 adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 40 ve 92,6 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

Liu ve diğ. (2019) çalışmalarında mikrogözenekli silika jelin (SG) asetik anhidrit ile işlenmesi yoluyla oluşturulan bir adsorban olan asetillenmiş silika jel (Ac @ SG) ile biyogazdan uçucu metil siloksanların giderimini hedeflemişlerdir. Ac @ SG adsorbanı, mezo- / mikrogözenekli bir yapı ve hidrofobik yüzey sergilemiş olup L2 ve D4 gideriminde silika jelden daha etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir. Ac @ SG'nin adsorpsiyon kapasitelerinin düşük sıcaklıklarda 304 mg L2/ g ve 916 mg D4/ g değerlerine ulaştığı deneylerde nemin adsorpsiyona önemli bir etkisinin bulunmadığı gözlemlenmiştir.

Papurello ve diğ. (2019) tarafından adsorpsiyon deneylerinde siloksan bileşiği olarak D4'ün seçilmiş olup ticari aktif karbon ve atık malzemelerden elde edilen karbon test edilmiştir. Sonuçlar, geri dönüştürülebilir malzemenin bir enerji üretim tesisinde kullanılabileceğini ve kömürün giderim performansını arttırmak için aktifleştirilmesi gerektiğini göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin, temel bileşimden ziyade spesifik yüzey alanının ve gözenekli hacmin bir fonksiyonu olduğu vurgulandığı çalışmada en yaygın adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek ve sorbentleri karşılaştırmak için en uygun izotermi bulmak için kullanılmıştır. Langmuir izotermi ile birleştirilmiş Dubinin-Radushkevich izoterminin adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için en iyi olduğu raporlanmıştır.

Tran ve diğ. (2019) ticari aktif karbonlar ile hem kuru hem de nemli koşullarda D4'ün dinamik adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Deneylerde taşıyıcı gaz olarak N<sub>2</sub>, 1000 ppm<sub>v</sub> D4 ve %70'e kadar bağıl nem kullanılmıştır. Kuru ortam koşullarında



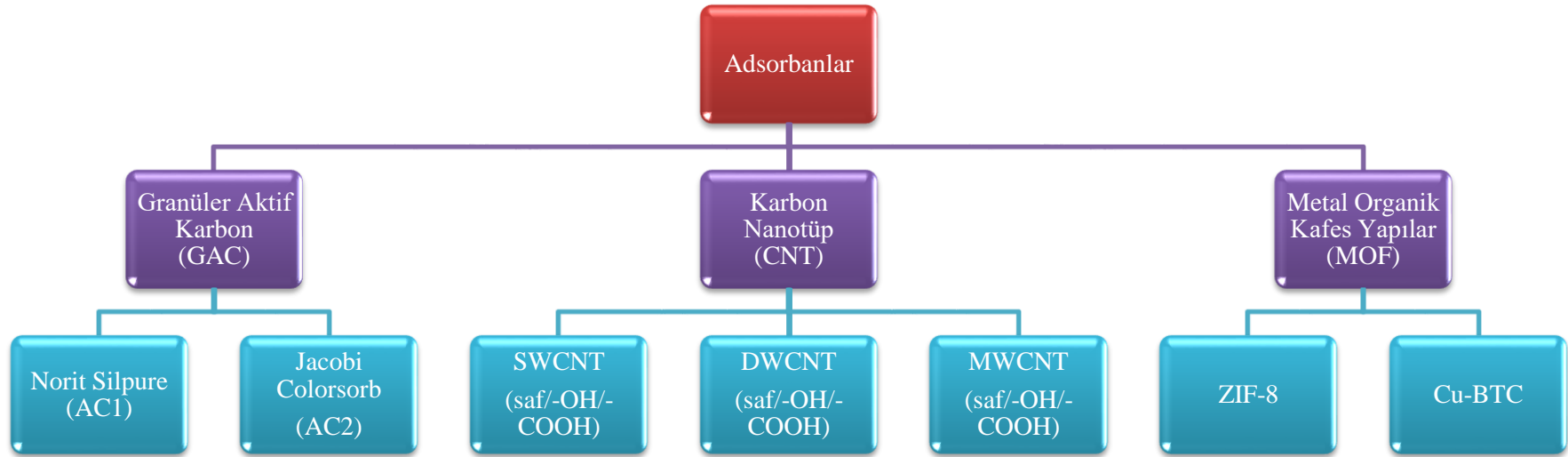
adsorpsiyon kapasitesi ile yapısal özellikler arasında bir ilişki kurulamamıştır. Nemli koşullarda ise, suyu hızla adsorbe eden hidrofilik alanların varlığı, AC'lerin D4'ü adsorbe etme kabiliyetini oldukça azalttığını göstermiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde 207C, STIX ve AP4 ticari karbonları için tespit edilen D4 adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 155 mg/g, 161 mg/g ve 269 mg/g açıklanmıştır.

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Yürütülen proje kapsamında yapılan deneysel saha çalışmaları, Denizli Atıksu Arıtma Tesisi biyogaz ünitesinden alınan ham gaz örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. Siloksanların analizleri PAÜ Çevre Mühendisliği İçme Suyu Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Kullanılan adsorbanların BET spesifik yüzey alanı analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda, FTIR SEM ve XRD analizleri ise PAÜ İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM)'nde hizmet alımı şeklinde tamamlanmıştır. Sahada gerçek biyogaz örnekleri ile çalışılarak biyogazda siloksanların konsantrasyonu belirlenmiş, yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile de farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ortaya çıkarılmıştır. Bununla birlikte adsorbanların yapısal özellikleri incelenerek bu özelliklerin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri araştırılmıştır.

### 4.1 Materyal

Çalışma kapsamında incelenecek olan UMS bileşiklerinin sıvı faz kalibrasyon standartları NeoChema'dan alınmıştır. Çalışmada araştırılan bu UMS bileşikleri (L3-L5 ve D3-D6) özellikleri Tablo 2.3'de gösterilmektedir. Adsorpsiyon deneylerinde Norit Silpure (AC1) ve Jacobi Colorsorb (AC2) ticari granüler aktif karbon (GAC), Sigma-Aldrich marka ZIF-8 (Basolite® Z1200) ve Cu-BTC (Basolite® C300) MOF bileşikleri ve Timesnano ve Nanografi firmalarından temin edilen CNT bileşikleri adsorban olarak kullanılmıştır (Şekil 4.1). Siloksanlar için bir adsorpsiyon solventi olan aseton, nem giderimi için kullanılan MgSO<sub>4</sub> anhidrit bileşiği ve gaz örnekleme için kullanılan Tedlar® torbaları Sigma-Aldrich firmasından sağlanmıştır. Örneklemede, siloksanların solvent adsorpsiyonu için özel imalat 25 mL hacimli gaz yıkama şişeleri (impingerler) ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere özel cam adsorpsiyon kolonları (9 mm dış çap) yaptırılmıştır. İstenen gaz debisiyle çalışabilmek için rotametre ve Alicat marka kütle akış ölçer (MFC) ile Vacuubrand marka vakum/basınç pompası kullanılmıştır.



Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan adsorbanlar

## 4.2 Deneysel Yöntem

### 4.2.1 Biyogaz ve Siloksan Örneklemesi

Biyogaz örnekleme günlük ortalama atıksu debisi 92.000 m<sup>3</sup>/gün olan Denizli Merkez AAT anaerobik çamur çürütücü çıkışından alınarak sahada gerçekleştirilmiştir. Tesiste çürüme sürecinde oluşan biyogazda, önce H<sub>2</sub>S giderimi için gaz desülfirizasyon ünitesinden geçirilmekte bunu takiben aktif karbon kolonlarından geçirilen saflaştırılmış biyogaz elektrik üretimi için kullanılmaktadır. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S ölçümleri, AAT'deki çevrimiçi cihazlarla sürekli olarak gerçekleştirilmektedir.

Biyogaz akımı içerisinde bulunan UMS bileşiklerinin çeşitliliğinin ortaya çıkarılması ve konsantrasyonlarının belirlenmesi için hem yerinde saha örneklemeleri yapılmış hem de Tedlar torbalarına alınan gaz örnekleri laboratuvara götürülerek laboratuvarında örneklemeler gerçekleştirilmiştir.

İmpinger ile aseton fazında alıkonan siloksan bileşiklerinin örnekleme yöntemi Air Toxic Ltd. tarafından önerilen metoda göre (Şekil 4.2) gerçekleştirilmiştir (Saeed ve diğ. 2002). Biyogaz ünitesinden gelen ham gazın örnekleme için düzenek Şekil 4.3'de sunulmuştur. Biyogazda su içeriği kütlece %50-70 seviyelerindedir. Nem içeriği adsorpsiyon prosesini etkileyebileceği gibi düzenek üzerinde bulunan kütle akış ölçer ekipmanlarında ve pompa aksamında hasara da neden olabilmektedir (Zhang, 2009). Sahada AAT biyogaz ünitesinden temin edilen biyogaz, önce boş buz banyosu içerisinde bulunan gaz yıkama şişesinden daha sonra da MgSO<sub>4</sub> anhidrit (60g) kolonundan geçirilerek içerisindeki nemin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yapılan ön arıtma sonrası nemden arındırılan gaz akımı (110mL/dk) buz banyosu içinde solvent dolu (15 mL) impinger şişelerine 180 dak boyunca transfer edilerek siloksan bileşiklerinin solvent içerisinde absorplanması sağlanmıştır (Şekil 4.4).

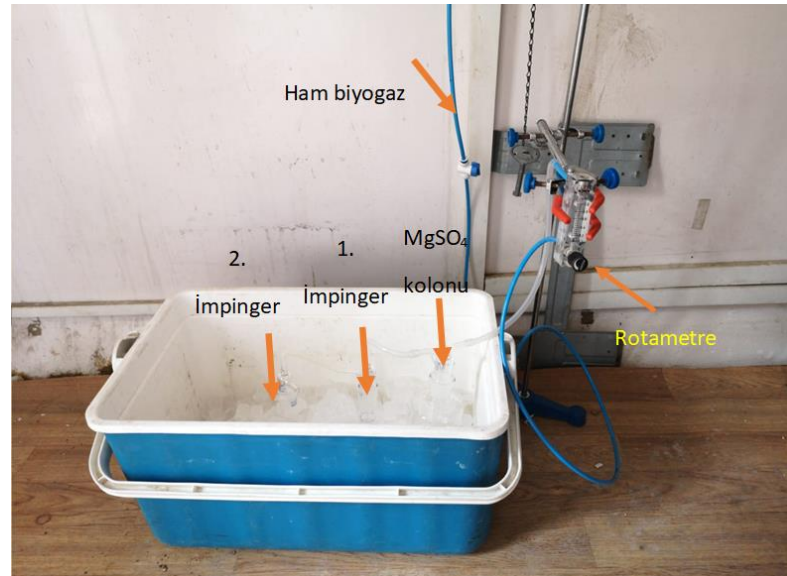
Saha örnekleme sırasında impingerlere gaz geçişi sağlanırken eş zamanlı olarak 25 L hacimli Tedlar torbalarına (maksimum %80 doluluk) biyogaz (1L/dk) 20 dak boyunca örnekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Tedlar torbasında bulunan biyogaz

örnekleri, laboratuvara getirilerek burada Air Toxic metoduna göre impinger şişelerine transfer edilerek siloksan bileşiklerinin solvent (aseton) içerisinde absorplanması sağlanmıştır (Şekil 4.5). Aseton içine alınan siloksan bileşiklerinin analizi gaz kromatografisi (GC) enstrümanı kullanılarak analiz edilmiştir.

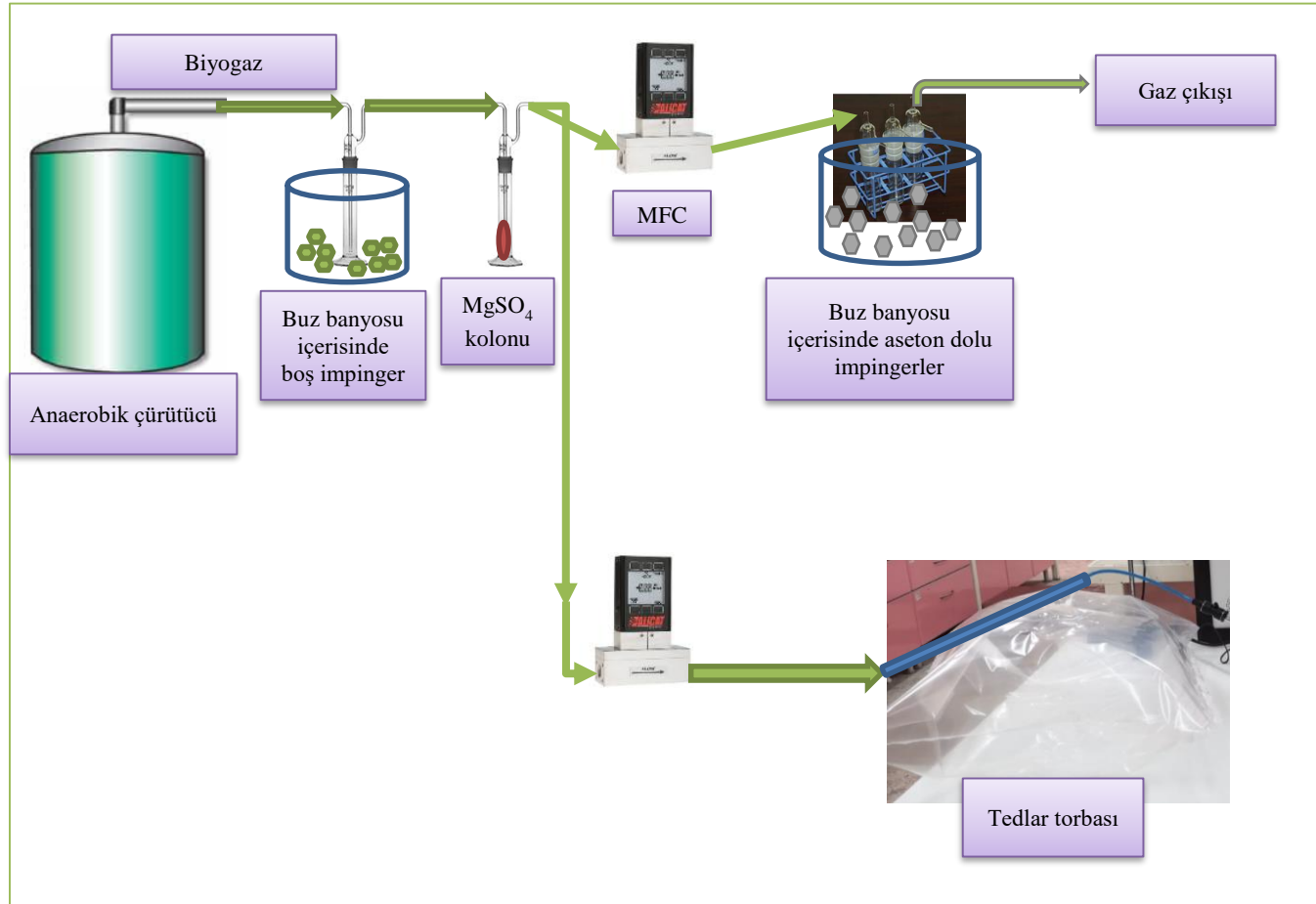
GC/FID analizi sonrası biyogazda bulunan siloksan bileşiklerinin hesaplaması bölüm 4.3.6’da sunulmuştur.



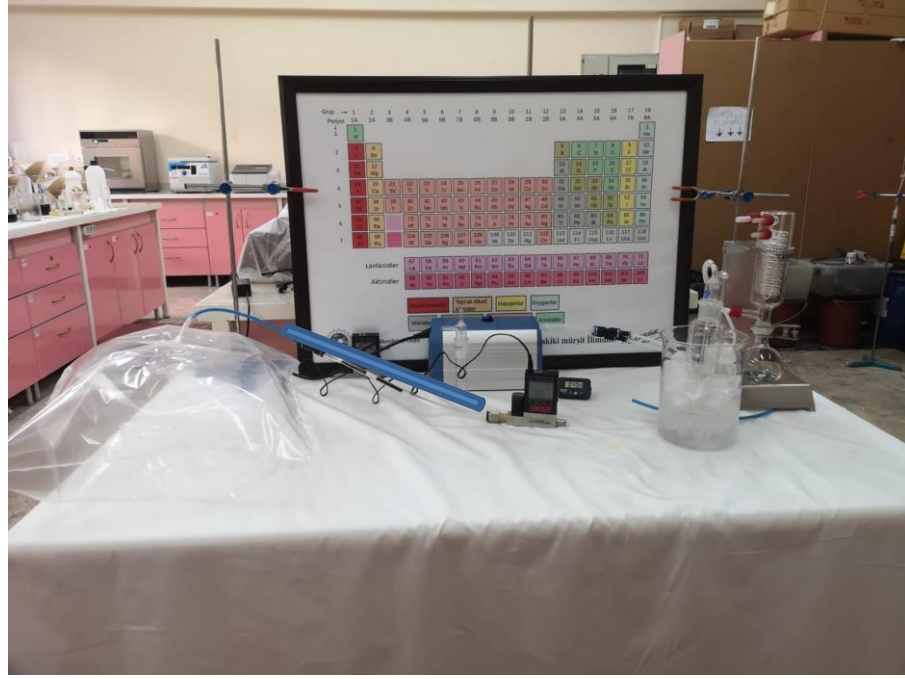
Şekil 4.2: İmpinger örnekleme düzeneği (Air Toxic metodu)



Şekil 4.3: Biyogaz ünitesinden siloksan örneklemesi



Şekil 4.4: Sahada siloksan örnekleme düzeneği



**Şekil 4.5:** Laboratuvarında tedlar torbasından siloksan örneklenme düzeneği

#### 4.2.2 Sahada Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce çalışmalarda kullanılan tüm adsorbanlar, üzerlerindeki mevcut nemin uzaklaştırılması için 1 gün boyunca 100°C'de etüvde kurutulmuştur. Kullanılana kadar muhafaza edilmiştir.

Sahada gerçekleştirilen örneklemelere ait diyagram Şekil 4.6'da ve örnekleme düzeneği ise Şekil 4.7'de sunulmuştur. Herhangi bir ön işleme tabi tutulmayan anaerobik çürütücülerden elde edilen biyogazda istenen akış hızı vakum pompası ile sağlanmış ve MFC yardımıyla debi sabitlenmiştir. Gaz içerisindeki nemi uzaklaştırmak için gaz önce buz banyosunda bulunan boş impinger içerisinde geçirilmiştir. Buna ilave olarak 60 g MgSO<sub>4</sub> anhidrit kimyasalı içeren kolondan da geçirilen gazın içerisindeki su buharının nispeten uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Daha sonra gaz akımı, adsorbanları içeren iki seri bağlı kolondan geçirilerek safsızlıkların adsorbanların üzerine adsorplanması sağlanmıştır.

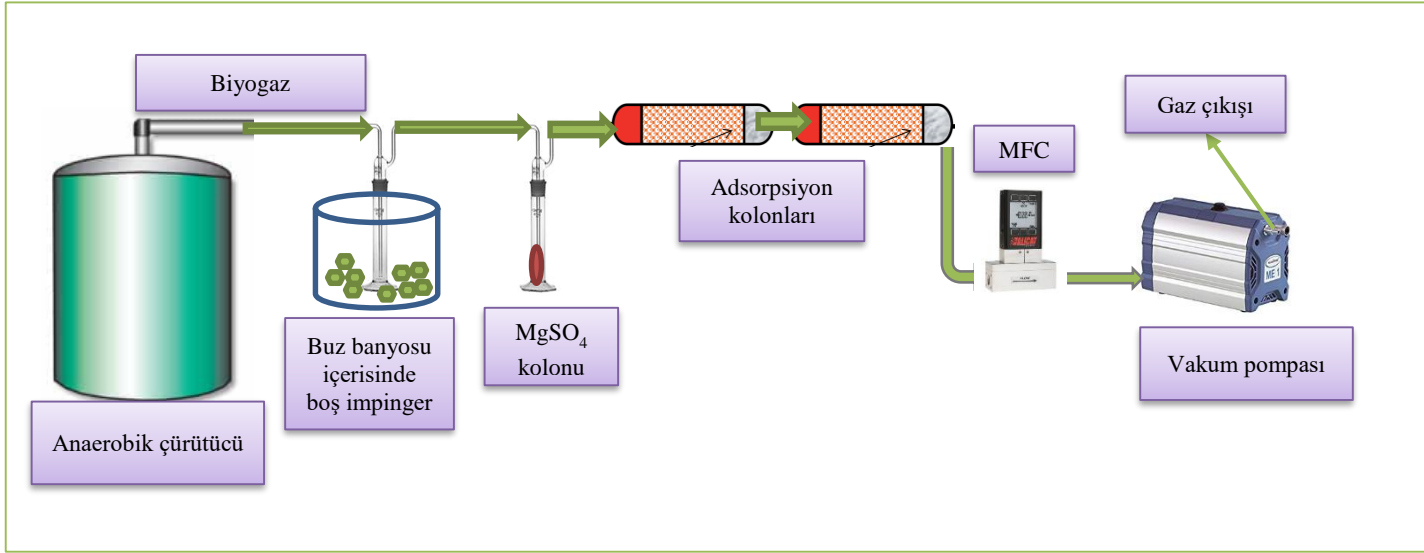
Sahada adsorpsiyon deneyleri öncesinde 24 saat süreli optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon adsorpsiyon için optimizasyon

çalışmalarında 100 mg ve 250 mg AC dozlarında ve 110 mL/dak, 500 mL/dak/ 1000 mL/dak/ 3000 mL/dak gaz debileri ile çalışılmıştır. gerçekleştirilmiş ve örnekleme debisi 1L/dak olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. MOF ve CNT adsorbanları için yapılan çalışmalarda 40 mg ve 75 mg MOF dozu ve 20 mg, 40 mg ve 100 mg CNT dozu ile 80 mL/dak, 110 mL/dak ve 150 mL/dak gaz debileri çalışılmıştır. AC, MOF ve CNT adsorbanları için optimum dozları sırasıyla 250 mg, 75 mg ve 40 mg olarak belirlenmiştir. AC, MOF ve CNT adsorbanları için optimum örnekleme debileri ise sırasıyla 1000L/dak, 150 mL/dak, 110 mL/dak olarak tespit edilmiştir. Deneylerde iki seri bağlı kolon kullanılmıştır. İlk kolonda belirlenen doza göre farklı adsorbanlar bulunurken için ikinci kolonda 250 mg AC kullanılmıştır. Deney sonunda laboratuvara getirilen adsorpsiyon kolonlarında bulunan adsorbanlardan siloksanların ekstraksiyonları yapılmış ve ekstrakt GC/FID ile analiz edilmiştir.

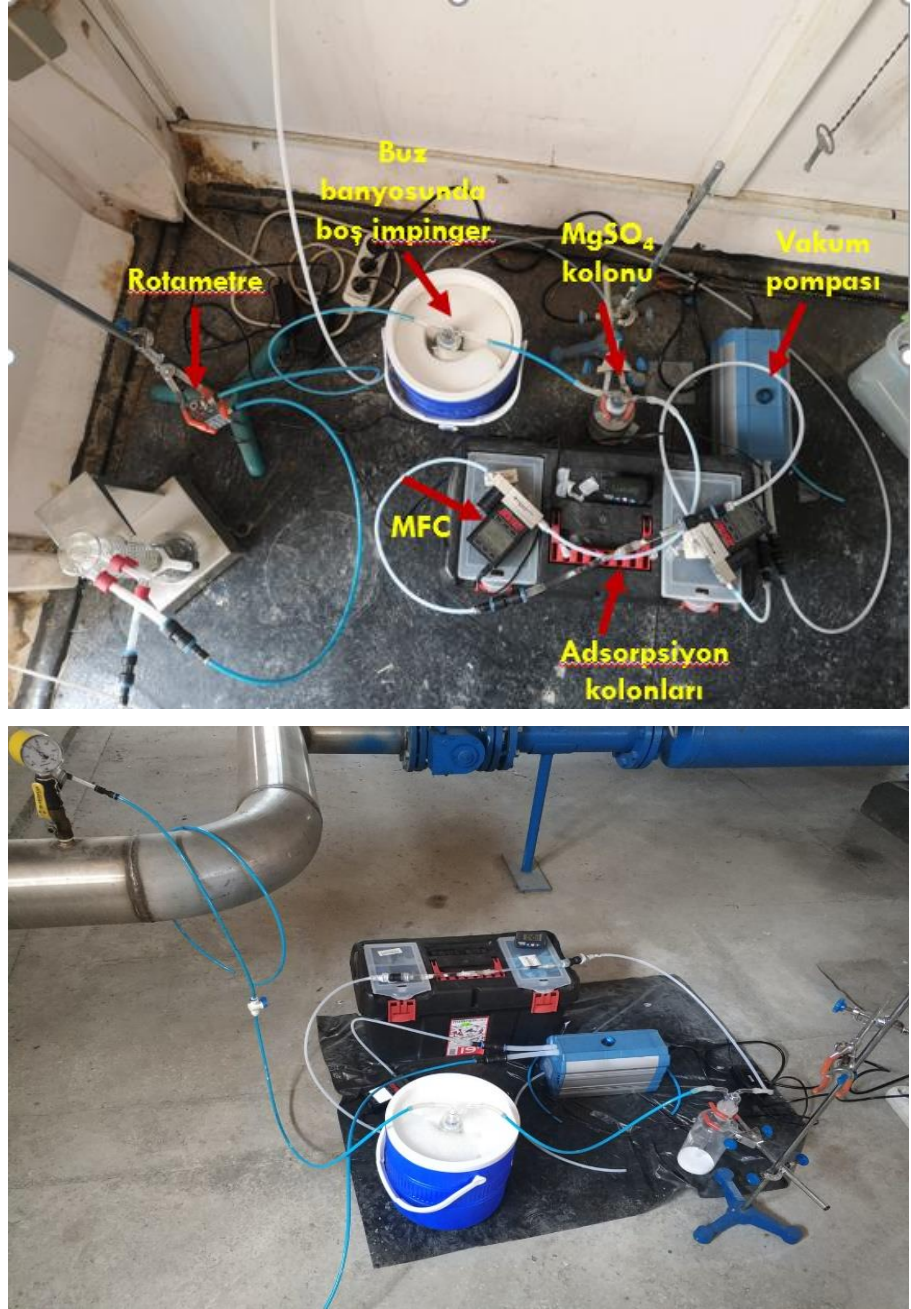
#### 4.2.3 Adsorbanlardan Siloksanların Ekstraksiyonu

Adsorpsiyon testlerinden sonra 100 mL cam vialler içerisine (250 mg AC adsorbanları için 25 mL, 75mg MOF ve 40mg CNT adsorbanları için 10 mL) aseton ilave edilerek kolon içerisindeki adsorbanlar solvent faza aktarılmıştır. Adsorbe edilmiş UMS bileşiklerini adsorbanlardan özütlemek için oda sıcaklığında 200 rpm hızda 12 saat boyunca çalkalayıcıda karıştırılmaya tabi tutulmuştur (Şekil 4.8). Aseton fazına alınan ekstrakt 0,45 µm çaplı filtreden süzülerek 2 mL cam viallere alınmış ve GC/FID kullanılarak analiz edilmiştir.





Şekil 4.6: Adsorpsiyon deney düzeneğine ait diyagram



Şekil 4.7: Sahada adsorpsiyon çalışmaları



Şekil 4.8: Adsorbanlardan siloksanların ekstraksiyonu

### 4.3 Analitik Yöntemler

#### 4.3.1 GC/FID Analiz Prosedürü

Siloksan bileşikleri, PAÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Agilent 7890N marka gaz kromatografi (GC) enstrümanı kullanılarak analiz edilmiştir. 2 mL cam viallerde aseton içine alınmış ekstraktlardan 5 µL örnek, cihaz ünitesinde bulunan bir oto sampler ünitesi kullanılarak split modda enjekte edilmiştir. Söz konusu bu bileşiklerin analizi bir ayırma kolunu (HP-5; 30 m; 0.32 mm; 0.25 µm) ve alev iyonlaşma detektörü (FID) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ekstrakte edilen bileşiklerin bir sonraki numune koyulmadan önce kolondan ayrıldığı garanti etmek için yüksek sıcaklık ve numune başına uzatılmış elüsyon süreleri uygulanmıştır. Kolonda taşıyıcı gaz olarak 1,5 mL/dak sabit akış debisinde yüksek saflıkta helyum kullanılmaktadır. Enjektör sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmıştır (Brothers Jr. ve diğ. 2016). GC sıcaklık programı için; fırın ilk sıcaklığı 50°C'de 1 dakika olarak çalıştırılıp ardından bu ilk sıcaklıktan itibaren dakikada 10°C artarak 300°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklık değerinde 2 dakika beklenmesi sağlanmıştır. Her bir numune için gerçekleştirilecek analiz süresi yaklaşık 20 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kolon sıcaklığı 250°C ve dedektör maksimum sıcaklığı 300°C olarak ayarlanmıştır.

Ölçüm yöntemine ait kalibrasyon eğrisi, NeoChema firmasından aseton içinde çözülmüş siloksan standartları ile GC/FID için hazırlanan analiz prosedürüne göre oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrileri 5 - 100 µg/mL konsantrasyon aralığında (1 – 10 – 25 – 50 – 100 µg/mL) 5 noktadan geçecek şekilde çizilmiştir. Kalibrasyon korelasyon değerleri tüm siloksan bileşikleri için % 99 olarak tespit edilmiştir.

#### 4.3.2 Adsorbanların Yüzey Karakterizasyonu

Adsorbanların yoğunluğu helyum piknometresi (Quantachrome Ultrapyc 1200e) ile hesaplanmıştır. Spesifik yüzey alanları ( $S_{BET}$ ), Brunauer – Emmett – Teller (BET) yöntemi kullanılarak Quantachrome Quadrosorb analiz cihazı ile analiz edilmiştir. Mezo gözenek hacimleri ( $V_{mezo}$ ), mikro gözenek hacimlerinin ( $V_{mikro}$ ) toplam gözenek hacimlerinden çıkarılması ile hesaplanmıştır.

#### 4.3.3 Fourier Dönüümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Adsorbanların kirlenmiş örneklerinde siloksan polimerlerinin tespiti için hem temiz hem de biyogaz akımı ile kirlenmiş adsorbanlar, ATR örnekleme modülü ile donatılmış bir FTIR spektrometresi (Thermo Nicolet iS50) ile incelenmiştir.

#### 4.3.4 Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hem temiz hem de biyogaz akımı ile kirlenmiş adsorbanların kimyasal bileşimi üzerindeki farklılıkların belirlenmesi amacıyla adsorbanların yüzey morfolojisi ve kompozisyon analizleri EDS üniteli Zeiss marka Supra 40 VP model taramalı elektron mikroskobu ile araştırılmıştır.

SEM görüntüleri alınmadan öne numunenin üzerine, sıçratma tekniği (sputter) kullanılarak ince iletken bir tabaka kaplanmıştır. İletken tabaka; %80 altın ve %20 oranında paladyum içermekle birlikte, kaplama işlemi numunelerin yapısına zarar vermeden görüntü netliğinin artırılması adına yapılan bir işlem olarak tanımlanabilir.

İletkenliği arttırılan malzemenin görüntüleme işlemleri,  $10^{-6}$  torr vakum altında ve 20 kV hızlandırma gerilimi ile gerçekleştirilmiştir. Her malzeme için büyütme oranları x500, x750 ve x1500 olarak belirlenmiştir.

#### 4.3.5 X Işını Difraksiyon (XRD) Yöntemi

Adsorbanların karakteristik özelliklerini anlamının en iyi yollarından birisi de X-ışını kırınım desenlerinin incelenmesidir. Bu desenlerden yararlanılarak, malzemenin kristal yapısı, örgü parametreleri, Miller indisleri hakkında bilgi edinilebilir (Uzunoğlu ve Akyüz 2014). Ayrıca örnekteki farklı süper iletken fazları ve safsızlık fazlarını saptamak için X-ışını toz kırınım desenini elde etmek gerekmektedir.

XRD analizleri, GNR APD 200 PRO marka X-ışını difraktometresi ve  $\text{CuK}\alpha$  X-ışınlarından yararlanılarak yapılmıştır. Kullanılan X-ışınının dalga boyu  $1,54059 \text{ \AA}$  dur. Numuneler için tarama  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  aralığında ve her açı değeri için 3 saniye integrasyon zamanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 4.3.6 Biyogazda Siloksan Konsantrasyonu Hesabı

GC/FID analizi sonrasında aseton içerisinde tespit edilen siloksan konsantrasyonlarının biyogaz akımı içerisinde bulunan konsantrasyonun belirlenmesi (4.1) eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\text{Biyogazdaki siloksan kons.} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{aseton içerisindeki siloksan kons.} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{impinger sıvı hacmi (mL)}}{\text{örneklene gaz hacmi (L)}} \quad (4.1)$$

#### 4.3.7 Adsorpsiyon Kapasitesi Hesabı

Her adsorpsiyon deneyinde adsorpsiyon kolonu, kirletici çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna (yani, yatak tükenmesi) ulaşıncaya kadar kullanılmıştır. Böylece,  $C_0$ 'ın kirletici giriş konsantrasyonu ( $\text{ppm}_v$ ) olduğu ve  $C_{(t)}$  belirli bir zamanda kirletici çıkış konsantrasyonu ( $\text{ppm}_v$ ) olduğu  $C_t/C_0$  zamana karşı değişiminin

çizilmesiyle kırılma eğrileri elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ( $x/M$ , mg adsorbat / g adsorban) (4.2) eşitliğine göre belirlenmiştir:

$$\frac{X}{M} = \frac{Q M_w}{w V_M} \left( C_o t_s \int_0^{t_s} C_t dt \right) \quad (4.2)$$

Burada,  $Q$  giriş akışı ( $m^3/s$ ),  $w$  adsorban ağırlığı (g),  $M_w$  kirletici moleküler ağırlığı (g/mol),  $V_m$  ideal gaz molar hacmi (L/mol) ve  $t_s$  yatak tükenme süresi olarak belirtilmiştir.

Adsorpsiyonda adsorbanlar için kırılma zaman eğrileri  $C/C_o$  değerinin 0,1 değeri (kırılma noktası) için belirlenmiş olup bu zaman için adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Öte yandan adsorbanların tükenme zamanı  $C/C_o$  değerinin 0,9 olduğu zaman olarak belirlenmiş ve bu zamana göre de adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

#### 4.3.8 Arıtılmış Yatak Hacmi (BV)

Adsorbana beslenen yatak hacmi (BV), adsorbanların paketleme yoğunlukları arasındaki farkı da göz önünde bulundurularak uygulamada sıklıkla kullanılan bir verim parametresidir.

GAC, MOF ve CNT yüzeylerinin verimliliği adsorban yatakta siloksan giderimi ile test edilmiş, bunun için kırılma (breakthrough) eğrileri normalize edilmiş geçen süreye karşı (bağıl) siloksan konsantrasyonu ( $C/C_o$ ) ve/veya BV olarak çizilerek değerlendirilmiştir. Adsorban yatak için arıtmanın performansı  $C/C_o$  değerinin 0,1'in altında kaldığı arıtma süresinde birim yatak hacmi başına arıtılan gaz miktarı (BV) ile değerlendirilmektedir. Boyutsuz parametre olan BV, (4.3) eşitliğine göre, adsorbana beslenen gaz hacminin ( $V_w$ ), adsorban yatak hacmine ( $V_F$ ) bölünmesiyle hesaplanır.

$$BV = \frac{V_w}{V_F} = \frac{Q \cdot t}{V_F} \quad (4.3)$$

## 5. BULGULAR

### 5.1 Atıksu Arıtma Tesisi Siloksan Konsantrasyonları

Çalışmalar Denizli Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nde gerçekleştirilmiştir. Çürütücü biyogazının ana bileşeni olan CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> bileşiklerinin ortalama konsantrasyonları sırasıyla %64 ± 1,67 ve %32 ± 1,83 olarak belirlenmiştir. Ayrıca biyogaz içerisinde bulunan ve istenmeyen bileşenlerden biri olan H<sub>2</sub>S konsantrasyonu ise 2670 ± 167 ppm<sub>v</sub> olarak ölçülmüştür (Tablo 5.1).

**Tablo5.1:** AAT biyogazında ölçülen bileşiklerin konsantrasyonları

Bileşikler	Konsantrasyon değerleri
CH <sub>4</sub> (%)	64 ± 1,67
CO <sub>2</sub> (%)	32 ± 1,83
H <sub>2</sub> S (ppm <sub>v</sub> )	2670 ± 167

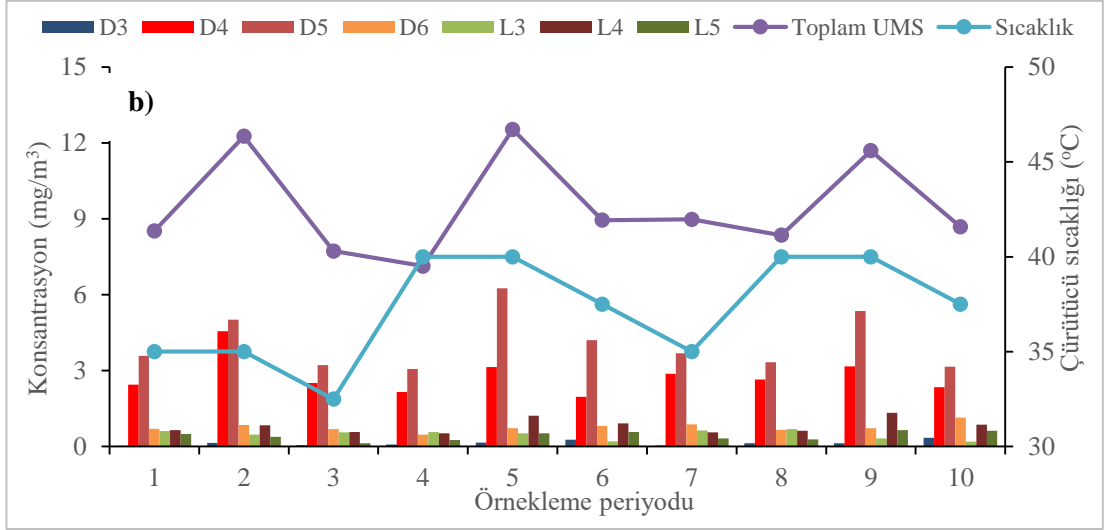
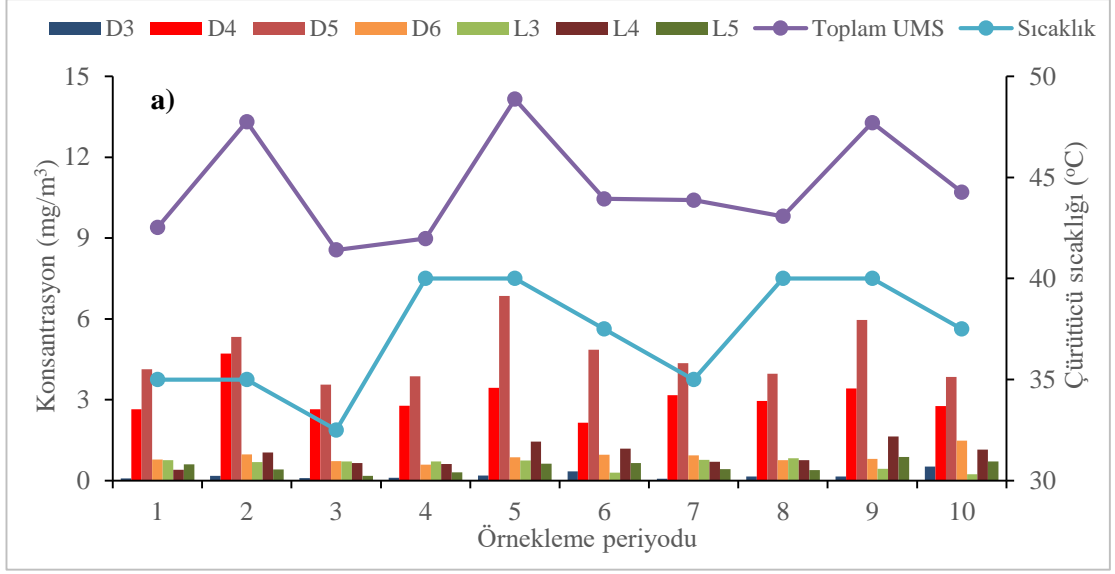
AAT'de üretilen biyogazın içerisinde bulunan UMS bileşiklerinin tespit edilmesi için biyogazdan siloksan örnekleme iki ayrı şekilde gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntemde örnekleme sahada impinger şişelerinde bulunan solvenete gazın absorpsiyonu gerçekleştirilirken ikinci yöntemde ise ilk yöntem ile eş zamanlı Tedlar torbalarına gaz örnekleri toplanmıştır. Daha sonra toplanan gazın laboratuvarında tekrar impingerler içinde solvenete absorpsiyonu sağlanmıştır. Örnekleme 2019 bahar döneminde üç aylık periyotta haftada bir (10 farklı örnekleme) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Farklı günlerde yapılan 10 deney sonucunda ilk yöntem kullanılarak sahada doğrudan impingerlere gaz absorpsiyonunda ortalama L3, L4 ve L5 konsantrasyonları sırasıyla 0,616 ± 0,201 mg/m<sup>3</sup>, 0,957 ± 0,377 mg/m<sup>3</sup> ve 0,517 ± 0,200 mg/m<sup>3</sup> iken D3, D4, D5 ve D6 konsantrasyonları ise sırasıyla 0,187 ± 0,135 mg/m<sup>3</sup>, 3,07 ± 0,66 mg/m<sup>3</sup>, 4,67 ± 1,02 mg/m<sup>3</sup> ve 0,889 ± 0,228 mg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. İkinci yöntemde Tedlar torbasına alınan gazın laboratuvarında solvenete absorpsiyonunun sağlanmasıyla ise ortalama L3, L4 ve L5 konsantrasyonları sırasıyla 0,478 ± 0,168 mg/m<sup>3</sup>, 0,809±

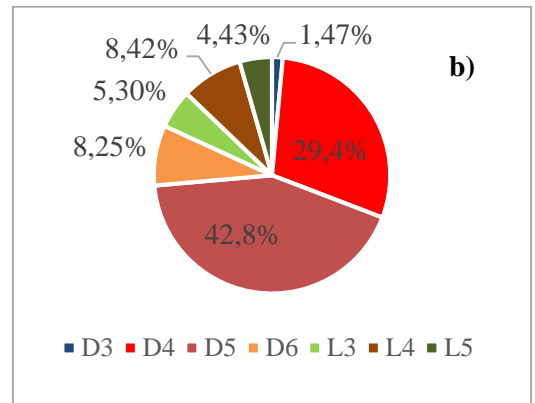
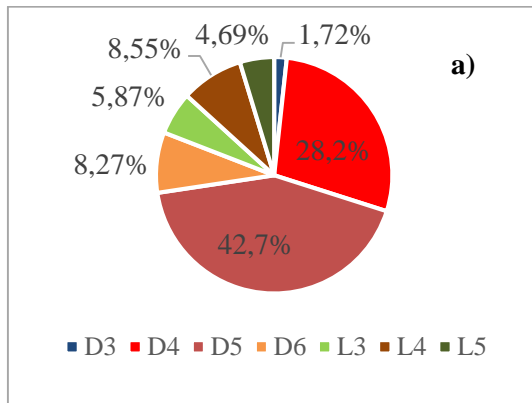
0,265 mg/m<sup>3</sup> ve 0,422 ± 0,166 mg/m<sup>3</sup> iken D3, D4, D5 ve D6 konsantrasyonları ise sırasıyla 0,138 ± 0,098 mg/m<sup>3</sup>, 2,78 ± 0,701 mg/m<sup>3</sup>, 4,09 ± 1,04 mg/m<sup>3</sup> ve 0,765 ± 0,167 mg/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Atıksu arıtma tesisi giriş sularında siloksan konsantrasyonlarında farklı günlerde alınan 10 örnekte dalgalanmalar gözlenmekle birlikte, bu 7 siloksan bileşiği arasında en baskın tür D5 (% 43) ve D4 (%29) halkalı UMS bileşikler olarak gözlenmiştir (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2). Tespit edilen siloksan konsantrasyon değerleri literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında (bkz. Tablo 2.3) UMS bileşikler için tespit edilen konsantrasyon değerlerinin yapılan diğer çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Sırasıyla UMS bileşiklerinin biyogaz içerisindeki yüzde dağılımı (impingere solvent absorpsiyonu ile) D5>D4>L4>D6>L3>L5>D3 şeklinde gözlemlenmiştir (Şekil 5.2).

İki örnekleme yönteminin karşılaştırılmasından elde edilen istatistiksel veriler Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Bu iki tekniğin performansı karşılaştırıldığında, her iki yöntemde de D4 ve D5 için Tedlar torbalarına örnekleme yüksek standart sapmalar gözlenmiştir. Tedlar torbası üzerine gaz toplanmasında L3, L4 ve L5 için sırasıyla %78, %85 ve %82 ve D3, D4, D5 ve D6 için sırasıyla %74, %91, %87 ve %86 ortalama verim elde edilmiştir. Her iki örnekleme için özet bulgular Tablo 5.3'te sunulmuştur.





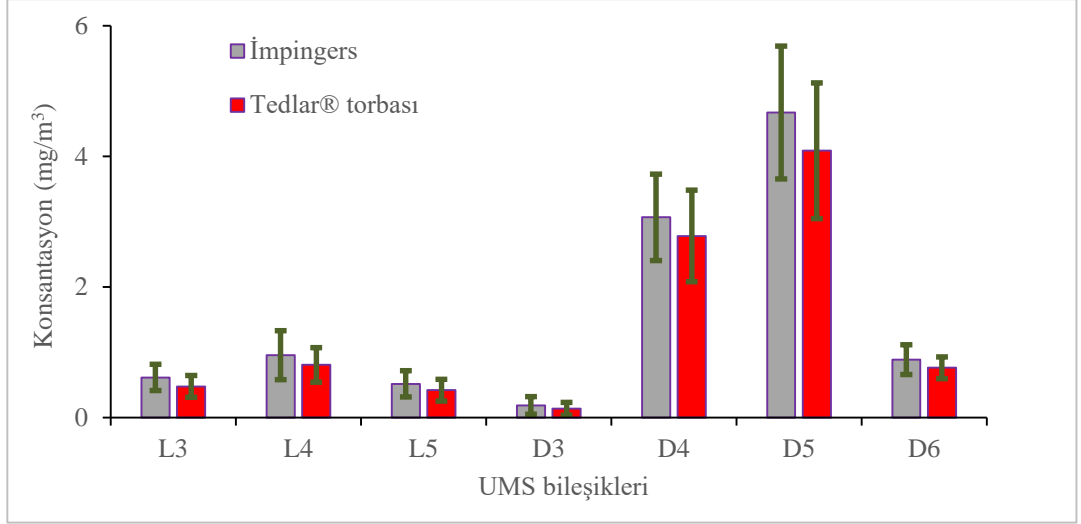
Şekil 5.1: AAT biyogaz akımında günlük siloksan konsantrasyon değişimi a) sahada impinger örnekleme b) Tedlar örnekleme



Şekil 5.2: Biyogazda tespit edilen siloksan bileşiklerinin yüzde dağılımı a) İmpinger örnekleme b) Tedlar örnekleme

**Tablo 5.2:** AAT biyogazında siloksan konsantrasyonları (mg/m<sup>3</sup>)

<b>Gerçek Gaz Akımından İmpingerlere Absorpsiyon</b>							
<b>Örnekleme</b>	<b>Siloksan Bileşikleri</b>						
<b>No.</b>	<b>D3</b>	<b>D4</b>	<b>D5</b>	<b>D6</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
1	0,076	2,64	4,13	0,778	0,758	0,400	0,606
2	0,173	4,71	5,33	0,976	0,683	1,04	0,408
3	0,094	2,64	3,56	0,726	0,707	0,646	0,179
4	0,109	2,78	3,87	0,596	0,707	0,617	0,306
5	0,185	3,44	6,85	0,869	0,741	1,44	0,622
6	0,346	2,15	4,85	0,964	0,293	1,19	0,655
7	0,062	3,17	4,36	0,941	0,768	0,695	0,419
8	0,155	2,96	3,97	0,752	0,828	0,758	0,392
9	0,147	3,42	5,96	0,802	0,438	1,64	0,876
10	0,523	2,76	3,84	1,48	0,238	1,15	0,706
<b>Minimum</b>	0,062	2,15	3,56	0,596	0,238	0,400	0,179
<b>Maksimum</b>	0,523	4,71	6,85	1,48	0,828	1,640	0,876
<b>Ortalama</b>	0,187	3,07	4,67	0,889	0,616	0,957	0,517
<b>Standart sapma</b>	0,135	0,660	1,02	0,228	0,201	0,377	0,200
<b>Tedlar Torbasından İmpingerlere Absorpsiyon</b>							
<b>Örnekleme</b>	<b>Siloksan Bileşikleri</b>						
<b>No.</b>	<b>D3</b>	<b>D4</b>	<b>D5</b>	<b>D6</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
1	0,034	2,45	3,58	0,693	0,612	0,651	0,495
2	0,148	4,56	5,01	0,852	0,466	0,842	0,381
3	0,051	2,51	3,22	0,684	0,562	0,567	0,132
4	0,076	2,16	3,07	0,472	0,567	0,526	0,258
5	0,155	3,14	6,25	0,728	0,523	1,21	0,523
6	0,274	1,96	4,21	0,819	0,202	0,912	0,567
7	0,037	2,88	3,68	0,873	0,634	0,562	0,315
8	0,124	2,65	3,33	0,656	0,689	0,625	0,278
9	0,132	3,17	5,36	0,724	0,324	1,33	0,654
10	0,347	2,34	3,16	1,15	0,196	0,869	0,621
<b>Minimum</b>	0,034	1,96	3,07	0,472	0,202	0,526	0,132
<b>Maksimum</b>	0,274	4,56	6,25	0,873	0,689	1,33	0,654
<b>Ortalama</b>	0,115	2,83	4,19	0,722	0,509	0,803	0,400
<b>Standart sapma</b>	0,072	0,722	1,05	0,115	0,147	0,279	0,160



Şekil 5.3: Farklı siloksan örneklemede biyogazda ortalama UMS konsantrasyonları

Tablo 5.3: Farklı siloksan örnekleme yönteminde UMS konsantrasyonlarının karşılaştırılması

UMS türü	Tedlardan İmpingerlere (mg/m <sup>3</sup> )	Gerçek gaz akımından İmpingerlere (mg/m <sup>3</sup> )
L3	0,478 ± 0,168	0,616 ± 0,201
L4	0,809 ± 0,265	0,957 ± 0,377
L5	0,422 ± 0,166	0,517 ± 0,200
D3	0,138 ± 0,098	0,187 ± 0,135
D4	2,78 ± 0,701	3,07 ± 0,660
D5	4,09 ± 1,04	4,67 ± 1,02
D6	0,765 ± 0,167	0,889 ± 0,228

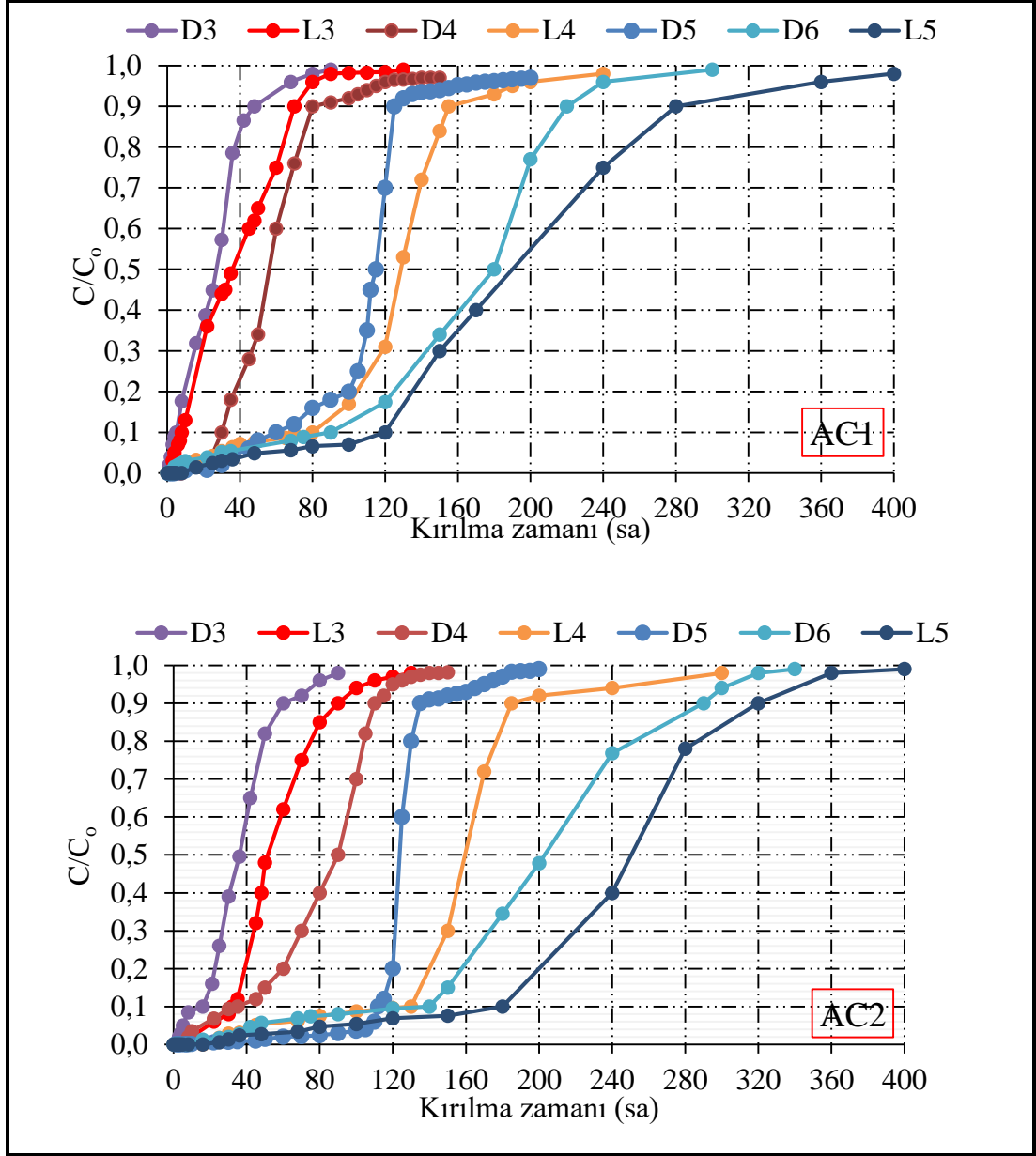
## 5.2 Siloksanların Adsorpsiyon Sonuçları

### 5.2.1 Aktif Karbon ile Adsorpsiyon

Adsorpsiyon deneyleri, sahada AAT çürütücüsünde oluşan biyogaz akımından arıtılmamış ham gaz örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. Gerçek biyogaz akımında yapılan örneklemelelerde iki farklı ticari GAC'nin UMS adsorpsiyon etkinliği araştırılmıştır. Örneklemeleler farklı zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Biyogaz içerisinde oluşan su buharının, adsorpsiyon kolonları ve kullanılan pompa ve MFC

gibi mekanik ekipman için olumsuz etkisinden dolayı biyogaz içerisindeki nemin adsorpsiyon öncesinde giderilmesi sağlanmıştır. Sürekli analiz ölçümü yapılmadığından aralıklı ölçümler yapılmış ve kırılma zamanı ( $t_B$ ) için tanımlanan  $C/C_0=0,1$  değeri ve tükenme zamanı ( $t_E$ ) olan  $C/C_0=0,9$  değerine tahmini istatistiksel yaklaşım ile ulaşılmıştır. Her adsorban için  $t_B$  ve  $t_E$  zamanlarında tespit edilen UMS adsorpsiyon kapasiteleri (sırasıyla,  $Q_B$  ve  $Q_E$ ) denklem 4.1'e göre hesaplanmıştır. Test edilen GAC adsorbanları için elde edilen UMS adsorpsiyon kırılma eğrileri Şekil 5.4'te gösterilmiştir.

Biyogaz akımında test edilen adsorbanların adsorpsiyonuna karşılık çizilen kırılma zaman eğrileri karmaşık profiller göstermiştir (Şekil 5.4). Genel olarak eğriler, katı faz için yüksek afiniteli bileşiklerin S şeklinde bir adsorpsiyon profili sağlamıştır. Bu eğrilerden hesaplanan  $t_B$ ,  $Q_B$ ,  $t_E$ ,  $Q_E$  dinamik adsorpsiyon parametreleri Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'te sunulmuştur. Her iki GAC tipinde de kırılma zamanlarının sırası  $D3 < L3 < D4 < D5 < L4 < D6 < L5$  olarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçları, AC2 için kırılma zamanı oluşumunun UMS adsorpsiyonu için AC1den önemli ölçüde daha büyük olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte D3 ve L3 için AC1 (sırasıyla 5 ve 8 saat) ile belirlenen süreler, AC2'ye (sırasıyla 16 ve 32) kıyasla oldukça erken bulunmuştur. AC2 için kırılma noktalarında  $Q_B$  değerleri 4 mg L3/g, 24 mg L4/g, 18 mg L5/g, 0,6 mg D3/g, 22 mg D4/g, 107 mg D5/g ve 26 mg D6/g olarak tespit edilirken, AC1 için  $Q_B$  değerleri 1 mg L3/g, 14 mg L4/g, 13 mg L5/g, 0,2 mg D3/g, 18 mg D4/g, 55 mg D5/g ve 17 mg D6/g olarak hesaplanmıştır. AC2 adsorpsiyon kapasiteleri her bileşik için  $t_B$  ve  $t_E$  zamanları için AC1'den daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar dikkate alındığında, polar olmayan siloksan bileşiklerinin AC2 adsorbanı tarafından adsorpsiyonunun hidrofobik gruplar tarafından desteklendiğini göstermektedir. Öte yandan, UMS adsorpsiyonunda AC1 adsorbanı için  $Q_B$  ve  $Q_E$  değerlerinde AC2'ye göre düşük veriler elde edilmesinde AC1'in AC2'ye göre mezogözeneklilik yüzdesinin daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca  $Q_B$ ,  $Q_E$ ,  $t_B$  ve  $t_E$  değerlerinde oluşan farklılıkların bu UMS bileşiklerinin molekül ağırlıkları, çözünürlük değerleri ve  $\log k_{ow}$  değerleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

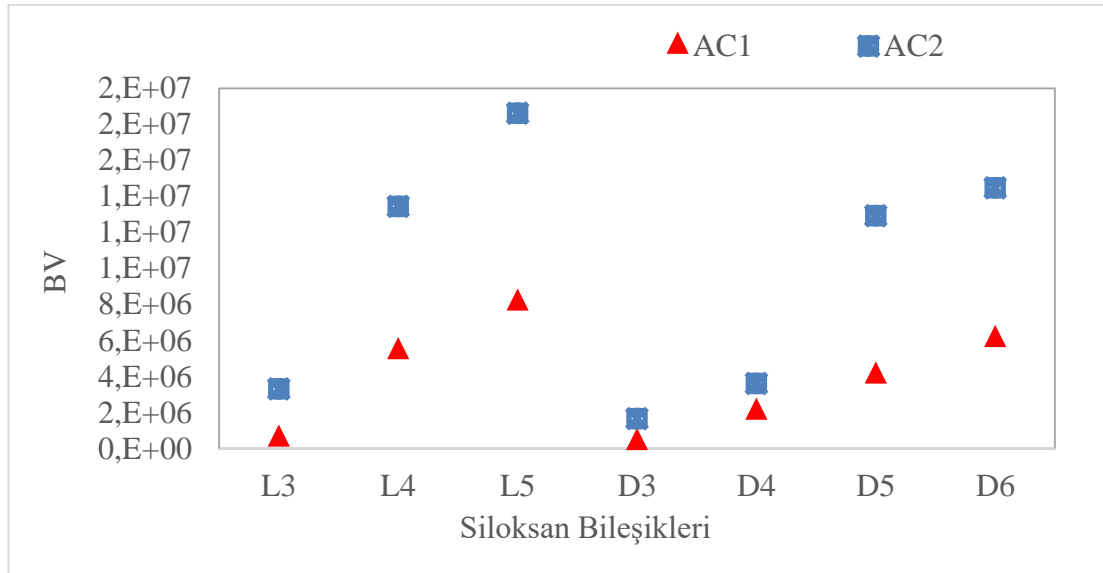


Şekil 5.4: GAC'ler için belirlenen tahmini kırılma zaman eğrileri

Literatürdeki çalışmalar genellikle simüle edilmiş biyogaz ( $CH_4/CO_2$  ve siloksan bileşikleri) veya  $N_2$  gaz akışında siloksanın dinamik adsorpsiyon testleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarla karşılaştırıldığında çalışmamızın kırılma zamanları daha erken gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, gerçek biyogaz akımında var olan, nispeten uçucu olmayan, sülfür içeren veya halojenlenmiş bileşiklerin varlığının siloksana karşı adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde azaltabileceği olarak düşünülebilmektedir (Urban ve diğ. 2009).

Biyogazda önemli bir safsızlık olan hidrojen sülfürün adsorpsiyonu dikkate alındığında, bu bileşiklerin adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek saptanmıştır (bkz Tablo 3.1). Bak ve diğ. (2019), H<sub>2</sub>S (1900 ppm<sub>v</sub>), D4 (121 mg/m<sup>3</sup>) ve D5 (303 mg/m<sup>3</sup>) içeren simüle edilmiş biyogaz ile yaptığı çalışmalarında D4 ve D5 için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 40 mg D4/g ve 93 mg D5/g olarak tespit etmiştir ancak çalışmada kullanılan D4 ve D5 konsantrasyonları gerçek biyogaz ile karşılaştırıldığında neredeyse 100 kat daha fazladır. Sigot ve diğ. (2014) nitrojen gazı, H<sub>2</sub>S (80 ppm<sub>v</sub>) ve D4 (363 mg/m<sup>3</sup>) kullanarak sentetik gaz örneği ile gerçekleştirdiği dinamik adsorpsiyon testlerinde gaz içerisinde CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> olmamasına rağmen, AC adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık 50 mg D4/g ortam olarak hesaplamıştır.

Boyutsuz parametre olan artırılmış yatak hacmi (BV), adsorbanın verimliliğini anlamayı sağlayan parametrelerden biridir (Cabrera-Codony ve diğ. 2018). Hesaplanan artırılmış BV sonuçları Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Her GAC için BV hesaplamasının sonuçlarına göre, ilk ayrılma D3 bileşiğinde gerçekleşmiş, ardından kırılma zamanlarında olduğu gibi L3, D4, D5, L4, D6 ve L5 bileşiği gelmiştir. Her bileşik için AC2 için daha yüksek BV sayıları tespit edilmiştir.



Şekil 5.5: Kırılma noktalarında artırılmış yatak hacmi değerleri

**Tablo 5.4:** GAC adsorpsiyon deney sonuçları (kırılma zamanlarında)

UMS	AC1			AC2		
	Kırılma zamanı (t <sub>B</sub> , sa)	BV	Adsorpsiyon kapasitesi (Q <sub>B</sub> , mg/g)	Kırılma zamanı (t <sub>B</sub> , sa)	BV	Adsorpsiyon kapasitesi (Q <sub>B</sub> , mg/g)
L3	8	0,54×10 <sup>6</sup>	1	32	3,31×10 <sup>6</sup>	4
L4	80	5,39×10 <sup>6</sup>	14	130	13,4×10 <sup>6</sup>	24
L5	120	8,09×10 <sup>6</sup>	13	180	18,6×10 <sup>6</sup>	18
D3	5	0,34×10 <sup>6</sup>	0,2	16	1,66×10 <sup>6</sup>	0,6
D4	30	2,02×10 <sup>6</sup>	18	35	3,62×10 <sup>6</sup>	22
D5	60	4,04×10 <sup>6</sup>	55	125	12,9×10 <sup>6</sup>	107
D6	90	6,07×10 <sup>6</sup>	17	140	14,5×10 <sup>6</sup>	26

**Tablo 5.5:** GAC adsorpsiyon deney sonuçları (tükenme zamanlarında)

UMS	AC1		AC2	
	Tükenme zamanı (t <sub>E</sub> , sa)	Adsorpsiyon kapasitesi (Q <sub>E</sub> , mg/g)	Tükenme zamanı (t <sub>E</sub> , sa)	Adsorpsiyon kapasitesi (Q <sub>E</sub> , mg/g)
L3	70	8	90	11
L4	155	31	185	38
L5	280	28	320	30
D3	48	1,6	60	2,3
D4	80	50	110	68
D5	115	110	135	130
D6	220	41	290	58

### 5.2.1.1 Aktif Karbon Yapısal Özelliklerinin Siloksan Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

AC'lerin adsorpsiyon davranışı, yüzey alanına, gözenek boyutu dağılımına, adsorbanların oksijen içeriğine ve ayrıca adsorbatların hidrofobikliğine ve moleküler yapısına bağlıdır (Apul ve diğ. 2013). Adsorpsiyon kapasitesi, organik moleküllerin boyutlarına bağlı olarak mikro gözeneklere erişilebilirliğine bağlıdır. AC'lerin çok çeşitli kirletici materyaller için adsorban görevi görmedeki etkinliği iyi biliniyor olsa da, AC'nin adsorpsiyon kapasitesini, spesifik yüzey alanı da dahil olmak üzere spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerini uyarlayarak etkileyen gözenek boyutu dağılımı, gözenek hacmi ve yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı gibi çeşitli temel faktörleri anlamak gerekir (Marsh ve Reinoso, 2006; Bach, 2007; Noroozi ve Mehdipour, 2016). Siloksan adsorpsiyon sonuçları ile ilgili çalışmalara dayanarak, siloksanların

uzaklaştırılması için BET'e özgü geniş yüzey alanlarına sahip adsorbanlar, özellikle yüksek dış spesifik yüzey alanına ve nispeten daha büyük çaplarda (mezogözenekli) gözeneklere sahip olanlar istenmektedir. Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, siloksan moleküllerinin çoğu mikro gözeneklerden nispeten daha büyük olduğu ortaya çıkmıştır (Oshita ve diğ. 2010). Bu nedenle siloksanlar, mikro gözenekler tarafından adsorpsiyona daha az duyarlıdır.

Çalışılan GAC türleri için hesaplanan BET'e özgü yüzey alanları, gözenek hacimleri ve yoğunluk değerleri gibi yapısal özelliklerini içeren veriler Tablo 5.6'da sunulmuştur. BET spesifik yüzey alanı AC1 için 1408 m<sup>2</sup>/g ve AC2 için 927 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. AC1'in yüksek dış yüzey alanına sahip olmasına rağmen, AC2'nin mezogözenekli hacminin (0,441 cm<sup>3</sup>/g) AC1'inkinden (0,336 cm<sup>3</sup>/g) nispeten daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. GAC'lerin gözenek boyutu özellikleri göz önüne alındığında, AC1 (2mm - 5mm) AC2'den daha büyük (0,425mm – 1,7 mm) gözenek boyutuna sahiptir. Bu durumda, gözenekler arasında bir boşluk oluşturarak AC1 için siloksan tutma kapasitesini azalttığı düşünülebilir. AC2'nin daha yüksek mezogözenek hacmi ve küçük partikül boyutları, AC2'nin yapısal parametrelerinin siloksan adsorpsiyonu için daha fazla tercih edilmesi doğrultusunda yönlendirmektedir.

**Tablo 5.6:** GAC adsorbanlarının fiziksel özellikleri

AC	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Partikül boyutu (mm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	% Dış yüzey alanı	V <sub>mezo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	% V <sub>mezo</sub>	Ortalama gözenek boyutu (nm)
AC1	3,66	2 – 5	1408	31	0,336	0,797	<b>58</b>	2,26
AC2	3,34	0,43 – 1,70	927	25	0,441	0,639	69	2,76

Temiz ve biyogazla kirlenmiş AC numunelerinde SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Temiz AC1 ve AC2 partikülleri, iyi gelişmiş gözeneklere sahip, aktif karbonun tipik özelliklerini gösterirken kirlenmiş AC'lerde büyük deliklerde çeşitli boyutlarda kristaller görülmüştür (Şekil 5.6 b ve d). Mezogözenekler üzerinde gözlemlenen büyük kristaller büyük olasılıkla sülfür bileşikleridir iken küçük kristaller ise silikon bileşiklerini göstermektedir. Her iki adsorban için EDX spektrumlarında

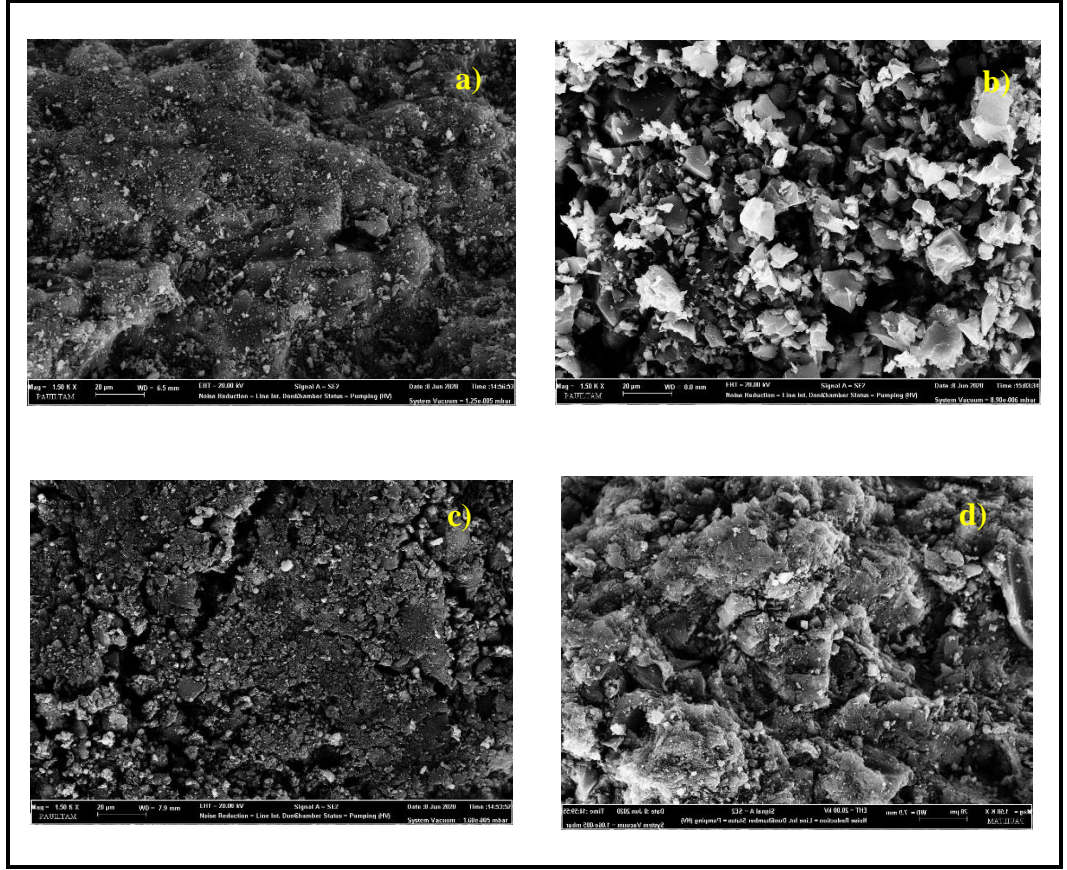


silikon içeriğinde artış gözlemlenmiştir (Tablo 5.7). AC2'nin temiz ve kirli örnekleri karşılaştırılırken, karbon miktarında silikon miktarındaki artışla orantılı olarak bir azalma tespit edilmiş; ancak AC1 numunelerinde silikonun yanı sıra kükürt de gözlemlenmiş ve kirli örnekte oksijen içeriğinde önemli ölçüde azalma tespit edilmiştir (Tablo 5.7). Bu durum, AC1'in biyogazda H<sub>2</sub>S ile reaksiyona girdiğini açıklayabilir. Bu nedenle de AC1 için yüksek yüzey alanı ve mezogözenek hacmine rağmen siloksan adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olabileceği düşünülmektedir.

**Tablo 5.7:** Aktif karbon adsorbanlarının EDS elementel kompozisyonu

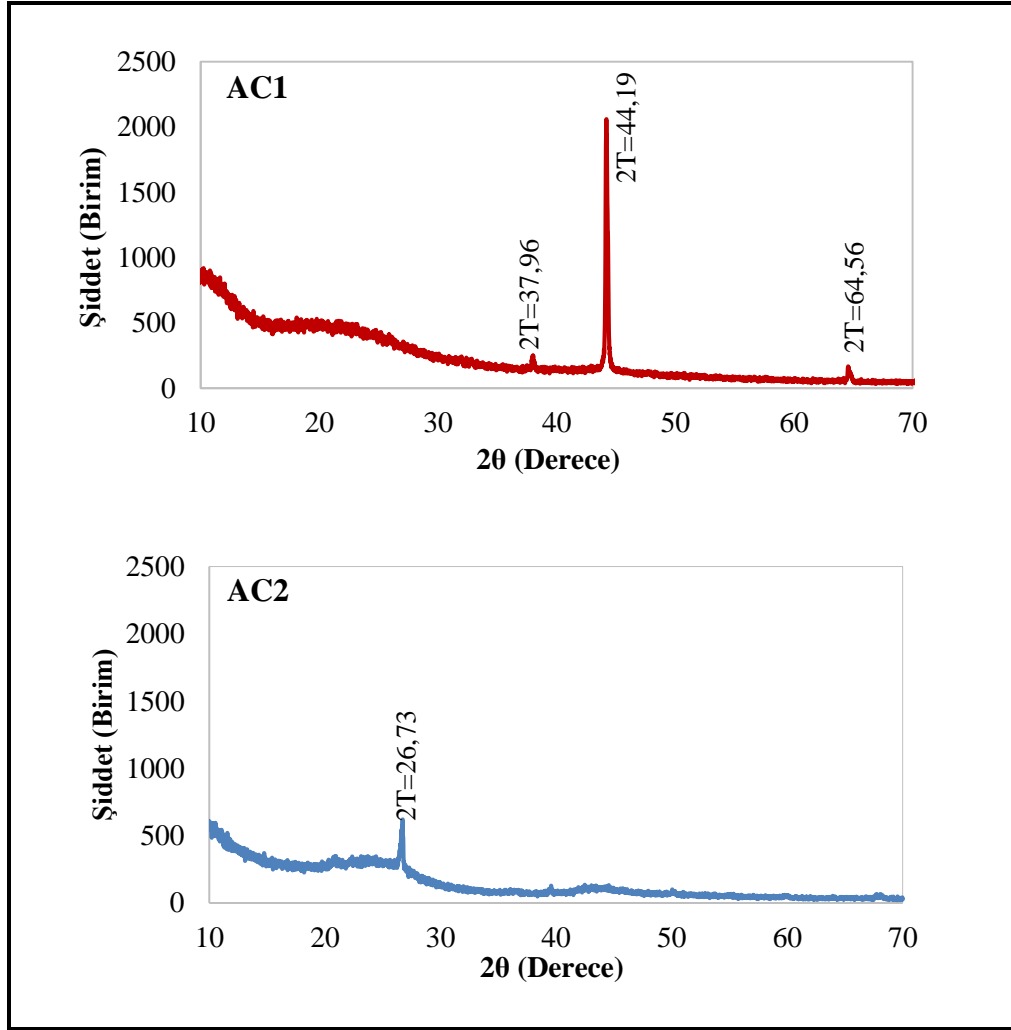
AC	Karbon (%)	Oksijen (%)	Silisyum (%)	Kükürt (%)	Diğer (%)
AC1 (temiz)	78,43	16,27	0,13	-	5,17
AC1 (kirli)	78,00	13,91	1,63	4,75	1,71
AC2 (temiz)	85,46	14,54	-	-	-
AC2 (kirli)	78,82	14,08	5,82	-	1,29

GAC'lerin X-ışını difraksiyon (XRD) modelleri Şekil 5.7'de gösterilmektedir. AC numunelerinde, yaklaşık 24° ve 44°'de görünen keskin bir pik, aktif karbonların mikro grafit yapı özelliklerinin yansımalarının bir sonucu olarak gözlemlenmiştir. 24°'de gözlemlenen karbon kristali kırınım zirvesi, karbon atomlarının bir kısmının toplandığını ve bazı mikro gözeneklerin çöktüğünü göstermektedir.

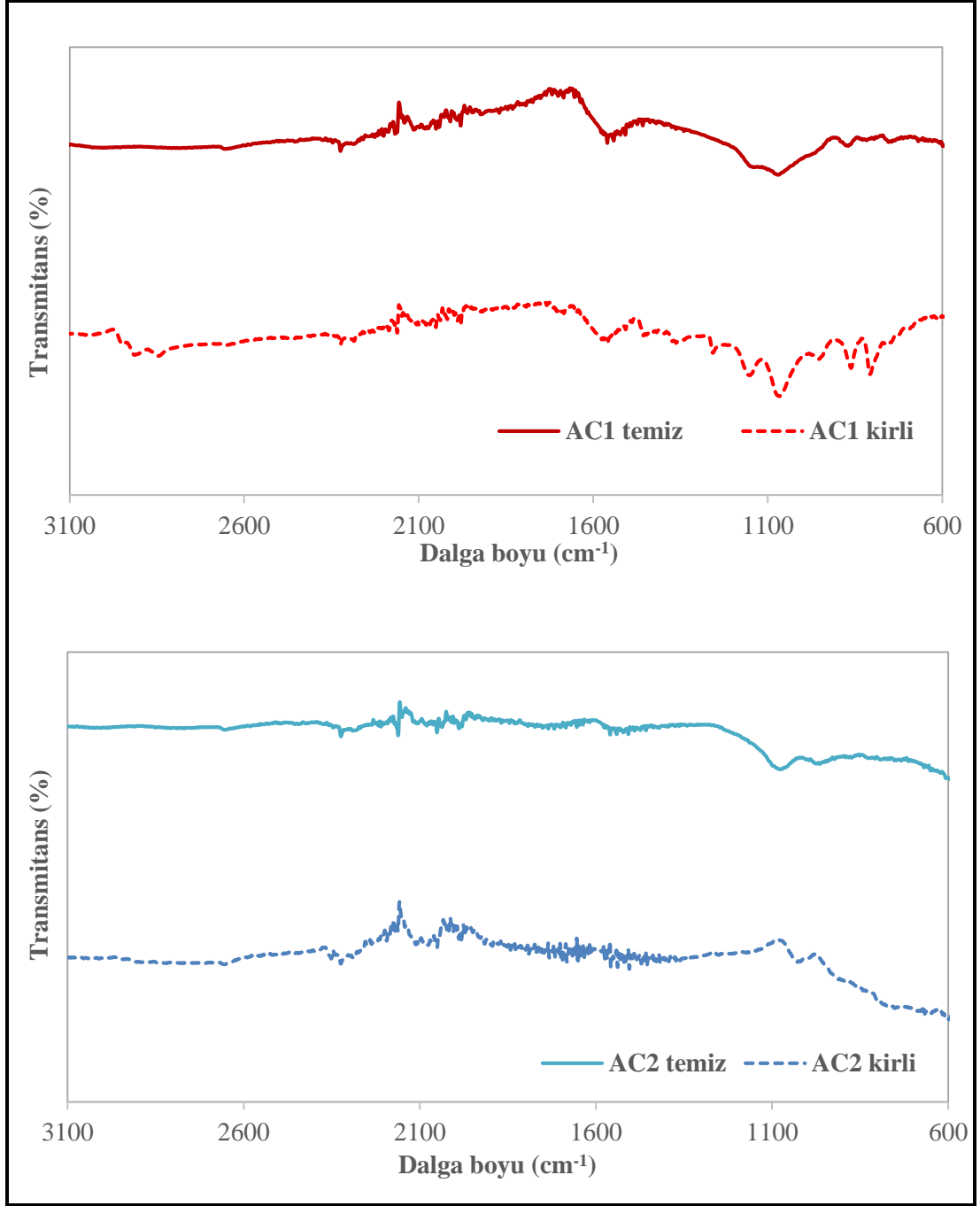


Şekil 5.6: GAClerin SEM görüntüleri a) AC1 b) Biyozga akımı ile kirlenmiş AC1 c) AC2 d) Biyozga akımı ile kirlenmiş AC2

Temiz ve biyogaz adsorpsiyonu sonucu kirli GAC'lerin (FTIR) spektrumları, 600 ila 3100  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında Şekil 5.8'de gösterilmiştir. UMS'lerin AC1'e adsorpsiyonu sonrası, OH bağı titreşimlerine atanan 1710  $\text{cm}^{-1}$ 'deki daha büyük bant, temiz AC1'den daha yoğundur. Ayrıca, biyogaz ile doyurulmuş AC2 için 1100  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni bir bant gözlemlenmiştir. Bu durum, siloksan halkasının açılması ve daha fazla polimerizasyonun bir sonucu olarak oluşan siloksan polimerlerinin varlığını gösterir (Finocchio ve diğ. 2009). Lineer bileşiklerin tespiti 1100–1000  $\text{cm}^{-1}$  bandında karakteristik bir ikili olmaması nedeniyle hariç tutulmaktadır (Tran ve diğ. 2019) Öte yandan, siloksan iskeletinin CO-O-CO bağları arasındaki CO bağının AC2'nin CO adsorpsiyon kapasitesinden sorumlu olması beklenmektedir. AC1 adsorbanı için 1070 ile 1370  $\text{cm}^{-1}$  aralığında S = O pikleri gözlemlenmiştir.



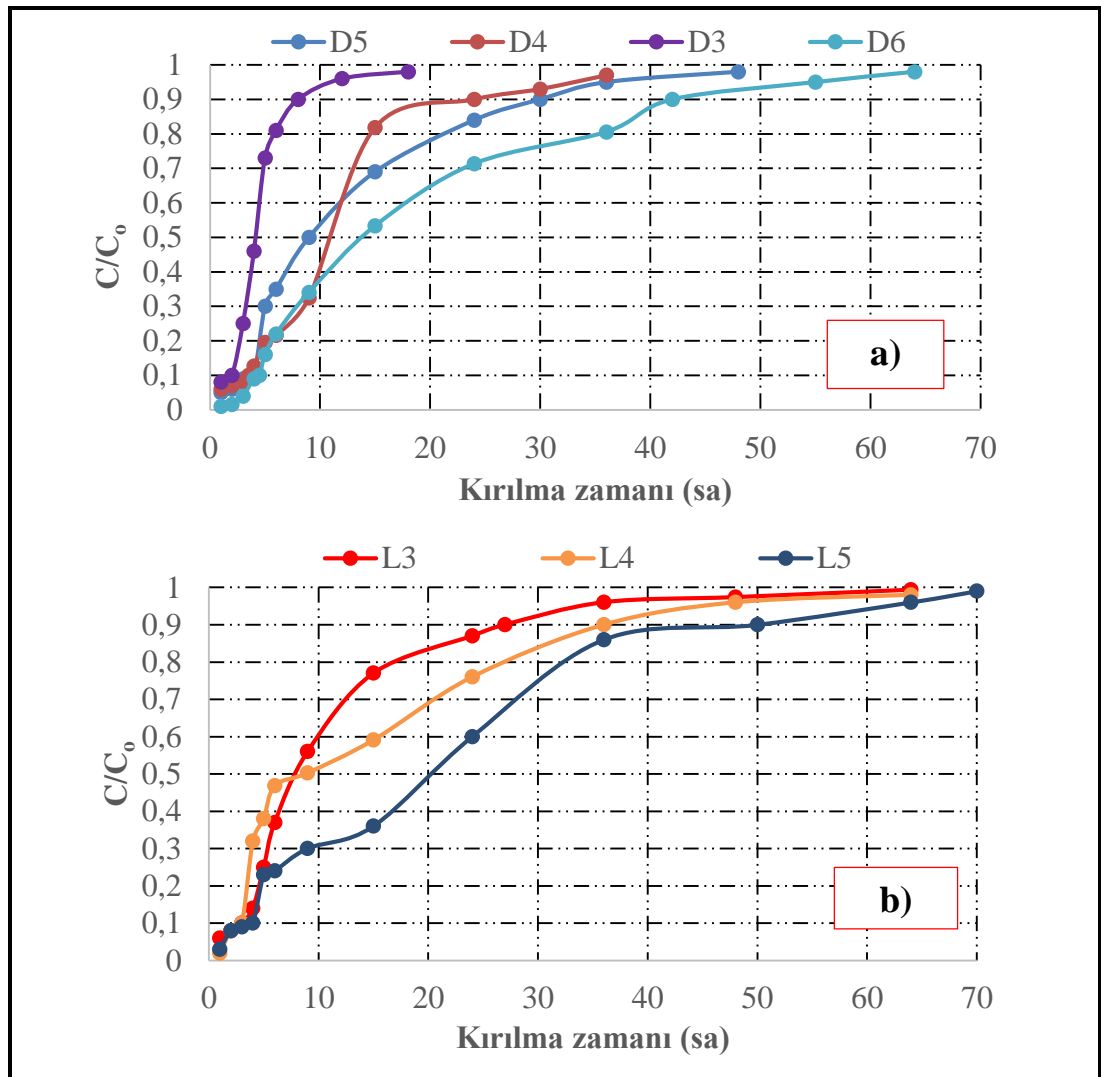
Şekil 5.7: GAC adsorbanlarında X-Işını Difraksiyonu



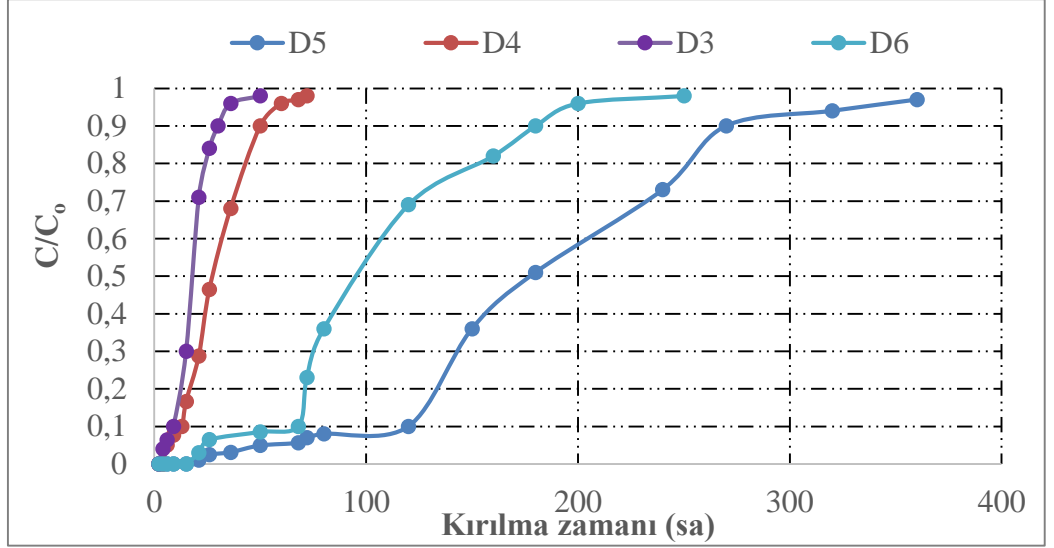
Şekil 5.8: Temiz ve kirli GAC adsorbanlarının FTIR grafikleri

### 5.2.2 Metal Organik Kafes Yapılar ile Adsorpsiyon

MOF adsorbanlarından ZIF-8 ve Cu-BTC ile adsorpsiyon çalışmaları 150 mL/dak gaz debisinde 75 mg adsorban dozu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Farklı zaman aralıklarında alınan örnekler ile istatistiksel yaklaşım ile tahmini  $C/C_0=0,1$  kırılma zamanı ve  $C/C_0= 0,9$  tükenme zamanına ulaşılmıştır. Cu-BTC ve ZIF-8 adsorbanları için oluşturulan kırılma zaman eğrileri sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da sunulmuştur. MOF yapıları ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında lineer yapılı UMS bileşikler ZIF-8 deneylerinde tespit edilememiştir.



Şekil 5.9: Cu-BTC için belirlenen a) halkalı yapılı UMS b) lineer yapılı UMS kırılma zaman eğrileri



Şekil 5.10: ZIF-8 için belirlenen kırılma zaman eğrileri

Sonuçlarda halkalı yapılı UMS bileşikler (D3, D4, D5 ve D6) değerlendirilmiştir. Kırılma noktası eğrileri incelendiğinde ZIF-8 için  $t_B$  zamanları  $D3 < D4 < D6 < D5$  iken Cu-BTC için bu sıralama  $D3 < D4 < D5 < D6$  olarak belirlenmiştir. Cu-BTC için kırılma zamanları 2 ile 4,5 saat gibi çok kısa sürede tamamlanmıştır. Öte yandan, ZIF-8 için D5 ve D6 bileşiklerinde en uzun kırılma zamanları gözlenmiştir (ZIF-8 sırasıyla 120 ve 68 saat). Kırılma noktasında yapılan hesaplamalar  $C/C_0=0,9$  tükenme zamanı için de yapılmıştır (Tablo 5.8).

Çalışmada kullanılan adsorbanlar ile kıyaslandığında MOF yapıları adsorpsiyon kapasiteleri özellikle GAC'lere göre oldukça düşük tespit edilmiştir. ZIF-8 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında lineer yapılı UMS bileşikler adsorban üzerinde tespit edilememiştir. AC'lerde olduğu gibi ZIF-8 adsorbanında da D5 için nispeten yüksek adsorpsiyon kapasite değeri elde edilmiştir. D4 ve D5 adsorpsiyon kapasiteleri ZIF-8 için sırasıyla 3 mg/g ve 32 mg/g iken Cu-BTC için sırasıyla 1 mg/g ve 1,7 mg/g olarak tespit edilmiştir.

MOF adsorban türünün siloksanların adsorpsiyonunda ilk kez kullanılmasından dolayı adsorpsiyon performansı literatür ile kıyaslanamamıştır.

**Tablo 5.8:** MOF adsorpsiyon deney sonuçları

Adsorbanlar	UMS	Kırılma zamanı (sa) (t <sub>B</sub> )	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) Q <sub>B</sub>	Tükenme zamanı (sa) (t <sub>E</sub> )	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) (Q <sub>E</sub> )
<b>ZIF-8</b>	D3	9	0.1	30	0,5
	D4	13	3	50	7
	D5	120	32	270	115
	D6	68	4,2	180	14
<b>Cu-BTC</b>	D3	2	0.05	8	0,1
	D4	3.5	1	24	5,5
	D5	4	1,7	30	9
	D6	4.5	0.2	42	3
<b>Cu-BTC</b>	L3	3	0.03	27	0,1
	L4	3	0,21	36	3,1
	L5	4	0,17	50	2,4

### 5.2.2.1 MOF Yapısal Özelliklerinin Siloksan Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Çalışılan MOF türlerinde BET spesifik yüzey alanı ZIF-8 için 2279 m<sup>2</sup>/g ve Cu-BTC için 802 m<sup>2</sup>/g hesaplanmıştır (Tablo 5.9). ZIF-8 için hesaplanan bu değer birçok aktif karbon yüzey alanından daha fazladır. Bu durum siloksan adsorpsiyonunda yüksek yüzey alanının etkili olması gözönünde bulundurulduğunda ZIF\_8 bileşiklerini avantajlı konumu getirmiştir. Ancak adsorbannın mezogözenekliliğinin en az yüksek yüzey alanı kadar önemli olduğu gözönünde bulundurulduğunda ise mezogözeneklilik değerlerinin ZIF-8 için %10 kadar iken Cu-BTC’de %47 olarak saptanması ile Cu-BTC’ye avantaj sağlamaktadır. Cu-BTC ve ZIF-8 için adsorban yoğunlukları sırasıyla 0,35g/cm<sup>3</sup> ve ZIF-8 0,95 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi ZIF-8 adsorbani için daha yüksek olmasına karşın, ortalama gözenek boyutu da CU-BTC için daha fazladır. Bu özelliklerin hepsini bir gözönünde bulundurduğumuzda MOF bileşiklerinden istenen ölçülerde verim alınamamaktadır. Bunun bir nedeninin yüksek van der Waals kuvvetleri etkileşiminin sağlanamamış olmasından kaynaklandığı olarak açıklanabilmektedir.

Geniş yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek boyutları ve kontrol edilebilir gözenek yüzey özelliklerinden dolayı gaz ayırma işlemlerinde genellikle membran ve adsorpsiyon bazlı proseslerde kullanılan MOF bileşikleri genellikle kompozit olarak kullanılmaktadır (Güçlü 2019; King 2013).

**Tablo 5.9:** Çalışılan MOF adsorbanlarının fiziksel özellikleri

Adsorbanlar	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Mikrogözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Dış yüzey alanı (%)	Toplam gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mezo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Ortalama gözenek boyutu (nm)	V <sub>mezo</sub> (%)
ZIF 8	0.95	2279	2267	0.5	0.837	0.083	1.47	10
Cu-BTC	0.35	802	746	7	0.547	0.258	2.73	47

Taze ve biyogazla kirlenmiş MOF numunelerinde SEM/EDX ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Her iki MOF adsorban için EDX spektrumlarında adsorpsiyon sonrası silikon içeriğinde artış oldukça az gözlemlenmiştir (Tablo 5.10). ZIF-8'in temiz ve kirli örnekleri karşılaştırılırken, karbon miktarında silikon miktarındaki artışla orantılı olarak bir azalma tespit edilmiştir (Şekil 5.11).

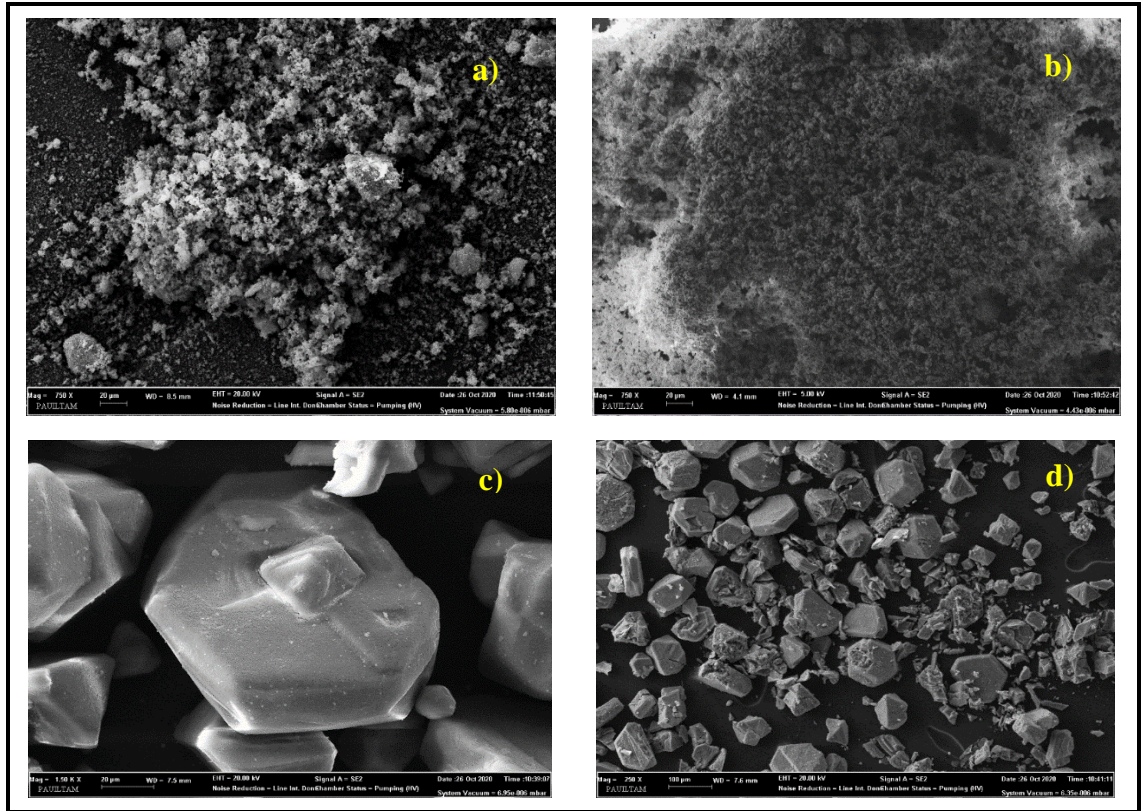
**Tablo 5.10:** MOF adsorbanlarının EDS elementel kompozisyonu

AC	Karbon (%)	Oksijen (%)	Silisyum (%)
ZIF-8 (temiz)	80,72	19,27	0,01
ZIF-8 (kirli)	70,10	29,64	0,26
Cu-BTC (temiz)	60,79	39,21	-
Cu-BTC (kirli)	68,13	31,82	0,05

Temiz ve biyogaz adsorpsiyonu sonucu kirli MOF bileşiklerinin (FTIR) spektrumları, 400 ila 3900 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında Şekil 5.8'de gösterilmiştir. UMS'lerin Cu-BTC adsorpsiyonu sonrası, OH bağı titreşimlerine atanan 1687 cm<sup>-1</sup>'de bir bant gözlemlenmiştir. Ayrıca, biyogaz ile doyurulmuş Cu-BTC için 1126 cm<sup>-1</sup>'de yeni bir bant gözlemlenmiştir. Bu durum, siloksan halkasının açılması ve daha fazla

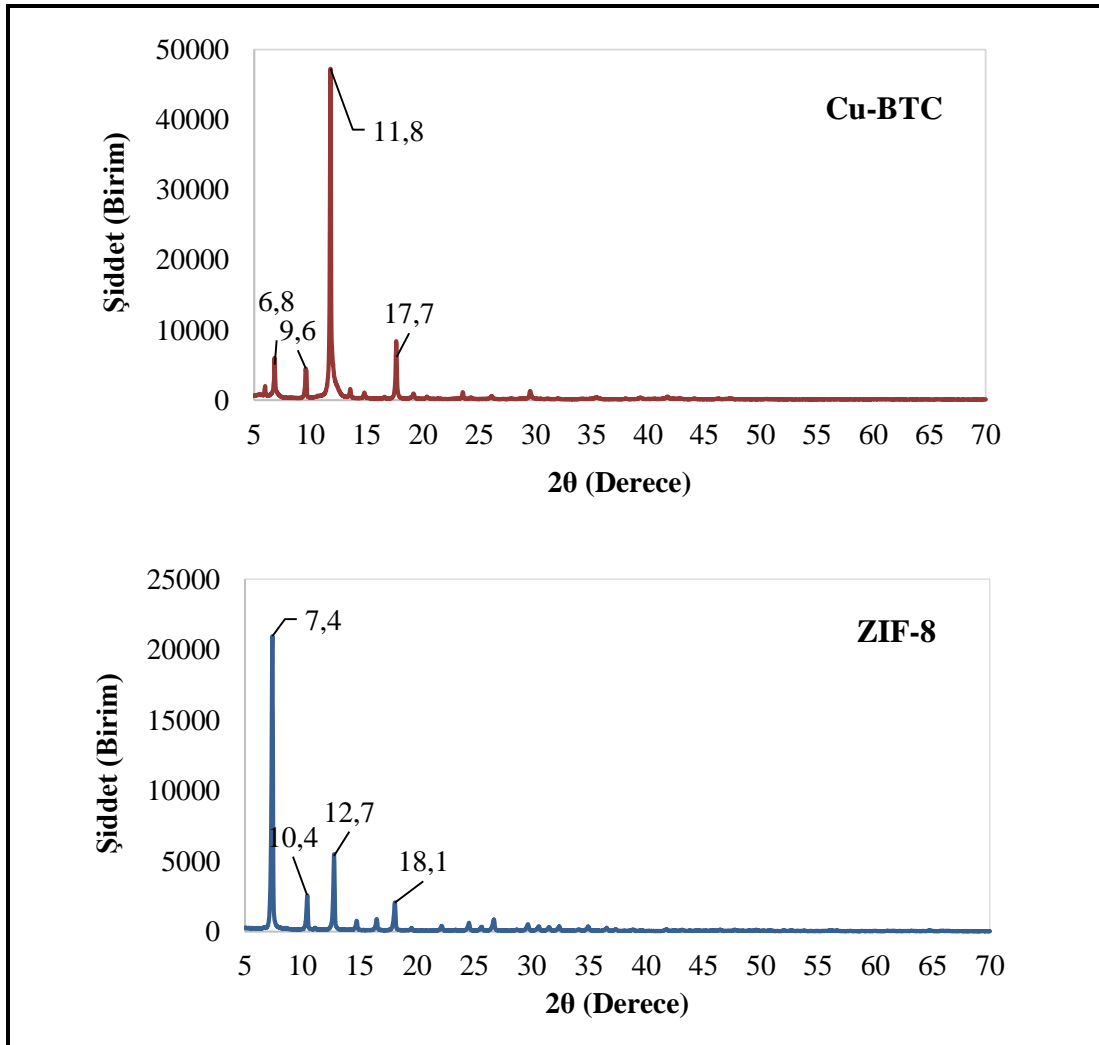


polimerizasyonun bir sonucu olarak oluşan siloksan polimerlerinin varlığını gösterir (Finocchio ve diğ. 2009). Aynı zamanda,  $880\text{ cm}^{-1}$  halka yapılarına ait Si–O–Si bağlarının simetrik gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir (Putz ve Putz 2012).  $480\text{ cm}^{-1}$  bandında ise Si-O bağlarının varlığından söz edilebilir (Bilgiç ve Bilgiç, 2019). ZIF-8 adsorbanının UMS ile kirlenmiş örneğinde ise  $2400\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  arasında SiOH veya  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun titreşim kombinasyonları gözlemlenirken  $1860\text{ cm}^{-1}$   $\text{SiO}_2$  ağının titreşimleri görülmüştür (Putz ve Putz 2012).  $\text{H}_2\text{O}$  titreşimlerinin görülmesi ZIF-8 bileşiğinin biyogaz içerisindeki nemden etkilendiğini düşündürmektedir.

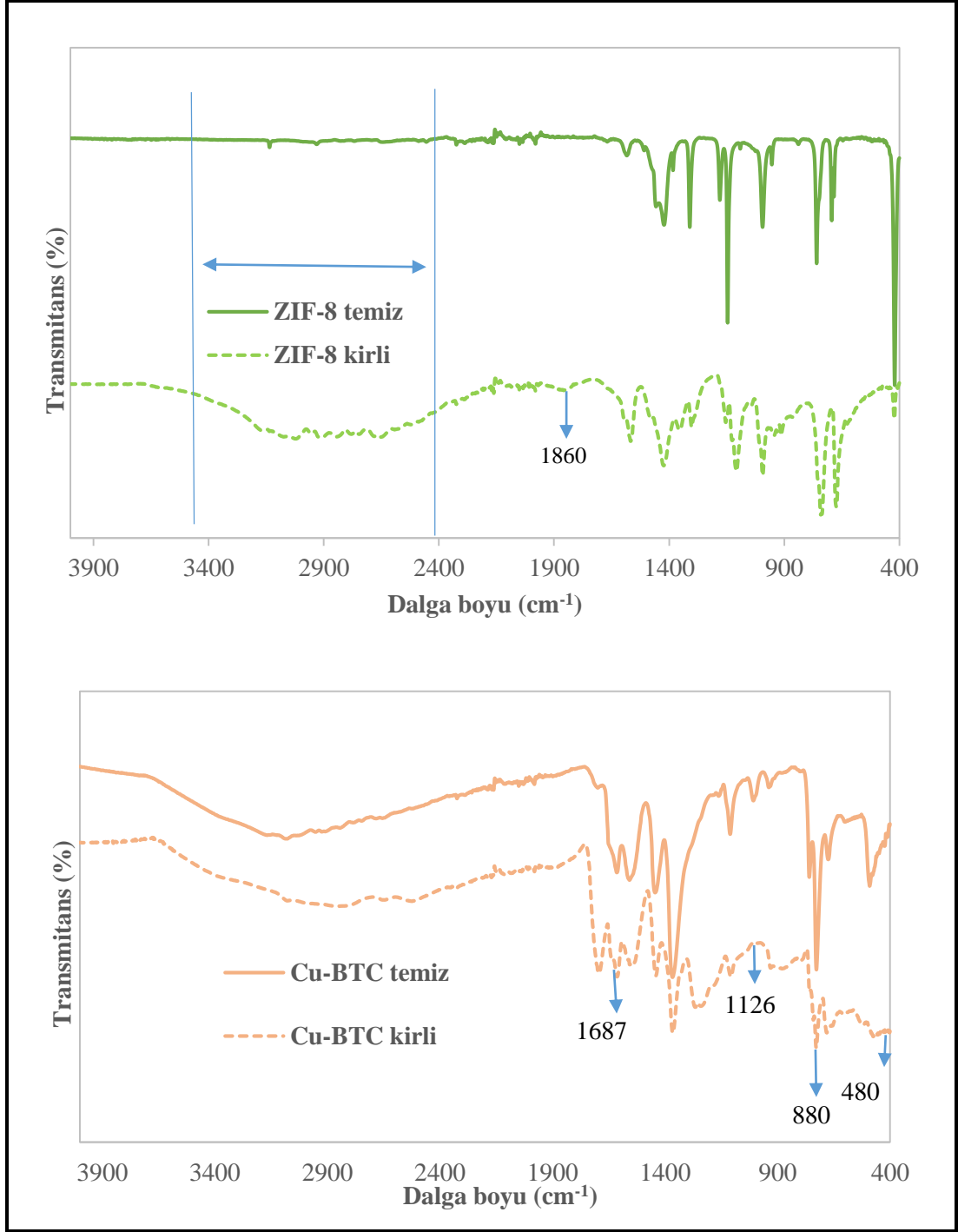


**Şekil 5.11:** MOF adsorbanlarının SEM görüntüleri a) ZIF-8 b) Biyogaz akımı ile kirlenmiş ZIF-8 c) Cu-BTC d) Biyogaz akımı ile kirlenmiş Cu-BTC

Cu-BTC ve ZIF-8 adsorbanlarının XRD modeli Şekil 5.12’de sunulmuştur. Cu-BTC ana tepe noktaları (Şekil 5.12 a))  $2\theta = 6,8^\circ, 9,6^\circ, 11,8^\circ$  ve  $17,7^\circ$ ’de gözlenmiştir. ZIF-8 ana tepe noktaları (Şekil 5.12 b))  $2\theta = 7,4^\circ, 10,4^\circ, 12,7^\circ$  ve  $18,1^\circ$ ’de gözlenmiştir. En keskin pik burada da  $10^\circ$ ’nin altında görüntülenmiştir. Keskin pikler genel olarak  $10^\circ$ ’nin altında görüntülendiğinden, bu bileşiğin yüksek kristal yapısını ifade etmektedir (Peng ve diğ. 2014).



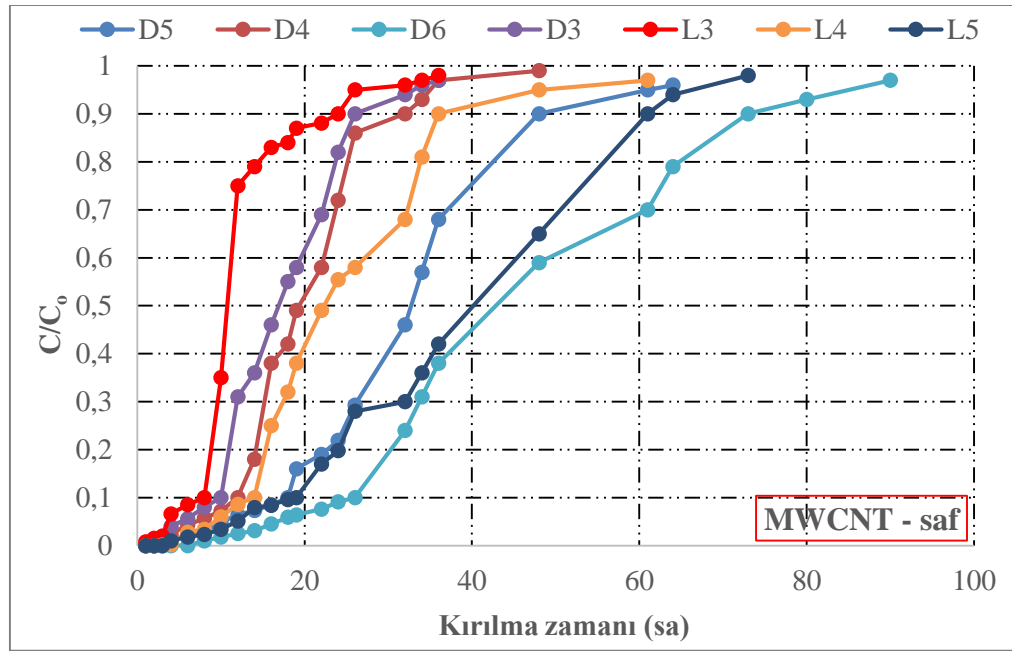
Şekil 5.12: MOF dsorbanlarında X-Işını Difraksiyonu.



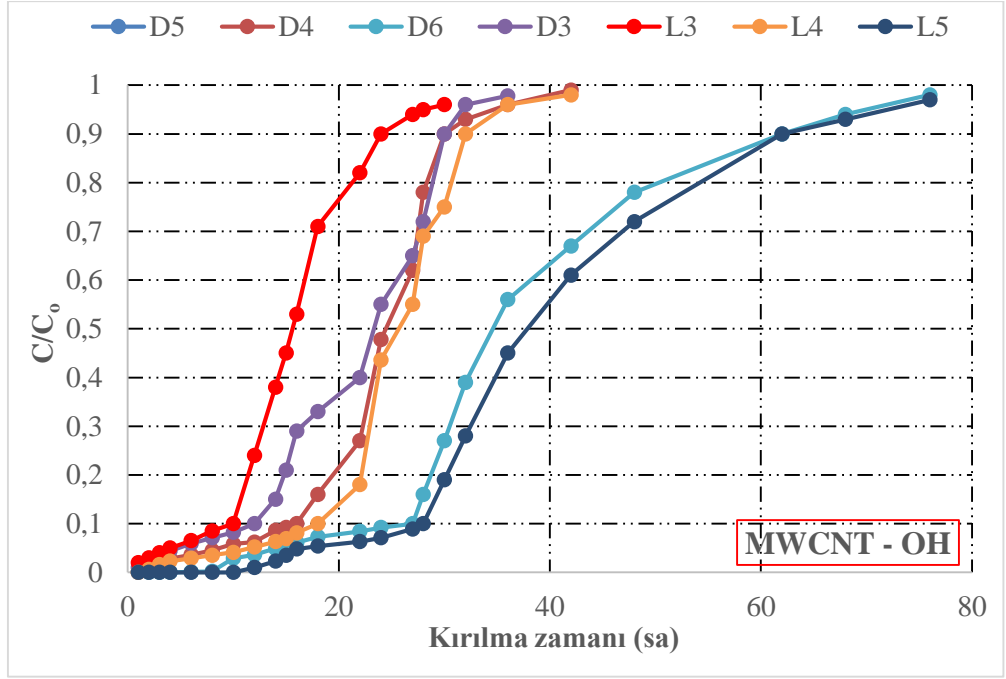
Şekil 5.13: Temiz ve kirli MOF adsorbanlarının FTIR grafikleri

### 5.2.3 Karbon Nanotüp ile Adsorpsiyon

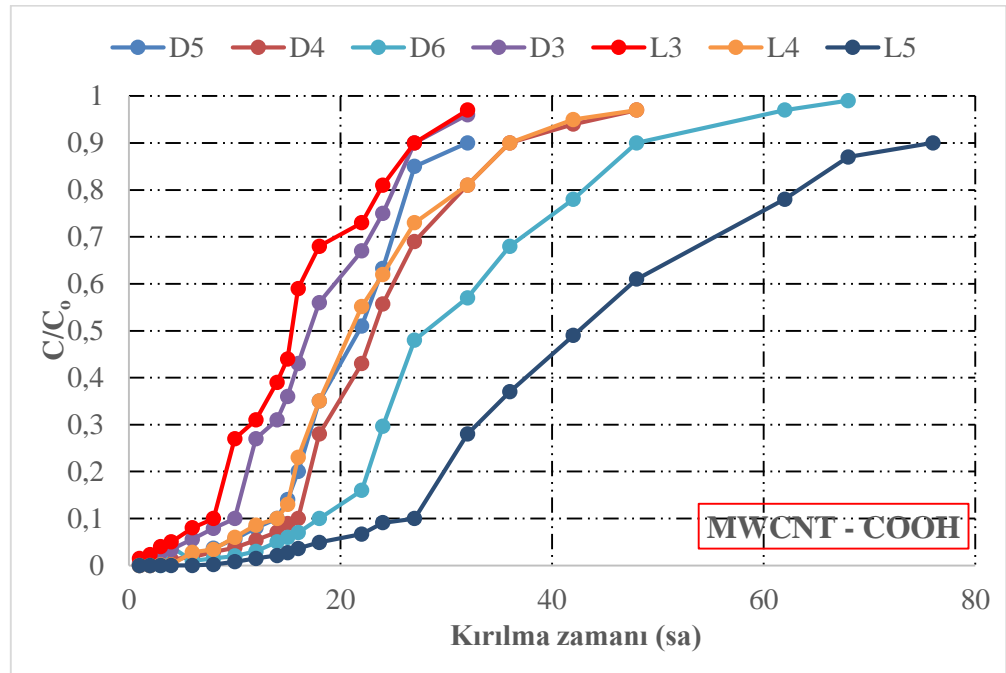
CNT ile adsorpsiyon çalışmaları 110 mL/dak gaz debisinde 40 mg adsorban dozu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Farklı zaman aralıklarında alınan örneklerde oluşturulan kırılma eğrileri ile  $C/C_0=0,1$  kırılma zamanı ve  $C/C_0= 0,9$  tükenme zamanına ulaşılmıştır. Kırılma zaman eğrileri MWCNT, DWCNT ve SWCNT adsorbanları için sırasıyla Şekil 5.14 – 5.16, Şekil 5.17 – 5.19 ve Şekil 5.20 – 5.22’de gösterilmiştir. Her üç tür içinde kırılma zaman eğrileri incelendiğinde, L3 ve D3 bileşiklerinin kırılma zamanları en küçük ve L5 ve D6 bileşiğinin ise en büyük olarak gözlenmiştir.



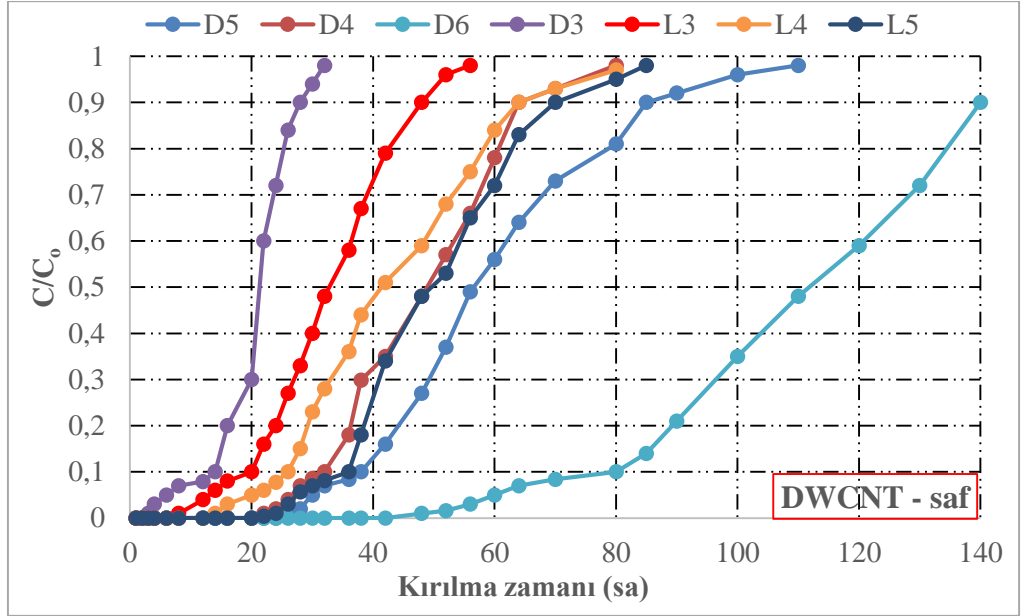
Şekil 5.14: MWCNT-saf için belirlenen kırılma zaman eğrileri



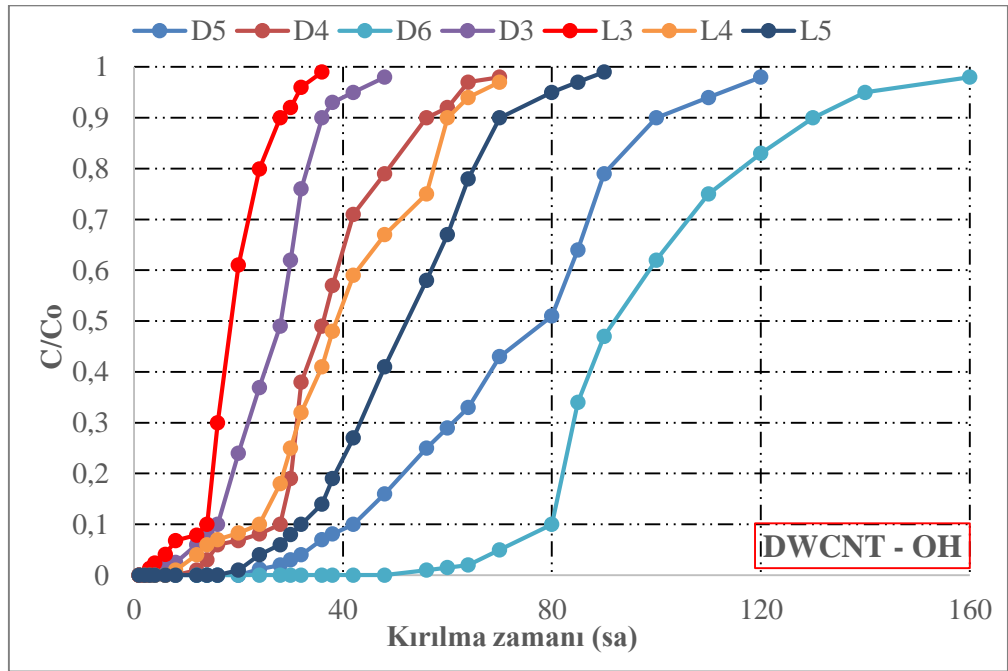
Şekil 5.15: MWCNT-OH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri



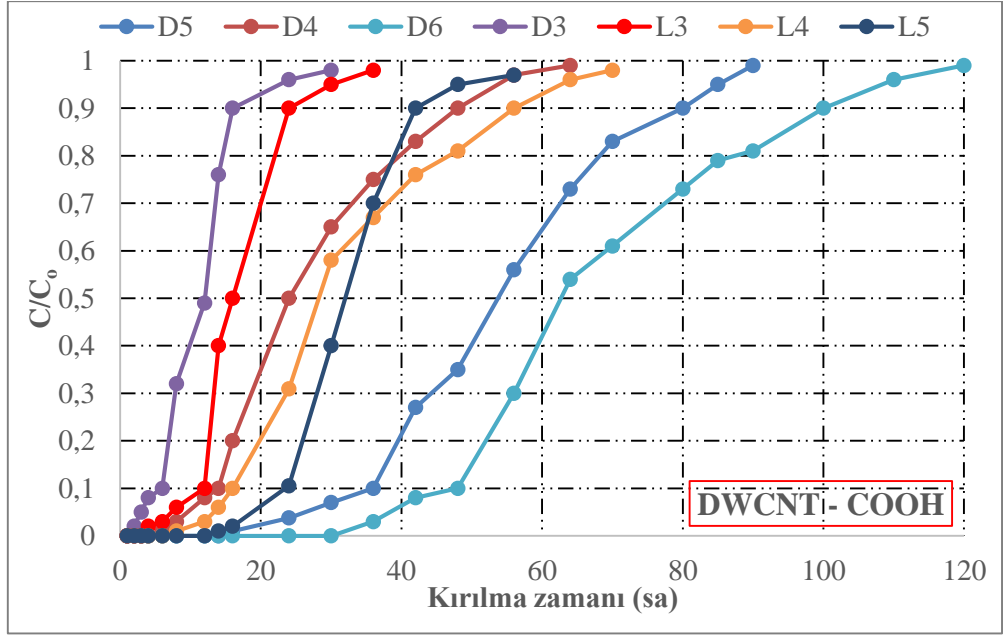
Şekil 5.16: MWCNT-COOH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri



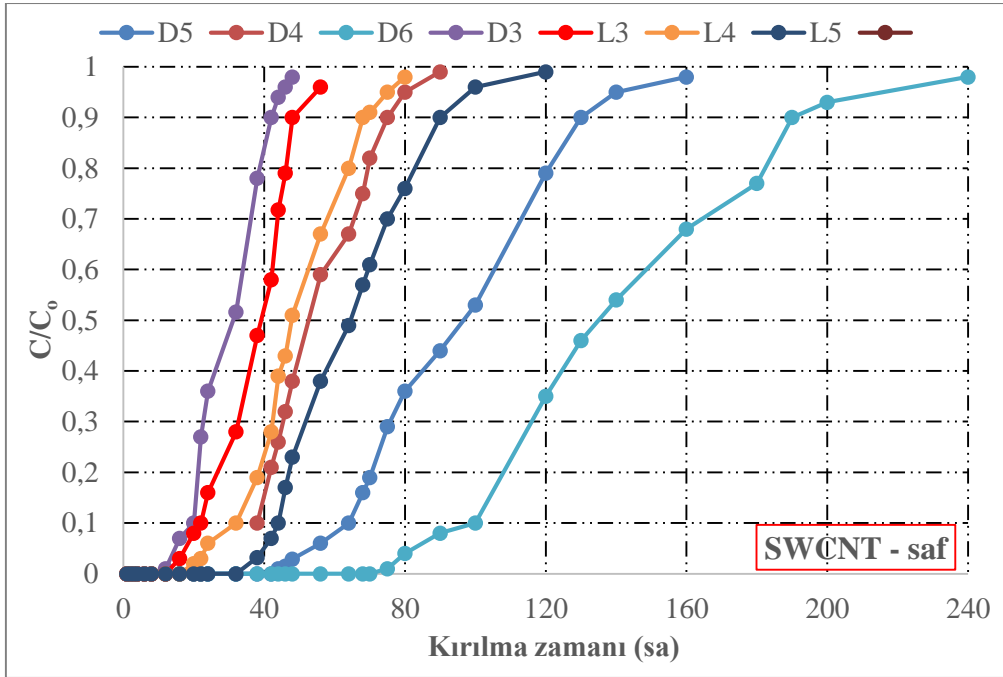
Şekil 5.17: DWCNT-saf için belirlenen kırılma zaman eğrileri



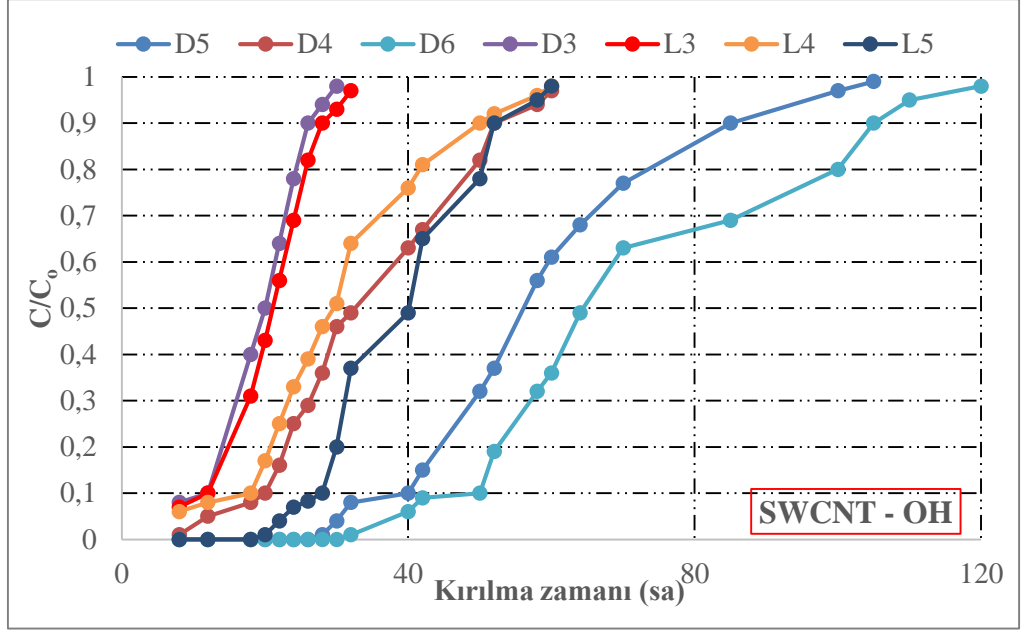
Şekil 5.18: DWCNT-OH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri



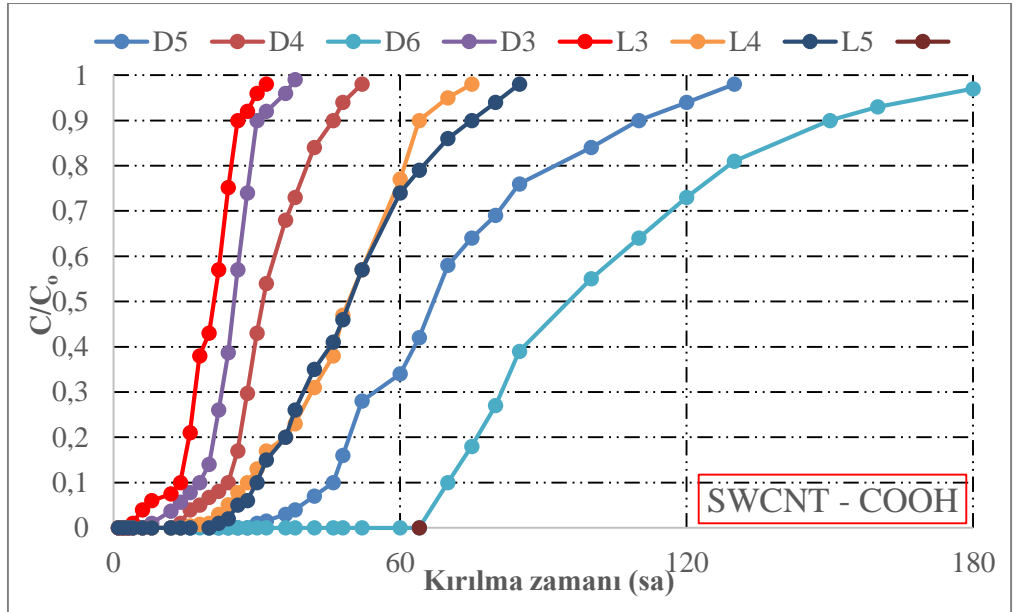
Şekil 5.19: DWCNT-COOH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri



Şekil 5.20: SWCNT-saf için belirlenen kırılma zaman eğrileri



Şekil 5.21: SWCNT-OH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri



Şekil 5.22: SWCNT-COOH türleri için belirlenen kırılma zaman eğrileri

Adsorbanların verimliliğini tespit etmek için hesaplanan artırılmış BV sonuçları Şekil 5.23'de gösterilmiştir. Her CNT için BV hesaplamasının sonuçlarına göre, ilk ayrılma D3 ve L3 bileşiklerinde gerçekleşmiştir. BV değerleri ile karşılaştırma yaptığımızda yine en yüksek değerler SWCNT-saf ve SWCNT-OH adsorbanlarını göstermektedir. Tüm bu grafikleri özetlemesi bakımından BV grafikleri değerlendirmede önem arz etmektedir.



MWCNT için adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında (Tablo 5.11) MWCNT-COOH için en düşük adsorpsiyon kapasiteleri saptanmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, tesiste en fazla bulunan bileşiklerden D5 için 21 mg/g MWCNT-saf ve 17 mg/g MWCNT-OH, D4 için ise 10 mg/g MWCNT-saf ve 12 mg/g MWCNT-OH olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasite değerleri karşılaştırıldığında MWCNT-saf için D5 ve D6 bileşiklerinde adsorpsiyon kapasiteleri MWCNT-OH adsorpsiyon kapasitelerinden daha yüksek hesaplanmıştır.

**Tablo 5.11:** MWCNT adsorpsiyon deney sonuçları

<b>MWCNT (saf)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	8	1,55×10 <sup>6</sup>	1,1	24	3,6
L4	14	2,71×10 <sup>6</sup>	3,3	36	8,7
L5	19	3,68×10 <sup>6</sup>	2,6	61	7,0
D3	10	1,94×10 <sup>6</sup>	0,4	26	1,1
D4	12	2,32×10 <sup>6</sup>	10	32	22
D5	18	3,48×10 <sup>6</sup>	21	48	58
D6	26	5,03×10 <sup>6</sup>	5,0	73	15
<b>MWCNT (-OH)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	10	1,94×10 <sup>6</sup>	1,2	24	2,7
L4	18	3,48×10 <sup>6</sup>	3,5	32	5
L5	28	5,42×10 <sup>6</sup>	3,4	62	5,7
D3	12	2,32×10 <sup>6</sup>	0,5	30	0,7
D4	16	3,10×10 <sup>6</sup>	12	30	15
D5	15	2,90×10 <sup>6</sup>	17	42	30
D6	27	5,23×10 <sup>6</sup>	3,4	62	7,8
<b>MWCNT (-COOH)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	8	1,54×10 <sup>6</sup>	0,8	27	4,3
L4	15	2,90×10 <sup>6</sup>	2,9	42	10
L5	27	5,23×10 <sup>6</sup>	2,1	76	8,0
D3	10	1,94×10 <sup>6</sup>	0,2	27	1,2
D4	16	3,10×10 <sup>6</sup>	7	36	27
D5	14	2,71×10 <sup>6</sup>	12	32	36
D6	18	3,48×10 <sup>6</sup>	4	48	9

DWCNT için kırılma zamanları MWCNT bileşiklerine nazaran daha geç sürede oluşmuştur (Tablo 5.12). Adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde özellikle DWCNT-saf ve DWCNT-OH türleri için MWCNT türlerine göre artış gözlenmiştir. D5 için adsorpsiyon kapasitesi değerleri 34 mg/ g DWCNT-COOH, 39 mg/g DWCNT-OH ve 45 mg/g DWCNT-saf olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 5.12:** DWCNT adsorpsiyon deney sonuçları

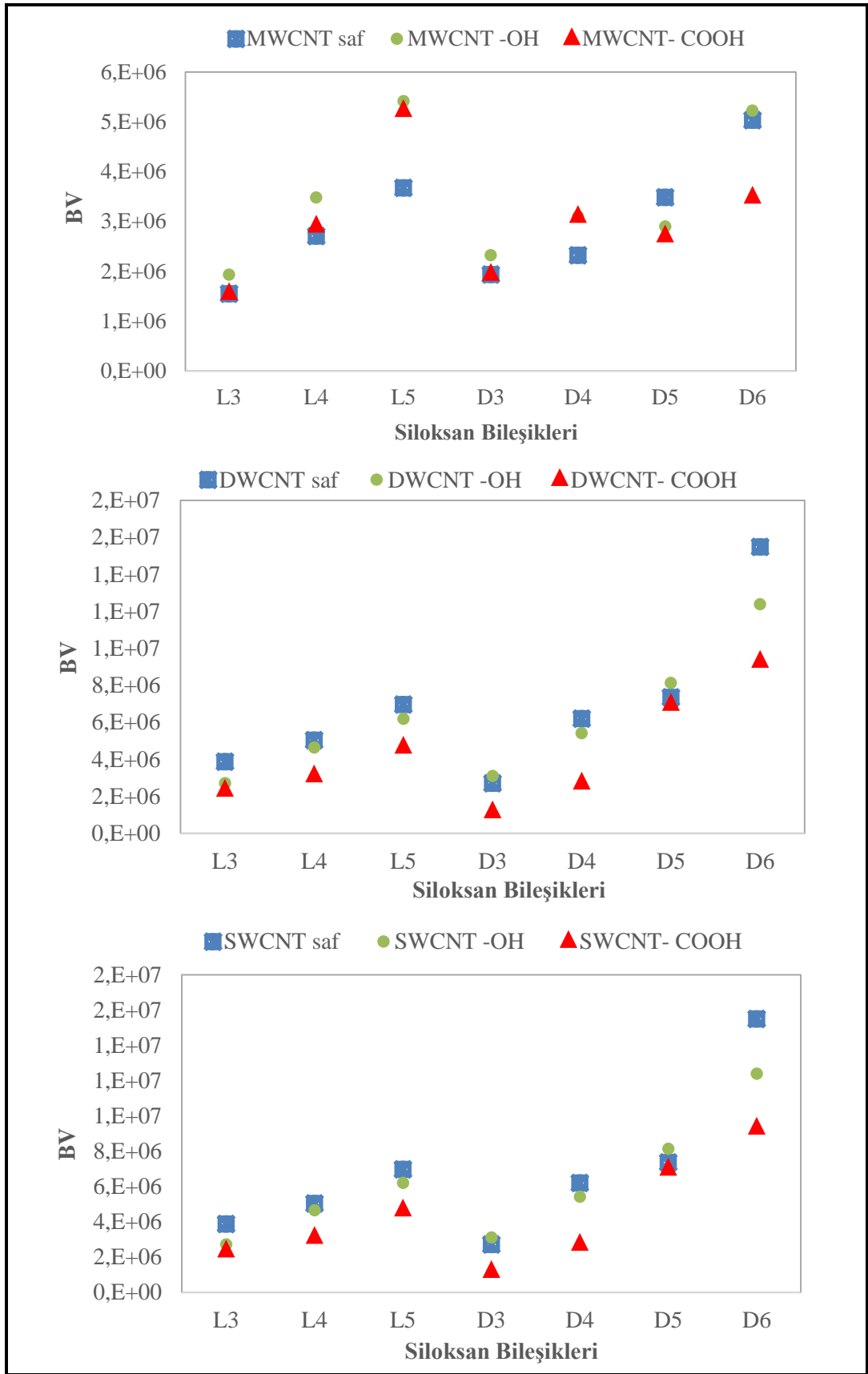
<b>DWCNT (saf)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	20	$3,87 \times 10^6$	2,8	48	6,4
L4	26	$5,03 \times 10^6$	6,1	64	14
L5	36	$6,97 \times 10^6$	4,5	70	8,9
D3	14	$2,71 \times 10^6$	0,5	28	1,2
D4	32	$6,19 \times 10^6$	22	70	52
D5	38	$7,35 \times 10^6$	39	85	95
D6	80	$15,5 \times 10^6$	16	140	28
<b>DWCNT (-OH)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	14	$2,71 \times 10^6$	2,2	28	4
L4	24	$4,65 \times 10^6$	5,6	60	13
L5	32	$6,19 \times 10^6$	4,1	70	8,4
D3	16	$3,10 \times 10^6$	0,7	36	1,5
D4	28	$5,42 \times 10^6$	18	56	43
D5	42	$8,13 \times 10^6$	45	100	118
D6	64	$12,4 \times 10^6$	12	130	25
<b>DWCNT (COOH)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	12	$2,32 \times 10^6$	1,8	24	3,5
L4	16	$3,10 \times 10^6$	3,5	56	10
L5	24	$4,65 \times 10^6$	3,0	42	5,2
D3	6	$1,16 \times 10^6$	0,2	16	0,8
D4	14	$2,71 \times 10^6$	10	48	35
D5	36	$6,97 \times 10^6$	34	80	80
D6	48	$9,29 \times 10^6$	9	100	19

En yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve kırılma zamanları ise SWCNT türleri ile sağlanmıştır (Tablo 5.13). Özellikle kırılma noktası zamanlarında SWCNT-saf, SWCNT-OH ve SWCNT-COOH türlerinde sırasıyla D5 için 60mg/g, 42mg/g ve 43mg/g, D4 için ise 25 mg/g, 14 mg/g ve 15 mg/g olan kapasite değerlerine ulaşılmıştır

**Tablo 5.13:** SWCNT adsorpsiyon deney sonuçları

<b>SWCNT (saf)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	22	9,29×10 <sup>6</sup>	3,2	48	6,6
L4	32	13,2×10 <sup>6</sup>	7,5	68	14,4
L5	44	17,4×10 <sup>6</sup>	5,8	90	11
D3	20	8,13×10 <sup>6</sup>	0,7	42	1,7
D4	38	14,5×10 <sup>6</sup>	25	75	55
D5	64	25,2×10 <sup>6</sup>	60	130	130
D6	100	36,8×10 <sup>6</sup>	22	190	36
<b>SWCNT (-OH)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	12	2,32×10 <sup>6</sup>	1,8	28	3,4
L4	18	3,48×10 <sup>6</sup>	4,5	50	10,6
L5	28	5,42×10 <sup>6</sup>	3,7	52	7,1
D3	12	2,32×10 <sup>6</sup>	0,5	26	1,1
D4	20	3,87×10 <sup>6</sup>	14	52	38
D5	40	7,74×10 <sup>6</sup>	42	85	43
D6	50	9,68×10 <sup>6</sup>	15	105	12
<b>SWCNT (COOH)</b>					
<b>UMS</b>	<b>Kırılma zamanı (sa)</b>	<b>BV</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Tükenme zamanı (sa)</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>
L3	14	2,71×10 <sup>6</sup>	2	26	3,8
L4	28	5,42×10 <sup>6</sup>	5,3	64	12,5
L5	30	5,80×10 <sup>6</sup>	4	75	8,1
D3	18	3,48×10 <sup>6</sup>	0,5	30	1,1
D4	24	4,65×10 <sup>6</sup>	15	46	36
D5	46	8,90×10 <sup>6</sup>	43	110	110
D6	70	13,55×10 <sup>6</sup>	12	150	28

CNT adsorban türünün siloksanların adsorpsiyonunda ilk kez kullanılmasından dolayı adsorpsiyon performansı literatür ile kıyaslanamamıştır.



Şekil 5.23: Kırılma noktalarında CNT adsorbanlarının artırılmış yatak hacimleri

### 5.2.3.1 CNT Yapısal Özelliklerinin Siloksan Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan CNT adsorbanlarına ait tüm fiziksel özellikler yapılan analizler sonucunda Tablo 5.14'te belirtilmiştir.

CNT fiziksel özellikleri incelendiğinde BET'e özgü yüzey alanlarının özellikle DWCNT ve SWCNT türleri için yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun ile birlikte mezogözeneklilik değerleri de çalışılan 3 farklı tür içinde %90 seviyesinin üzerinde hesaplanmıştır. MWCNT türlerinde mezogözeneklilik yüzdesinin %99 olmasına karşın diğer türlere kıyasla BET spesifik yüzey alanları oldukça düşüktür. Bu da 3 tür içinde MWCNT'nin en düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmasını açıklayabilir. Öte yandan DWCNT ve SWCNT adsorbanlarında yüksek BET yüzey alanları nispeten yüksek mezogözeneklilik ile beraber adsorpsiyon kapasitesinde artışa teşvik etmektedir. CNT'lerin uzunluk eksenini boyunca yüksek van der Waals kuvvetleri etkileşimi nedeniyle daha çok mezogözeneklere sahip olduğu bilinmektedir. (Gupta ve diğ. 2011; Saleh ve Gupta 2012). Bu durumda yüksek van der Waals etkileşiminin CNTlerin siloksan adsorpsiyonunda başarılı olmasını açıklamaktadır.

Yüksek gözenek hacimlerine ve düşük oksijen içeriğine, özellikle de düşük karboksilik ve fenolik grup muhtevasına sahip olan AC'ler, yüksek giderim kapasitelerine ulaşmak ve adsorbanın termal rejenerasyonunu kolaylaştırmak için siloksan gideriminde önerilmektedir (Cabrera-Codony ve diğ. 2014). Bu çalışmada karboksilik CNT grupları incelendiğinde daha düşük adsorpsiyon kapasitelere elde edilmiştir. Bu durum BET yüzey alanlarının daha az olması ile birlikte karboksilik grupların siloksan giderimini olumsuz etkilediği ile de açıklanabilir.

**Tablo 5.14:** CNT adsorbanlarının fiziksel özellik parametreleri

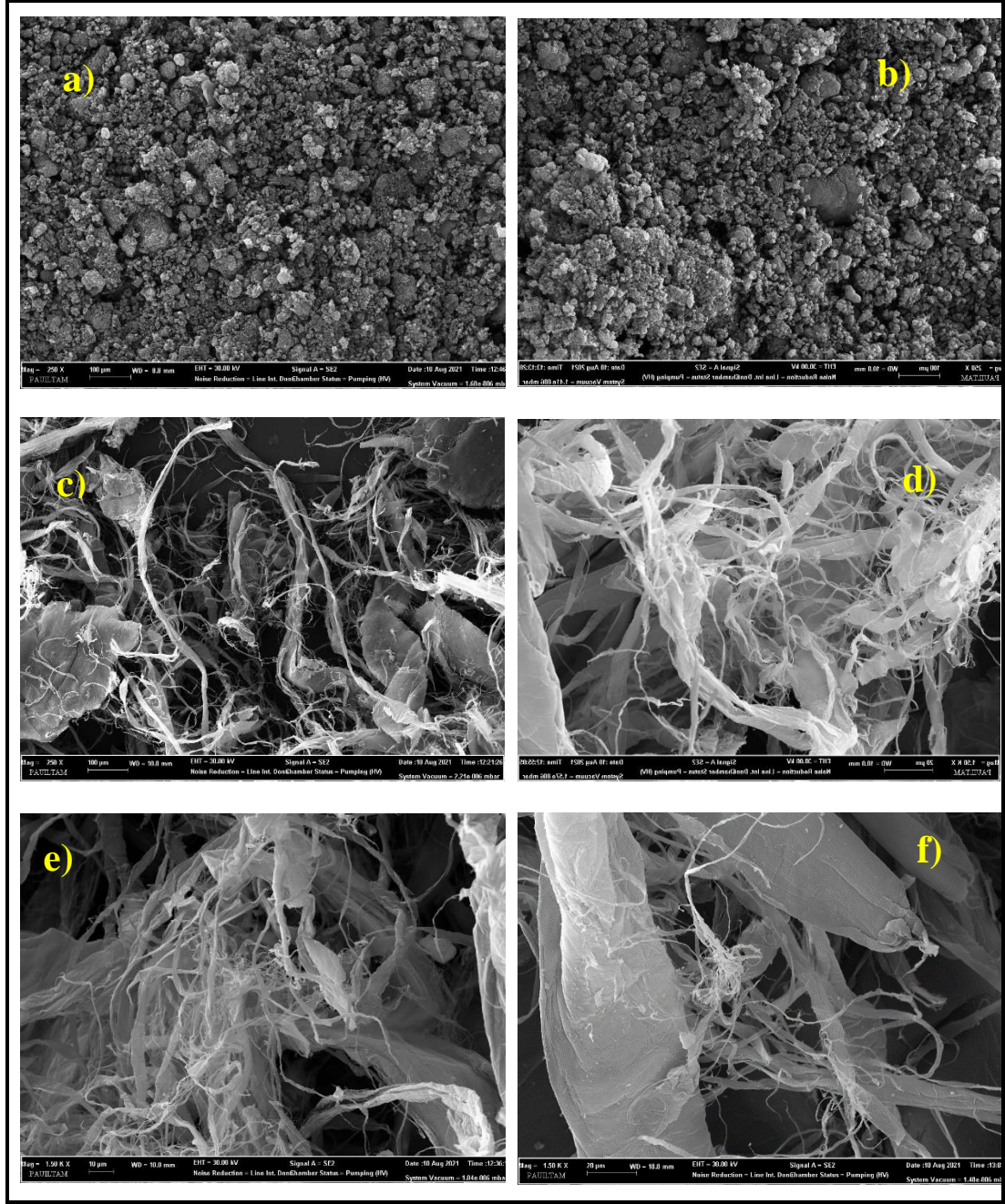
<i>Adsorbanlar</i>	MWCNT	MWCNT	MWCNT	DWCNT	DWCNT	DWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT
<i>Fonksiyonel grup</i>	saf	-OH	-COOH	saf	-OH	-COOH	saf	-OH	-COOH
<i>Marka</i>	Timesnano	Timesnano	Timesnano	Nanografi	Nanografi	Nanografi	Nanografi	Timesnano	Nanografi
<i>Dış çap boyutu (nm)</i>	8-15	8-15	8-15	2-4	2-4	2-4	1-2	1-2	1-2
<i>Saflık (% ağırlık)</i>	>95	>95	>95	>65	>65	>65	>92	>90	>65
<i>Uzunluk (µm)</i>	~50	~50	~50	48	48	48	5-35	5-30	5-35
<i>Fonksiyonel grup içeriği (%)</i>	-	3.70	2.56	-	2.6	2.6	-	3.96	2.7
<i>BET yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</i>	146	150	130	730	629	432	870	536	626
<i>Mikrogözenek yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</i>	2.73	6.68	17.6	318.84	261.58	187.29	374	252	283
<i>Dış yüzey alanı (%)</i>	98	96	86	56	58	57	57	53	54
<i>Toplam gözenek hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</i>	0.853	1	0.868	1.85	1.03	1.051	2.16	1.19	1.49
<i>V<sub>mezo</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</i>	0.848	0.99	0.859	1.71	0.92	0.97	2	1.07	1.36
<i>Ortalama gözenek boyutu (nm)</i>	23.4	26.71	26.65	10.11	6.53	9.72	9.95	8.84	9.53
<i>V<sub>mezo</sub> (%)</i>	99	99	99	92	89	92	93	90	91

Temiz ve biyogazla kirlenmiş CNT numunelerinde (MWCNT, DWCNT, SWCNT saf türleri) SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Temiz CNT partikülleri, iyi gelişmiş gözeneklere sahip, CNT tipik özelliklerini gösterirken kirlenmiş MWCNTlerde büyük deliklerde çeşitli boyutlarda, SWCNT ve DWCNT türlerinde lifler üzerinde kristaller görülmüştür (Şekil 5.24 (b), (d) ve (f)). Mezogözenekler üzerinde gözlemlenen büyük kristaller büyük olasılıkla sülfür bileşikler iken küçük kristaller ise silikon bileşiklerini göstermektedir. Her üç adsorban için EDS spektrumlarında silikon içeriğinde ve kükürt içeriğinde artış gözlemlenmiştir (Tablo 5.15). Bu nunla birlikte her adsorban içinde oksijen içeriğinin azaldığı görülmüştür. Bu durum, CNT türlerinin hem H<sub>2</sub>S hem de Si ile reaksiyona girdiğini açıklayabilir. Biyogazda bulunan diğer kirleticilerin varlığı adsorbanların yüksek yüzey alanları ve mezogözenekliliğine rağmen adsorpsiyon kapasitesinde düşmelere sebep olabilmektedir.

**Tablo 5.15:** CNT adsorbanlarının EDS elementel kompozisyonu

AC	Karbon (%)	Oksijen (%)	Silisyum (%)	Kükürt (%)	Diğer (%)
MWCNT-saf (temiz)	86,34	6,19	-	-	7,47
MWCNT-saf (kirli)	79,72	4,25	2,80	4,48	7,75
DWCNT-saf (temiz)	77,35	6,52	-	-	16,12
DWCNT-saf (kirli)	74,67	3,75	3,15	5,92	13,41
SWCNT-saf (temiz)	84,67	7,86	-	-	7,48
SWCNT-saf (kirli)	79,72	4,75	3,48	5,19	6,86

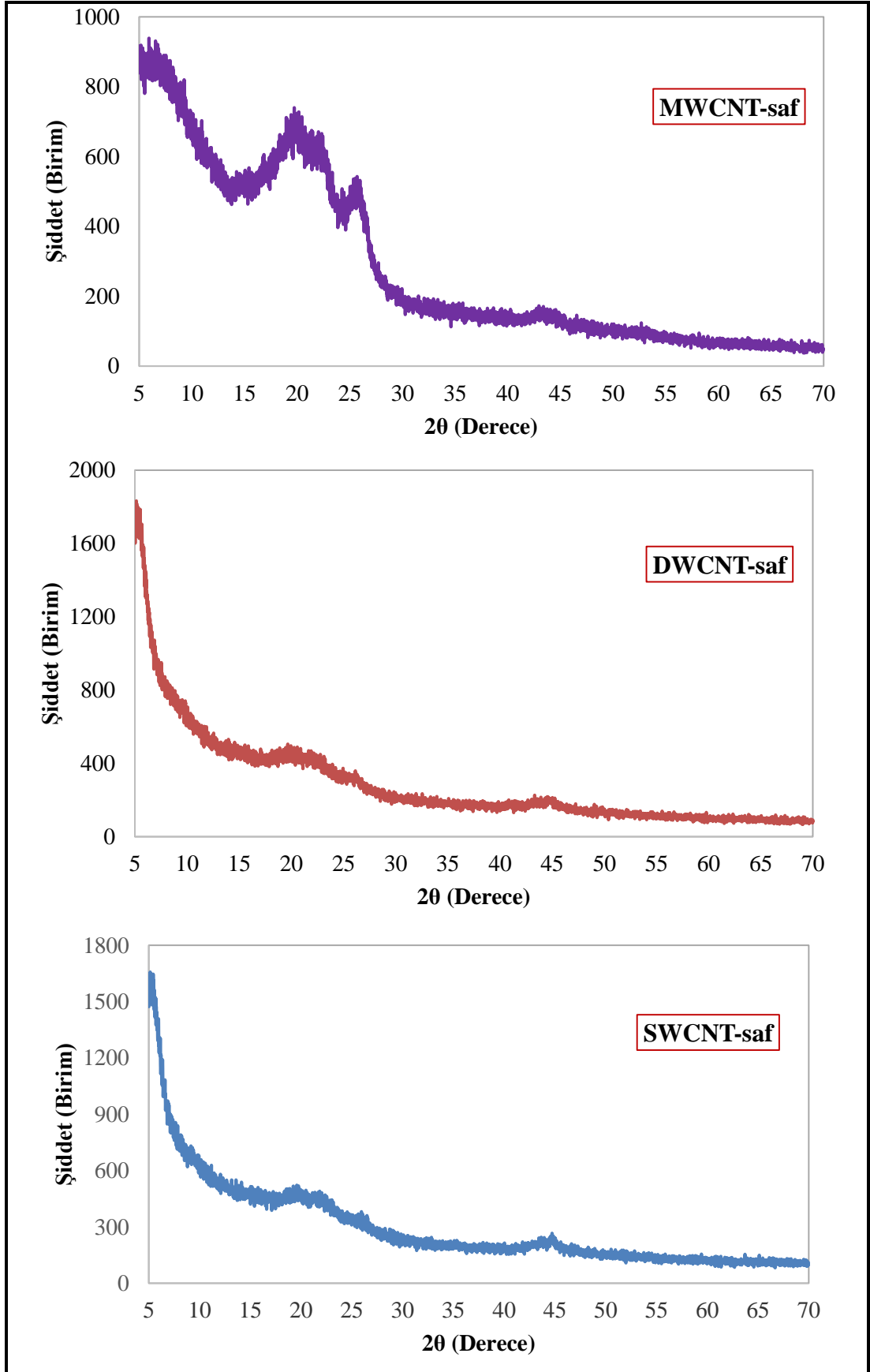
CNT'ler saf türleri için X-ışını difraksiyon (XRD) modelleri Şekil 5.25'te gösterilmektedir. 3 tür içinde ana tepe noktaları  $2\theta > 10^\circ$ 'nin altında en keskin pikler görüntülenmiştir. Bu bileşiğin kristal yapısını ifade etmektedir.



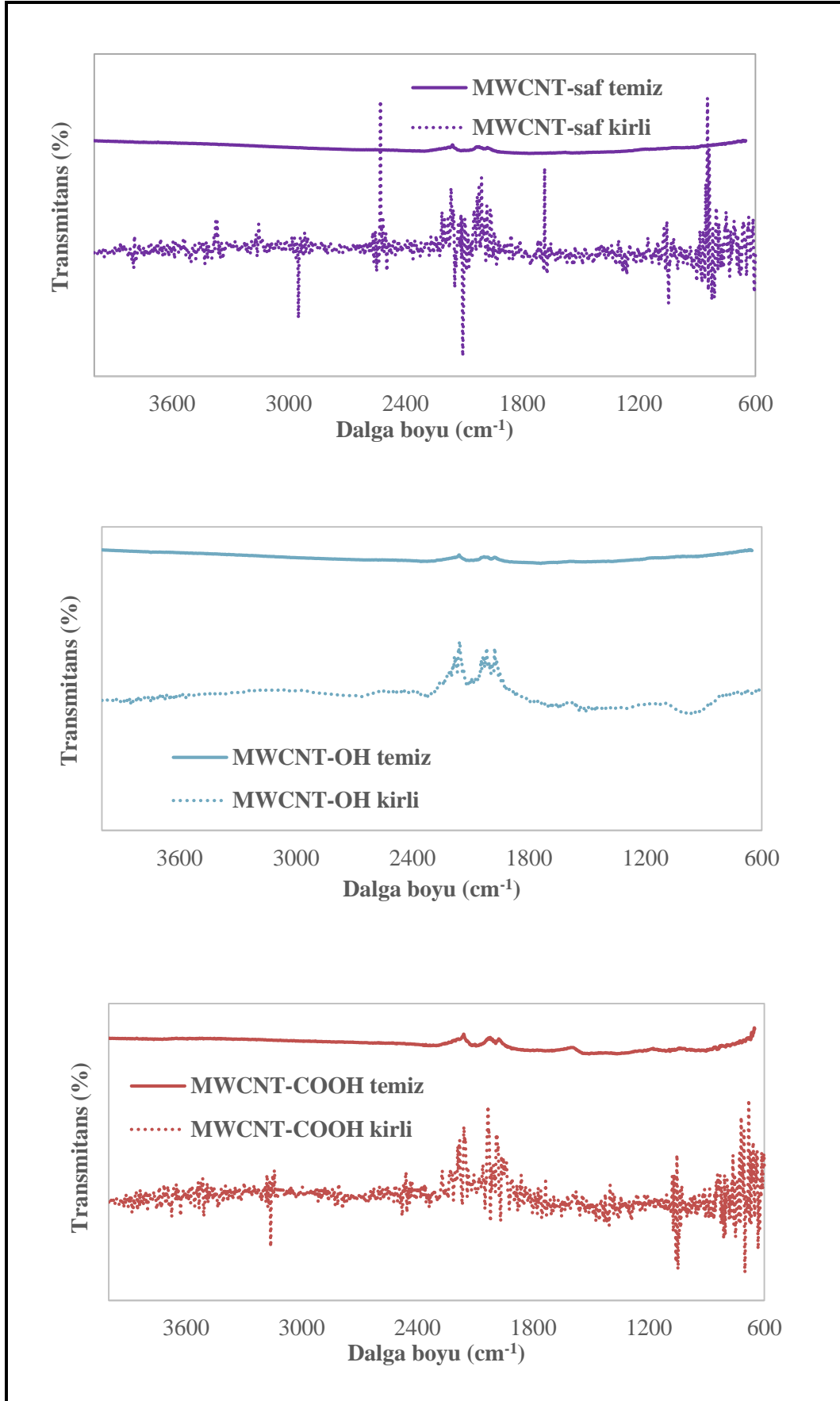
**Şekil 5.24:** CNT adsorbanlarının SEM görüntüleri **a)** MWCNT-saf **b)** Biyogaz akımı ile kirlenmiş MWCNT-saf **c)** DWCNT-saf **d)** Biyogaz akımı ile kirlenmiş DWCNT-saf **e)** SWCNT-saf **f)** Biyogaz akımı ile kirlenmiş SWCNT-saf



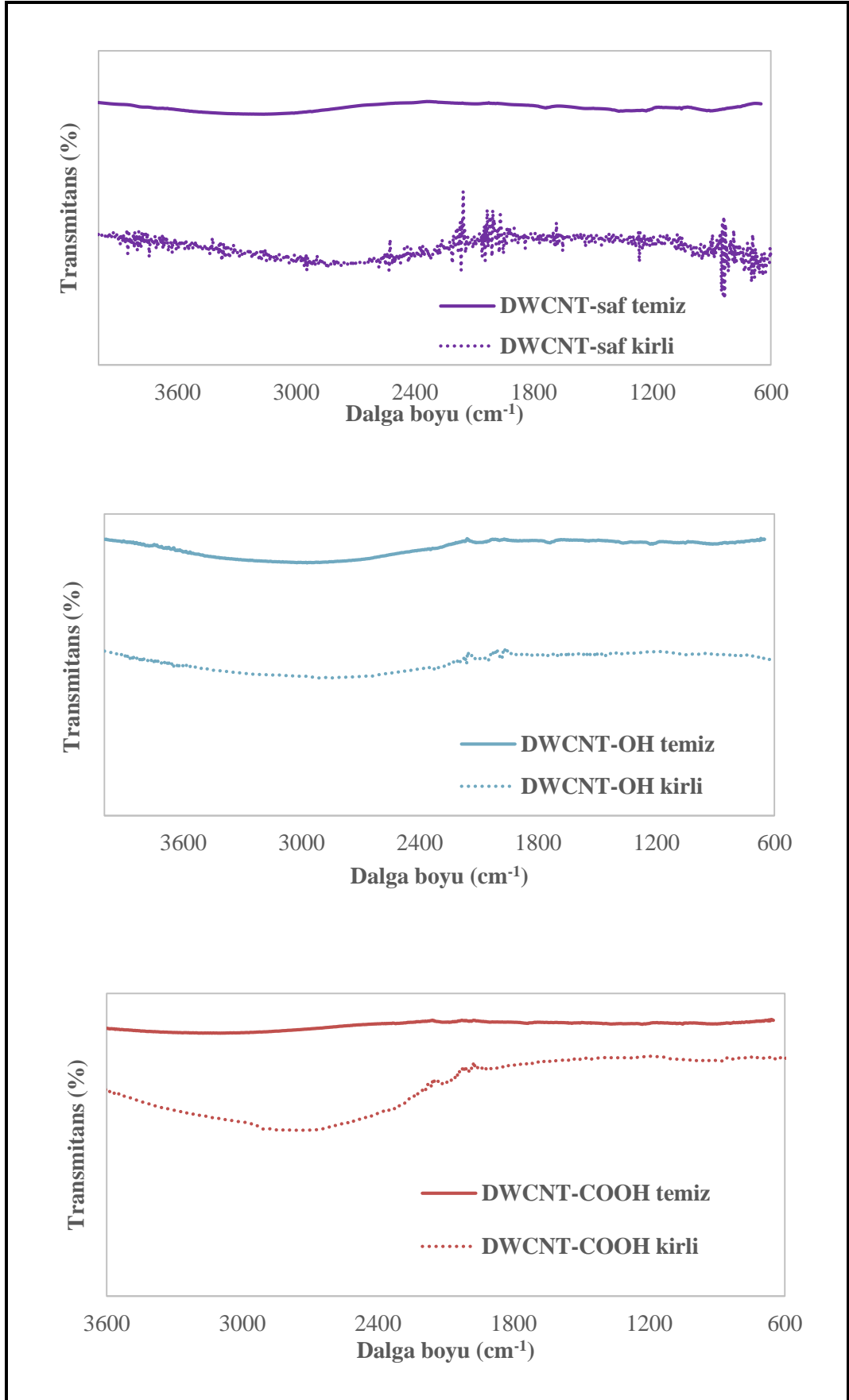
Temiz ve biyogaz adsorpsiyonu sonucu kirli CNT adsorbanlarının (FTIR) spektrumları, 600 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında Şekil 5.26 – 5.28’ de gösterilmiştir. CNT’lerin karakteristik pikleri 3432  $\text{cm}^{-1}$ , 1267  $\text{cm}^{-1}$ , 1089  $\text{cm}^{-1}$ , 907  $\text{cm}^{-1}$  bantları üzerinde her CNT türünde de gözlemlenmektedir. 3432  $\text{cm}^{-1}$  ve 1267  $\text{cm}^{-1}$ ’deki piklerde karboksil grubunun O-H ve C=O bağlarını gösteren bantlar ile CNT’lerin karboksil işlevselleşmesi doğrulanmıştır (Saadattalab ve Gholami 2016). Karboksilik asit grubundaki (O=C–OH) germe titreşimleriyle ilgili olan 1720  $\text{cm}^{-1}$ ’de bant SWCNT ve MWCNT için gözlemlenmiştir (de Menezes ve diğ. 2018). 880  $\text{cm}^{-1}$ , 1100  $\text{cm}^{-1}$  ve 480  $\text{cm}^{-1}$  bandı SWCNT-saf, DWCNT-saf ve DWCNT-OH türleri hariç hepsinde gözlemlenmiştir. Bunlar Si–O–Si bağlarının simetrik gerilme titreşimleri olarak tanımlanmaktadır. Tüm CNT türleri için UMS ile kirlenmiş örneklerde 2400-3400  $\text{cm}^{-1}$  arasında SiOH veya H<sub>2</sub>O’nun titreşim kombinasyonları gözlemlenirken 1860  $\text{cm}^{-1}$  bandında SiO<sub>2</sub> ağının titreşimleri görülmüştür (Putz ve Putz 2012). UMS’lerin MWCNT adsorpsiyonu sonrası, OH bağı titreşimlerine atanan 1687  $\text{cm}^{-1}$ ’de bir bant gözlemlenmiştir. Bu durum, siloksan halkasının açılması ve daha fazla polimerizasyonun bir sonucu olarak oluşan siloksan polimerlerinin varlığını göstermektedir (Finocchio ve diğ. 2009). Ayrıca 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$  arasında CNT adsorbanlarında S=O varlığını gösteren büyük ya da küçük bantlar gözlemlenmiştir.



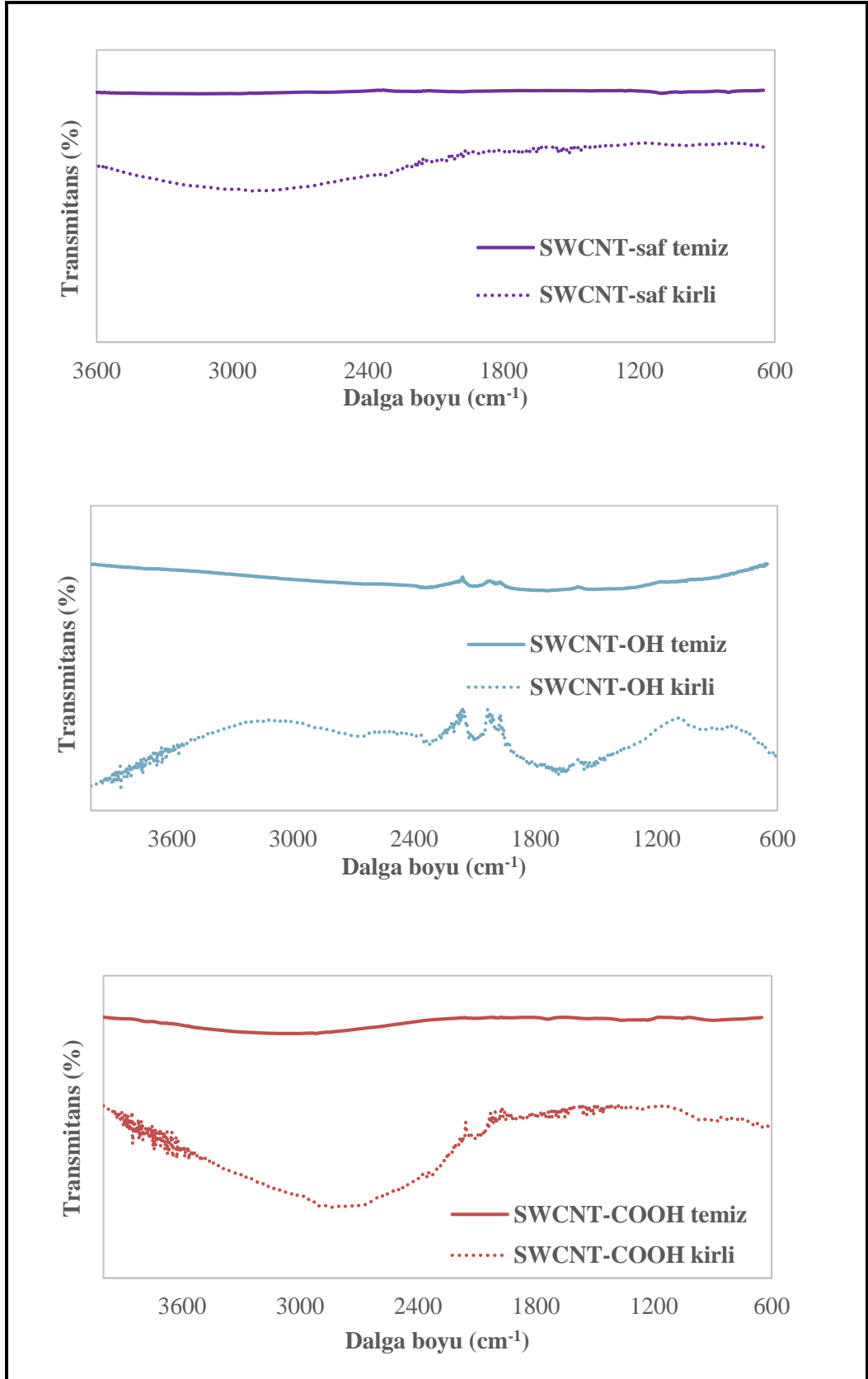
Şekil 5.25: CNT adsorbanlarında X-Işını Difraksiyonu.



Şekil 5.26: Temiz ve kirli MWCNT adsorbanlarının FTIR grafikleri



Şekil 5.27: Temiz ve kirli DWCNT adsorbanlarının FTIR grafikleri



Şekil 5.28: Temiz ve kirli SWCNT adsorbanlarının FTIR grafikleri

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyogazın etkin kullanımı için arıtılması noktasında siloksan bileşiklerinin giderimi, H<sub>2</sub>S bileşiği kadar önemlidir. Bu çalışma ile ülkemizde ilk defa bir AAT biyogaz ünitesinden sahada örnekleme yapılarak UMS bileşiklerinin konsantrasyonları belirlenmiştir. Aynı zamanda sahada adsorpsiyon çalışmaları ile farklı adsorbanlar kullanılarak bu adsorbanlarda siloksan adsorpsiyon kapasiteleri de ortaya konmuştur.

Siloksan konsantrasyonlarının ölçülmesinde ham gazdan siloksanın impinger ile solvante absorpsiyonu ve Tedlar torbasından siloksanın impinger ile solvante absorpsiyonu olmak üzere iki farklı yöntem denenmiş ancak Tedlar torbası sonrası örneklenen siloksan konsantrasyonlarında siloksan bileşiklerinin farklılığına göre % 10-30 arasında kayıplar gözlenmiştir. Bu da sahada yapılan direk ölçümler ile daha doğru konsantrasyon değerlerine ulaşabildiğini göstermiştir. Tesise gelen atıksu yükündeki dalgalanmalara bağlı olarak UMS konsantrasyon değerlerinin değiştiği gözlemlenmiş olup üç aylık süreçte farklı zamanda yapılan örnekleme sonuçlarında L3, L4 ve L5 konsantrasyonları sırasıyla  $0,616 \pm 0,201 \text{ mg/m}^3$ ,  $0,957 \pm 0,377 \text{ mg/m}^3$ ,  $0,517 \pm 0,200 \text{ mg/m}^3$  iken D3, D4, D5 ve D6 konsantrasyonları ise sırasıyla  $0,187 \pm 0,135 \text{ mg/m}^3$ ,  $3,07 \pm 0,66 \text{ mg/m}^3$ ,  $4,67 \pm 1,02 \text{ mg/m}^3$  ve  $0,889 \pm 0,228 \text{ mg/m}^3$  olarak impinger örnekleme ile hesaplanmıştır.

Siloksan adsorpsiyon testleri, 2 farklı ticari GAC, ZIF-8 ve Cu-BTC olmak üzere 2 farklı MOF yapısı ve 9 farklı CNT adsorbanları ile gerçek biyogaz akımında gerçekleştirilmiştir.

Gerçek biyogaz akımında, adsorbanların performanslarının ve yapısal özelliklerinin siloksan adsorpsiyonları üzerindeki etkisinin araştırılmasının hedeflendiği çalışma sonucunda, incelenen her siloksan bileşiği için GAC türleri arasında AC2'nin adsorpsiyon kapasitesinin AC1 adsorbanından daha yüksek olduğunu ortaya konmuştur. AC'lerin elementel ve fiziksel yapısının benzer olmasına ve AC1 yüzey alanının AC2'den daha yüksek olmasına rağmen, yüksek mezoporozite aşırı van der Waals etkileşimine neden olduğundan dolayı AC2'nin siloksan gideriminde daha etkili olduğu sonucunu doğurmuştur. AC2'nin nispeten daha yüksek mezogözenek hacmi sayesinde siloksan bileşiklerinin adsorpsiyonunda daha yüksek

adsorpsiyon potansiyeline ulaştığı söylenebilir. Dahası, AC2'nin daha küçük gözenek boyut oranının da adsorpsiyon oranının artmasına neden olabileceğini düşündürmektedir. Öte yandan, EDS sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, AC1, AC2'den daha fazla H<sub>2</sub>S adsorbe etmiştir ve bu durum da aynı zamanda AC1'in neden daha düşük siloksan adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu açıklayabilmektedir. Bu bulgular dikkate alındığında adsorbanın fiziksel özelliklerinin siloksan gideriminde kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir. Siloksan giderme işleminde AC1 adsorbanı AC2 adsorbanı kadar iyi performans göstermemekle birlikte, biyogazdaki diğer kirletici bileşikler göz önünde bulundurularak biyogaz saflaştırma işleminde AC2 kadar AC1 adsorbanını da pratikte kullanmak mümkündür.

Siloksanların adsorpsiyonunda ilk defa çalışılmış olan MOF ve CNT adsorbanları ile yapılan örneklemelerde çok düşük adsorban dozlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. MOF bileşiklerinde nispeten olumlu sonuçlar elde edilse de istenen verim alınamamıştır. MOF bileşiklerinin yüksek yüzey alanına sahip olması UMS adsorpsiyonu için yeterli olmamış bununla birlikte mezogözenekliliğinin de az olması sebebiyle istenen van der Waals etkileşimi sağlanamamıştır. Ancak MOF bileşiklerinin, geniş yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek boyutları, kontrol edilebilir gözenek yüzey özellikleri gözönünde bulundurulduğunda membran materyali ya da AC ile kompleks oluşturması sağlandığında güçlü bir UMS adsorbanı olmaya aday olduğu düşünülmektedir.

CNT adsorbanlarının BET spesifik yüzey alanı, toplam gözenek boyutu ve mezogözenekliliği gibi yapısal özellikleri incelenmiştir. Bir adsorbanının yüzey alanının ve mezogözenek dağılımının artırılmasının büyük molekül yapıları UMS bileşiklerinin adsorpsiyonunda ciddi artışlara neden olabileceği düşünülmüştür. CNT'lerin uzunluk ekseninde boyunca yüksek van der Waals kuvvetleri etkileşimi de siloksan adsorpsiyonunda başarılı olmasını açıklamaktadır. En yüksek adsorpsiyon kapasiteleri SWCNT-saf, DWCNT-saf ve DWCNT-OH türleri ile sağlanmıştır. Karboksilik grupların siloksan adsorpsiyonunda diğer türlere göre daha başarısız olduğu tespit edilmiştir. SWCNT-COOH grubu için DWCNT-OH grubunda hesaplanan adsorpsiyon performanslarına ulaşmasında en büyük payın yüksek yüzey alanına sahip olması ile açıklanabilmektedir. Fonksiyonelliğin ve CNT türünün siloksan adsorpsiyonunda gösterdiği performans ayrıca FTIR analizleri ile de

açıklanmıştır. Yüzey alanı MWCNT türlerinde her ne kadar küçük olsa da adsorpsiyon performansı diğer CNT türlerine göre başarısız olmamıştır bu da duvar sayısının fazla olmasının siloksan adsorpsiyonunu olumlu etkileyebildiği yönünde açıklanabilir. EDS analizleri biyogaz adsorpsiyonu sonrasında hem silisyumun hem de H<sub>2</sub>S bileşiğinin adsorban yüzeyinde tutulduğunu doğrulamıştır. Bu durum, adsorpsiyon kapasitelerinde düşüşün sebebini de açıklamaktadır.

CNT'lerde mezogözenekliliğin oldukça yüksek olması (yaklaşık %97) büyük moleküllü UMS bileşiklerinin adsorpsiyonunda efektif şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte ileriki dönemlerde CNTlerin yüzey yapısının fonksiyonlandırılması ve kombine olarak membranlar gibi farklı materyaller ile kullanılması ile daha verimli adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabileceği ön görülmektedir.

Geçmiş çalışmalar incelendiğinde siloksanların atıksu arıtma sürecinde dönüşümü ve mikrobiyal metabolizma mekanizması tam olarak rapor edilmemiştir. Bu nedenle, atıksu arıtma tesislerinde siloksanların taşınımı ve dönüşümü ile ilgili çalışmalar biyogazdaki siloksanların uzaklaştırılması için önlemler sağlayabilir.

Çalışılan adsorbanların ayrıca H<sub>2</sub>S giderimindeki giderim performansının araştırılması ve bu giderim sırasında CH<sub>4</sub> kaybının en aza indirilerek etkin gaz arıtımının sağlanması, biyogazın efektif kullanımı önünde oldukça önem taşımaktadır.



## 7. KAYNAKLAR

Accettola, F., Guebitz, G.M. and Schoeftner, R., “Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10, 211–218, (2008).

Ajhar M. and Melin T., “Siloxane removal with gas permeation membranes”, *Desalination*, 200, 234–235, (2006).

Apul, O.G., Zhou, Y. and Karanfil, T., “Mechanisms and modeling of halogenated aliphatic contaminant adsorption by carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, 295, 138-144, (2015).

Arnold, M., "Reduction and monitoring of biogas trace compounds" *VTT Tiedotteita*, Araştırma notu, 2496, 84 pages, (2009).

Atci, E. and Keskin, S., “Understanding the potential of zeolite imidazolate framework membranes in gas separations using atomically detailed calculations”, *American Chemical Society*, 116, 15525-15537, (2012).

Bach, M.T., “Impact of surface chemistry on adsorption: tailoring of activated carbon”, Ph.D Thesis, *University of Florida*, 132 pages, (2007).

Bak, C., Lim, C-J., Kim, Y-D. and Kim, W-S., “Multi-stage adsorptive purification process for improving desulfurization performance of biogas”, *Chemical Engineering Journal*, 165, 859-863, (2019).

Beg, S., Rahman, M., Jain, A., Saini, S., Hasnain, M.S., Swain, S., Imam, S., Kazmi, I. and Akhter, S., "Chapter 4 - Emergence in the functionalized carbon nanotubes as smart nanocarriers for drug delivery applications", *Fullerens, Graphenes and Nanotubes, A Pharmaceutical Approach*, 105-133, (2018).

Beg, S., Rizwan, M., Sheikh, A.M., Hasnain, M.S., Anwer, K. and Kohli, K., “Advancement in carbon nanotubes: basics, biomedical applications and toxicity”, *J. Pharm. Pharmacol.*, 63, 141-163, (2010).

Bhattacharya, B. and Ghoshal, D., “Selective carbon dioxide adsorption by mixedligand porous coordination polymers”, *Cryst. Eng. Comm.*, 17(44), 8388–8413, (2015).

Bianco, A., Kostarelos, K. and Prato, M., “Applications of carbon nanotubes in drug delivery”, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 9, 674-679, (2005).

Biemmi, E., Christan, S., Stock, N. and Bein, T, “High through screening of synthesis parameters in the formation of metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1”, *Microporous Mesoporous Mater.*, 117, 111-117, (2009).

Bilgiç, C. and Bilgiç, Ş., "Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to analysis of clays", *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 37-46, (2019).

Bletsou, A.A, Asimakopoulos, A.G., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S. and Kannan, K., “Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece”, *Environmental Science & Technology*, 47, 1824–1832, (2013).

Brothers Jr., H.M., Bovens, E., Bruni, A., Habitz, T.M., Hamachi, T., Han, Y., Ji, Z., Kerbleski, J.J., Letouche, C., Lu, Y.D., Hguyen, R., Rivard, M.L., Qi, X., Shoji, M., Tanaka, T. and Tecklenburg Jr., R.E., “A practical gas chromatography flame ionization detection method for the determination of octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, and dodecamethylcyclohexasiloxane in silicone emulsions”, *Journal of Chromatography A*, 1441, 116-125, (2016).

Cabrera-Codony, A., Santos-Clotas, E., Ania, C.O. and Martin, M.J., “Competitive siloxane adsorption in multicomponent gas streams for biogas upgrading”, *Chemical Engineering Journal*, 344, 565-573, (2018).

Cabrera-Codony, A., “Siloxane removal in the energy recovery of biogas: Sequential adsorption / oxidation processes”, Ph.D. Thesis, *University of Girona*, 154 pages, (2016).

Cabrera-Codony, A., Gonzalez-Olmos, R. and Martin, M.J., “Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes”. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 501-508, (2015).

Cabrera-Codony, A., Montes-Moran, M.A., Sanchez-Polo, M., Martin, M.J. and Gonzalaes-Olmas, R., “Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal”, *Environmental Science & Technology*, 48, 7187-7195, (2014).

Cacho-Bailo, F., Seoane, B., Téllez, C. and Coronas J., “ZIF-8 Continuous Membrane on Porous Polysulfone for Hydrogen Separation”, *J. Membr. Sci.*, 464, 119-126, (2014).

Chaemchuen, S., Kabir, N.A., Zhou, K. and Verpoort, F., “Metal organic frameworks for upgrading biogas via CO<sub>2</sub> adsorption to biogas green energy”, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9304-9332, (2013).

Chen, X.Y., Vinh-Thang, H., Ramirez, A.A., Rodrigue, D., and Kaliaguine, S., “Membrane gas separation technologies for biogas upgrading”, *Royal Society of Chemistry*, 5, 24399-24448, (2015).

Chen, B., Xiang, S. and Qian, G., “Metal– organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules”, *Accounts of Chemical Research*, 43, 1115-1124, (2010).

Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G. and Williams, I.D., “A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ”, *Science*, 283, 1148-1150, (1999).

Cornejo, C. and Wilkie, A.C., “Greenhouse gas emissions and biogas potential from livestock in Ecuador”, *Energy Sustainable Dev.*, 14, 256–266, (2010).

de Menezes, B.R., Ferreira, F.V., Silva, B.C., Simonetti, E.A.N., Bastos, T.M., Cividanes, L.S. and Thim, G.P., "Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites", *Journal of Materials Science*, 53, 14311-14327, (2018).

Deng, J., Shao, Y., Ga, O.N., Deng, Y., Tan C., Zhou, S., Hu, X., "Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 193-194, 339-347, (2012).

Devia, C.R. and Subrenat, A., "Absorption of a linear (L2) and a cyclic (D4) siloxane using different oils: application to biogas treatment", *Environmental Technology*, 34, 3117-3127, (2013).

Dewil, R., Appels, L. and Baeyens, J., “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes”, *Energy Conversion Management*, 47, 1711–1722, (2006).

Elwell, A.C., Elsayed, N.H., Kuhn, J.N. and Joseph, B., “Design and analysis of siloxanes removal by adsorption from landfill gas for waste-to-energy processes”, *Waste Management*, 73, 189-196, (2018).

Engüllü, E.B., “Metal organik kafes yapı ve zeolitik imidazol kafes yapı nanokristallerinin sentezi ve polimer nanokompozitlerin hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 165 pages, (2017).

Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydın, A.Ö. and Hupp, J.T., “Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 15016–15021, (2012).

Férey, G., “Hybrid porous solids: past, present, future”, *Chemical Society Reviews*, 37, 191-214, (2008).

Finocchio, E., Montanari, T., Garuti, G., Pistarino, C., Federici, F. and Cugino, M., Busca, G., “Purification of biogases from siloxanes by adsorption: On the regenerability of activated carbon sorbents”, *Energy & Fuels*, 23, 4156-4159, (2009).

Fukushima, T., Horike, S., Inubushi, Y., Nakagawa, K., Kubota, Y., Takata, M. and Kitagawa, S., “Solid solutions of soft porous coordination polymers: fine tuning of gas adsorption properties”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (28), 4820–4824, (2010).

Gislon, P., Galli, S., and Monteleone, G., “Siloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents. Siloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents”, *Waste Management*, 33, 2687-2693, (2013).

Gong H., Chen Z., Fan Y., Zhang M. and Wu W., “Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption”, *Renewable Energy*, 83, 144-150, (2015).

Güçlü, Y., “Okzalamit grubu ile karbondioksit duyarlı yeni metal organik kafeslerin sentezi ve gaz adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırklareli, 169 pages, (2019).

Hagmann, M., Hesse E, Hentschel P. and Baurer, T., “Purification of biogas removal of volatile silicones”, *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Italy, 641–644, (2001).

Hayes, H.C., Saeed, S., Graening, G.J. and Kao, S., “A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas”, Technical notes, Air Toxics Ltd., (2002).

Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T. and Oleskowicz-Popiel, P. “The future of anaerobic digestion and biogas utilization”, *Bioresource Technology*, 100, 5478–5484, (2009).

Huertas, J.I., Giraldo, N., and Izquierdo, S., “*Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*”, Intech Open, 133-135, (2011).

Huppmann R., Lohoff H.W. and Schröder H.F., “Cyclic siloxanes in the biological wastewater treatment process-determination, quantification and possibilities of elimination”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354(1), 66-71, (1996).

Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354(6348), 56-58, (1991).

Jiang, T., Zhong, W., Jafari, T., Du, S., He, J., Fu, Y.-J., Singh, P. and Suib, S. L., “Siloxane D4 adsorption by mesoporous aluminosilicates”, *Chemical Engineering Journal*, 289, 356-364, (2016).

Kajolinna, T., Aakko-Saksa, P., Roine, J., and Kall, L., “Efficiency testing of three biogas siloxane removal systems in the presence of D5, D6, limonene and toluene”, *Fuel Processing Technology*, 139, 242-247, (2015).

King, C.J., “*Separation Processes*”, Dover Publications, 880 pages, (2013).

Kulkarni, H.V., “Occurrence of cyclo-siloxanes in wastewater treatment plants – Quantification and monitoring”. M.Sc, Thesis, *Colorado State University*, Colorado, (2012).

Lai, C., Wang, Z., Qin, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Liu, S., Li, L., Yi, X., Zhou, X., Ning, A., Ziwen, A., Shi, X., Feng, C., “Metal-organic frameworks as burgeoning materials for the capture and sensing of indoor VOCs and radon gases”, *Coordination Chemistry Reviews*, 427, art. no:213565, (2021).

Li, Y. and Yang, R.T., “Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177”, *Langmuir*, 23, 12937-12944, (2007).

Li, J.-R., Ma, Y., Mc Carthy, M.C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H.-K., Balbuena, P.B. and Zhou, H.-C., “Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks”, *Coord. Chem. Rev.*, 255, 1791-1823, (2011).

Ling, J., Ntiamoah, A., Xiao, P., Xu, D., Webley, P. and Zhai, Y., “Overview of CO<sub>2</sub> capture from flue gas streams by vacuum pressure swing adsorption technology”, *Austin J. Chem. Eng.*, 1(2), 1–7, (2014).

López, M.E., Rene, E.R., Veiga, M.C. and Kennes, C., “*Biogas technologies and cleaning techniques*”, Dordrecht: Springer, (2012).

Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., Kicsi, G., and Cowan, C.E., “Assessing the fate of new and existing chemicals: A five stage process,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 1618–1626, (1996).

Marine, S., Pedrouzo, M., Marce, R.M., Fonseca, I. and Borrull, F., “Comparison between sampling and analytical methods in characterization of pollutants in biogas”, *Talanta* 100, 145-152, (2012).

Marsh, H. and Reinoso, R.F., “*Activated Carbon*”, Amsterdam: Elsevier Science, 536 pages, (2006).

Matsui, T. and Imamura, S., “Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge” *Bioresource Technology*, 101, S29-S32, (2010).

McDonald, T.M., Lee, W.R., Mason, J.A., Wiers, B.M., Hong, C.S. and Long, J.R., “Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal–organic framework mmen-Mg<sub>2</sub> (dobpdc)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(16), 7056–7065, (2012).

Montanaria, T., Finocchio, E., Bozzano, I., Garutib, G., Giordanob, A., Pistarinoc, C. and Busca, G., “Purification of landfill biogases from siloxanes by adsorption: A study of silica and 13X zeolite adsorbents on hexamethylcyclotrisiloxane separation”, *Chemical Engineering Journal*, 165, 859–863, (2010).

Nam S., Namkoong W., Kang J. H., Park J., and Lee N., “Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test”, *Waste Management*, 33(10), 2091-2098, (2013).

Noroozi, B. and Mehdipour, M., “Activated Carbon Nanoadsorbents”, (ed: K.D. Sattler), *Carbon Nanomaterials Sourcebook*, Boca Raton: CRC Press, 707 pages, (2016).

Nouar, F., Eckert, J., Eubank, J.F., Forster, P., Eddaoudi, M., “Zeolite like metal-organic framework (ZMOFs) as hydrogen storage platform: Lithium and magnesium ion exchange and H<sub>2</sub>-(rho-ZMOF) interaction studies”, *J Am Chem Soc.*, 131(8), 2864-2870, (2009).

Nugent, P.S., Rhodus, V.L., Pham, T., Forrest, K., Wojtas, L., Space, B. and Zaworotko, M.J. “A robust molecular porous material with high CO<sub>2</sub> uptake and selectivity”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135(30), 10950–10953, (2013).

Oshita, K., Ishihara, M., Takaoka, M., Takeda, N., Matsumoto, S., Morisawa, S. and Kitayama, A., “Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas”, *Water Science & Technology*, 61, 2003-2010, (2010).

Prato, M., Kostarelos, K. and Bianco, A., “Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery”, *Acc. Chem. Res.*, 41, 60-68, (2008).

Putz, A.M. and Putz, M.V., "Spectral Inverse Quantum (Spectral-IQ) method for modeling mesoporous systems: Application on silica films by FTIR", *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 15925-15941, (2012).

Rasi, S., Läntelä, J. and Rintala, J., "Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review", *Energy Conversion and Management*, 52, 3369–3375, (2011).

Rasi, S., "Biogas composition and upgrading to biomethane", *Jyvaskyla Studies in Biological and Environmental Science*, 202, 79 pages, (2009).

Reinhart, D.R., "A review of recent studies on the sources of hazardous compounds emitted from solid waste landfills: A U.S. experience", *Waste Manage. Res.*, 11, 257-268, (1993).

Ricaurte Ortega, D. and Subrebat, A., "Siloxane treatment by adsorption into porous materials", *Environmental Technology*, 30, 1073-1083, (2009).

Rossol, D. and Schmelz, K., "Siloxane im Faulgas GWF, Wasser/Abwasser, Vol. 146(1), pp. 55–61, (2005).

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K.S., "*Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*", Academic Press, (2013).

Rowell, J. L., Spencer, E.C., Eckert, J., Howard, J.A. ve Yaghi, O.M., "Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework", *Science*, 309, 1350-1354, (2005).

Ruiling G., Shikun, C. and Zifu, L., "Research progress of siloxane removal from biogas", *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 10, 30-39, (2017).

Russo, V., Hmoudah, M., Broccoli, F., Iesce, M.R., Jung, O.-S. and Di Serio, M., "Applications of metal organic frameworks in wastewater treatment: A review on adsorption and photodegradation", *Frontier in Chemical Engineering*, 2, art. no:581487, (2020).

Saadattalab, V. and Gholami, H., "Effect of CNTs and nano ZnO on physical and mechanical properties of polyaniline composites applicable in energy devices", *Progress in Natural Science: Materials International*, 26, 517-522, (2016).

Saeed, S., Kao, S. F. and Graening, G. J. "Comparison of impinger and canister methods for the determination of siloxanes in air", *AWMA Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology*, San Francisco, CA, (2002).

Safaei, M., Foroughi, M.M., Ebrahimpoor, N., Jahani, S., Omid, A. and Khatami, M., "A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications", *Trends in Analytical Chemistry*, 118, 401-425 (2019).

Schweigkofler, M. and Niessner, R., "Removal of siloxanes in biogases", *Journal of Hazardous Materials*, B83, 183-196, (2001).

Shen, M., Zhang, Y., Hu, D., Fan, J. and Zeng, G., “A review on removal of siloxanes from biogas: with a special focus on volatile methylsiloxanes”, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 30847-30862, (2018).

Shieh, F.-K., Wang, S.-C., Leo, S.-Y. and Wu, K.C.-W., “Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) with a controllable particle size”, *Chem. Eur. J.*, 19, 11139-11142, (2013).

Sigot, L., Ducom, G., Benadda, B. and Labouré, C., “Comparison of adsorbents for H<sub>2</sub>S and D<sub>4</sub> removal for biogas conversion in a solid oxide fuel cell”, *Environmental Technology*, 37, 86–95, (2016).

Sigot, L., Ducom, G., Benadda, B. and Labouré, C., “Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification”, *Fuel*, 135, 205-209, (2014).

Silva, P., Vilela, S.M.F., Tome, J.P.C. and Paz, F.A.A., “Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications”, *Chem Soc Rev.*, 44, 6774-7014, (2015).

Soni, S., Bajpai, P.K. and Arora, C., “A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and application”, *Characterization and Application of Nanomaterials*, 2, 1-20, (2019).

Soreanu, G., Beland, M., Falletta, P., Edmonson, K., Svoboda, L., Al-Jamal, M. and Seto, P., “Approaches concerning siloxane removal from biogas – A review”, *Canadian Biosystem Engineering*, 53, 8.1 - 8.17, (2011).

Sorribas, S., Zornoza, B., Téllez, C. and Coronas, J., “Mixed matrix membranes comprising silica-(ZIF-8) core–shell spheres with ordered meso– microporosity for natural- and bio-gas upgrading”, *J. Membr. Sci.*, 452, art no:184192, (2014).

Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., Mc Donald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.H. and Long, J.R., “Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks”, *Chem. Rev.*, 112, 724-781, (2012).

Tower, P., “New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment”, *Proc. Water Environ. Fed.*, 440-447, (2003).

Tran, V.T.L., Gelin, P., Ferronato, C., Mascunan, P., Rac, V., Chovelon, J-M. and Postole, G., “Siloxane adsorption on activated carbons: Role of the surface chemistry on sorption properties in humid atmosphere and regenerability issues”, *Chemical Engineering Journal*, 371, 821-832, (2019).



Urban, W., Lohmann, H. and Gomez, J.I.S., “Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuelcells”, *Journal of Power Sources*, 193(1), 359-366, (2009).

Uzunoğlu, A. and Akyüz, G.B., “Ag-katkılı BiPbSrCaCuO seramiklerinin SEM ve XRD Analizleri”, *SDU Journal of Science (e-journal)*, 9(2), 152-159, (2014).

Vagenknechtová, A., Ciahotný, K. and Vrbová, V., “Siloxanes removal from biogas using activated carbon”, *Acta Polytechnica*, 57(2), 131–138, (2017).

Vesterager, N. and Matthiesen, D., “Advanced prediction, monitoring and controlling of anaerobic digestion processes behaviour towards Biogas usage in Fuel Cells”, *WP 8 2nd Progress and Assessment Report*, (2004).

Wang, G., Zhang, Z. and Hao, Z., "Recent advances in technologies for the removal of volatile methylsiloxanes: A case in biogas purification process" *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49, 2257-2313, (2019).

Wang, C. and Ying, J.Y., “Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals”, *Chem. Mater.*, 11, 3113–3120, (1999).

Wheless, E. and Pierce, J., “Siloxanes in landfill and digester gas update” *27th Annual SWANA LFG Symposium*, (2004).

XEBEC Adsorption Inc, Treatment Solutions for Landfill Gas Fuel Applications. Teknik Not. 14 pages, (2007).

Xie, J., Yan, N., Qu, Z. and Yang, S., “Synthesis, characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO<sub>2</sub> adsorbent from flue gas”, *Journal of Environmental Sciences*, 24(4), 640-644, (2012).

Yang S.S., Chen Y., Huang Y. and Cao Z.R., “Source of siloxane in biogas and its removal”, *China Water and Wastewater*, 29, 19–21, (2013).

Yang, R.T., “*Adsorbents: fundamentals and applications*”, John Wiley & Sons., 424 pages, (2003).

Yang, R., “*Gas Separation by Adsorption Progress*”, Boston: Butterworth, (1987).

Yu, M., Gong, H., Chen, Z. and Zhang, M., “Adsorption characteristics of activated carbon for siloxanes”, *Environmental Chemical Engineering*, 1, 1182-1187, (2013).

Zhang N., “An evaluation of onsite siloxane monitoring technique and siloxane adsorption isotherm derivatives”, Yüksek Lisans Tezi, *Guelph Üniversitesi*, Canada, (2009).