

Biyogazdan H₂S Giderimi için Aktif Karbon ile Adsorpsiyon Yöntemi

¹Hakan Yıldız ve ^{*2}Sinan Uyanık

¹Mühendislik Fakültesi, Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Türkiye

^{*2} Mühendislik Fakültesi, Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Türkiye

Özet

Biyogaz, dünyada ve ülkemizde alternatif enerji kaynakları arasında değerlendirilen ve son zamanlarda önemi oldukça artan yenilebilir enerji kaynaklarından biridir. Biyogaz içeriğinde bulunan özellikle CH₄ gazı sayesinde ısınma, elektrik, yakıt gibi yaygın kullanım alanı olan bir enerji kaynağıdır. Ancak biyogaz içeriğinde CH₄ dışında da gazlar bulunmakta ve biyogazın enerji verimliliğini etkilemektedir. Bu gazlardan biri de H₂S'dir. H₂S istenmeyen kokulara ve aşınmaya neden olan son derece toksik bir gazdır. H₂S'in biyogazdan giderimi için literatürde uygulanan birçok yöntem vardır. Son yıllarda biyogazdan H₂S giderimi için aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon yöntemi oldukça rağbet görmektedir. Aktif karbon oldukça yaygın kullanım alanına sahip bir malzemedir. Bu çalışmada literatürde de biyogaz arıtma olarak geçen ve içerisindeki istenmeyen gazlardan olan H₂S'in giderimi için kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerden biri olan aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemi incelenecektir.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir enerji, Biyogaz, H₂S giderimi, Aktif karbon, Adsorpsiyon.

Adsorption Method with Activated Carbon for H₂S Removal from Biogas

¹Hakan Yıldız and ^{*2}Sinan Uyanık

¹Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering Harran University, Turkey

^{*2}Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering Harran University, Turkey

Abstract

Biogas is one of the renewable energy sources are evaluated among alternative energy sources in the world and in our country and have recently growing importance. Biogas is an energy source which has widespread use such as heating, electricity and fuel thanks to the CH₄ gas contained. However, biogas content also includes gases other than CH₄ and affects the energy efficiency of biogas. One of these gases is H₂S. H₂S is an extremely toxic gas that causes undesirable odors and wear. There are many methods in the literature for the removal of H₂S from biogas. In recent years, the adsorption method with activated carbon for the removal of H₂S from biogas is in demand. Activated carbon is a widely used material. In this study, the methods used for removal of H₂S which is one of the unwanted gases in biogas purification and the adsorption method with activated carbon which is one of these methods will be examined in the literature.

Key words: Renewable energy, Biogas, H₂S removal, Activated carbon, Adsorption.

1. Giriş

İnsan nüfusunun hızla artması ve yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenmesi nedeniyle artan enerji talebi, yeni alternatif sürdürülebilir enerji kaynaklarının araştırılmasının ana nedeni olmuştur. Ayrıca fosil bazlı yakıt kullanımı, hava kirliliği ve küresel ısınma gibi çeşitli çevresel sorunlar da kaynak arayışının hızlanmasını sağlamıştır [1]. Enerji tüketimindeki yüksek küresel talebi karşılamak için atıklardan enerji üretme teknolojilerinin kullanılması en iyi seçeneklerden biri olduğuna inanılmaktadır. Kullanılacak olan alternatif enerji kaynaklarının özellikle ucuz ve çokça bulunabilir hammadde kullanılarak üretiminin olması bu enerji kaynağının en önemli avantajlarından biridir.

Son yıllarda dünyada ve ülkemizde üretimi hızla artan biyogaz bu enerji kaynakları arasında en dikkat çeken olmuştur özellikle üretiminin kolay ve ucuz yollarla yapılıyor olması ve yakıt, ısınma, aydınlanma vb. birçok alanda ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlayabilmesi biyogaz üzerine yapılan çalışmaların hız kazanmasına neden olmuştur. Ayrıca biyogaz üretiminden arta kalan hammadde sera yetiştiriciliği gibi bir alanda da kullanılabilir olması diğer bir avantajdır [1].

Biyogaz, genel olarak anaerobik parçalanma işlemi olarak adlandırılan ve anoksik bir ortamda mikroorganizmalar tarafından organik maddelerin parçalanması sırasında üretilir. Biyogaz, hayvansal ve bitkisel atıkların oksijensiz ortamda ayrışması sonucu ortaya çıkan yenilenebilir ve yeşil enerji kaynağıdır. Bileşiminde; % 50-75 metan (CH₄), % 25-50 karbondioksit (CO₂), % 0-10 azot (N₂), % 0-3 hidrojen sülfür (H₂S) ve % 0-1 (H₂) bulunur [2]. Biyogaz, fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında bazı dezavantajlara sahiptir. Bileşiminde bulunan bazı maddeler biyogazın kalitesini etkiler ve biyogaz uygulamasını sınırlandırır. Bu dezavantaj, biyogazın ekonomik faydasının ve kullanımının azalmasına neden olurken diğer taraftan da zararlı çevresel emisyonlar oluşturur.

Üretilen biyogazın daha etkin kullanımını artırmak ve mevcut dezavantajlarını ortadan kaldırmak için biyogazın içerisinde bulunan ve enerji verimliliğini etkileyen maddelerden arındırılması işlemleri son yıllarda üzerinde çokça çalışılan konular arasında yer almaktadır. Literatürde biyogaz saflaştırma, arıtma ve yükseltme adı altında yapılan çalışmalar etkin ve verimli bir ürün elde etmek amacıyla fiziksel, biyolojik ve kimyasal birçok yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

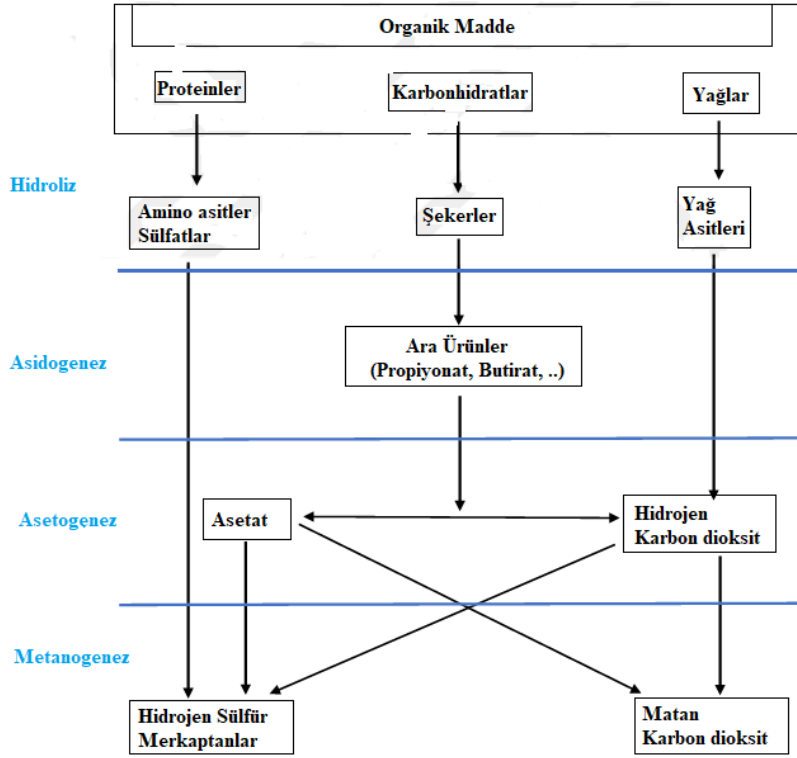
Biz bu çalışmamızda, biyogazın etkin kullanımı ve enerji verimliliğinde artışının sağlanması amacıyla uygulanan yöntemler anlatılacaktır. Özellikle bu yöntemlerden biri olan aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemiyle biyogaz içerisinde bulunan ve enerji verimliliğine olumsuz etkisi olan H₂S gazının giderilmesi için yapılan çalışmalardan örnekler ile açıklanacaktır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Anaerobik Parçalama ve Biyogaz Üretimi

Anaerobik parçalanma biyokütlenin oksijensiz ve mikroorganizmaların bulunduğu ortamda, mikroorganizmalar tarafından başka ürün ve yan ürünlere dönüştürülmesidir. Anaerobik parçalanma teknolojilerinin gelişimi 19. yüzyılın başlarına dayanmaktadır ve II. Dünya Savaşı sonrası enerji kaynaklarında yaşanan kriz nedeni ile hızlı bir gelişme yaşanmıştır [3].

Şekil 1.'de gösterildiği gibi, atıksu içerisindeki organik maddenin parçalanması dört temel adımda gerçekleşir: hidroliz, asitogenez, asetogenez ve metanogenez.



Şekil 1. Anaerobik parçalanmanın temel işlem aşamaları [4].

Atıksu da bulunan biyokütle büyük organik bileşiklerden oluşmaktadır. Yukarıdaki şekilde yer alan parçalanma aşamaları ile büyük moleküller son ürünlere dönüştürülmektedir. Organik maddenin anaerobik ortamda fermantasyona maruz kalması sonucu daha küçük moleküler yapıda olan proteinler, karbonhidratlar ve yağlar oluşmaktadır.

Şekil 1.'de gösterildiği gibi Hidroliz ilk basamaktır, bu aşamada mikroorganizmaların salgıladıkları selular enzimler ile çözünür halde bulunmayan maddeler çamur içerisinde çözünür hale dönüşürler. Uzun zincirli kompleks karbonhidratları, proteinleri yağları ve lipidleri kısa zincirli yapılara dönüştürürler. Bu basit organiklere dönüşüm sonucunda birinci aşama olan hidroliz tamamlanmış olur. Anaerobik parçalanmanın ikinci aşaması, asitojenik bakterilerin hidroliz aşamasından sonra kalan biyokütle ve organik maddenin ara ürünlere (Propiyonat, Butirat, ..) dönüşümü gerçekleşmektedir.

Anaerobik fermantasyondaki üçüncü adım, asetogenezdir. Şekil 1.'de gösterildiği gibi, asitogenez adımıyla oluşan basit moleküller daha sonra asetojenler tarafından işlenir.

Asetojenler, nispeten uzun zincirli VFA'ları metan üretimi için kullanılabilen asetat ve hidrojen gazına parçalamaktadırlar. Bu aşamada, asetojenik bakteriler, asitojenezde üretilen çok sayıda organik asit ve alkolü, metanojenler tarafından substrat olarak kullanılan asetat ve hidrojen gazına dönüştürür [5], [6].

Organik bileşiklerin anaerobik parçalanmasındaki son adım metanojenezdir. Metanojenler, asetogenezin nihai ürünlerini ve önceki aşamaların bazı ara ürünlerini (yani hidroliz ve asidogenez) kullanır ve bu ürünleri CH₄, CO₂ ve suya dönüştürürler [7]. Anaerobik çürütücülerde oluşan biyogazın bileşiminin büyük çoğunluğunu CH₄ ve CO₂ oluşturur.

Yukarıda ki aşamalardan sonra ortaya çıkan Biyogaz, CH₄ (% 45-70) ve CO₂ (% 30-45) içeren kompleks bir karışımdır (Çizelge 1.). Biyogazın bileşimi, kullanılan organik malzemenin türüne ve konsantrasyonuna, çalışma koşullarına (pH, alkalinite, sıcaklık ve diğerleri), atıklardan oluşan kükürt ve azotun varlığına ve parçalanma işlemi için uygulanan teknolojiye ve yönteme bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [8].

Çizelge 1. Tipik bir biyogaz içeriği [9].

Gaz Bileşeni	Birimi	Biyogaz Kaynağı		
		Tarımsal Biyokütle	Aritma Çamuru	Çöp Deponisi
CH ₄	%	60-70	55-65	45-55
CO ₂	%	30-40	45-35	30-40
N	%	<1	<1	5-15
H ₂ S	ppm	10-2000	10-40	50-300

Atık biyokütleden üretilen biyogazın birçok kullanım alanı bulunmaktadır bunlar; ısıtma, enerji, yakıt vb. birçok alanı kapsamaktadır ayrıca biyogaz üretimi sonucunda ortaya çıkan atık gübreler de tarımda ve seracılık faaliyetlerinde kullanımı mevcuttur.

Dünya da ve ülkemizde önemi son yıllarda artan alternatif enerji kaynakları arasında yer alan biyogazın yukarıda ki kullanım alanlarında daha etkin ve verimli kullanılmasının önünde bazı engeller vardır. Bunların başında da içeriğinde bulunan gazlardır. Biyogazın verimliliğinin artırılması ve çevreye olan zararlarının minimuma indirgenmesi amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda daha etkin ve zararsız bir kaynak oluşturulması hedeflenmektedir.

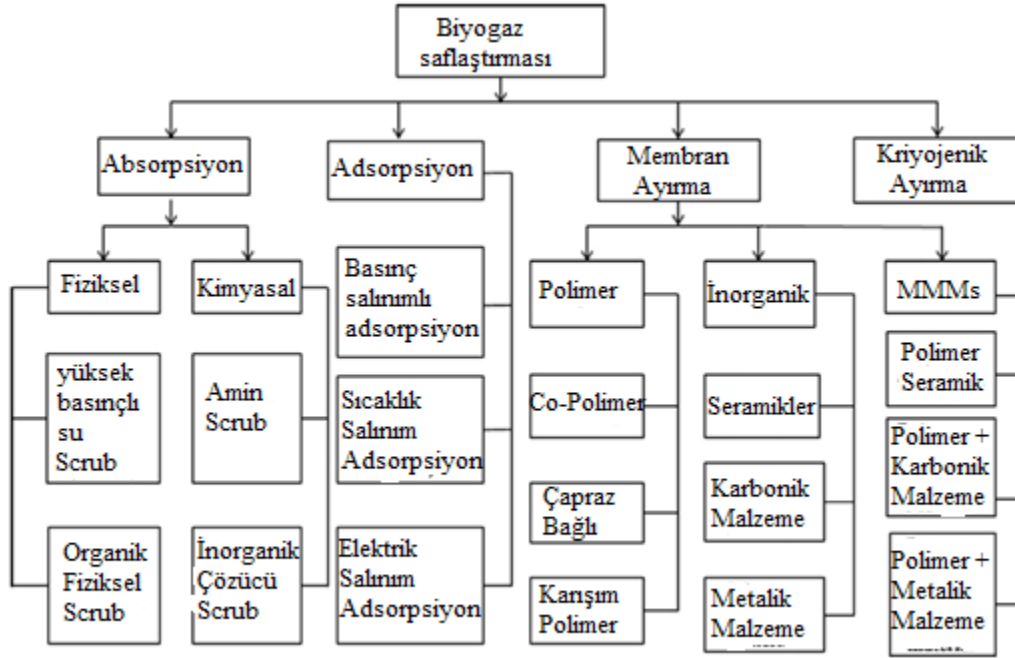
2.2. Biyogaz Arıtma ve H₂S Giderimi

Biyogazın özellikle yakıt amaçlı kullanımında daha etkin olmasının önünde engel teşkil eden Biyogaz içeriğinde bulunan gazlar bir takım fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlere tabi tutularak Biyogaz içerisinden giderimi sağlanmaktadır. Özellikle biyogaz içerisinde bulunan ve aşınmaya ve kötü kokulara sebep olan H₂S gazının uzaklaştırılması amacıyla birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır.

2.2.1. Biyogaz Arıtma Teknolojileri

Biyogazın iyileştirilmesi için endüstriyel ölçekte halihazırda geliştirilen ve mevcut teknolojiler

adsorpsiyon, absorpsiyon (fiziksel ve kimyasal), membran ayırma ve kriyojeniktir. Bu teknolojiler öncelikle CO₂ ayırımı için kullanılırken, H₂O, H₂S ve siloksanlar gibi yüksek kirletici konsantrasyonlarını azaltmak içinde uygulanmaktadır. Bu arıtma teknolojilerinin daha fazla sınıflandırılması, Şekil 2.'de gösterilmektedir [10].



Şekil 2. Biyogaz Arıtma Teknolojileri

Biz bu çalışmamızın temelini oluşturan adsorpsiyon teknolojisi ve H₂S giderilmesini inceleyeceğimizden diğer arıtma teknolojileri ayrıntılı bir şekilde açıklanmamıştır. Ancak Çizelge 2.'de biyogaz arıtımı için uygulanan tüm teknolojilerin avantaj ve dezavantajlarını açıklayan bir çalışma verilmiştir.

Çizelge 2. Biyogaz arıtımı için uygulanan teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları [10].

Teknoloji	Avantaj	Dezavantaj
Adsorpsiyon	% 95-99 CH ₄ konsantrasyonu. Ham biyogazın nemi giderilebilir. H ₂ S'ingiderilmesi. Düşük emisyon ile daha az enerji ihtiyacı, azot ve oksijenin giderilmesi de mümkündür. Temiz ve susuz gaz. Nispeten hızlı kurulum ve kolay işletme.	Yüksek sermaye yatırımı ve işletme maliyetleri. Proses öncesi Biyogaz susuzlaştırma işlemi. Biyogaz içerisindeki kirleticilere karşı hassastır.
Absorpsiyon	>% 97CH ₄ konsantrasyonu Hem CO ₂ hem de H ₂ S'nin giderilmesi. Özel bir işlem ve kimyasal madde gerekmez. Düşük CH ₄ kayıpları ile kolay kullanım (<% 2)	Yüksek yatırım ve işletme maliyetleri. Düşük verim. Uzun süreç. Bakteriyel büyüme nedeniyle tıkanma.

		H2S nedeniyle korozyon sorunu
Membran	Düşük işletme ve sermaye yatırım maliyeti ve >% 96'ya varan yüksek CH4 konsantrasyonu. Küçük alan gereksinimleri. Tehlikeli kimyasallar olmadan kolay bakım. Basit ve çevre dostu proses.	Yüksek saflıkta ürün için, pahalı Membran sistemler. Tek adımda düşük CH4 verimi. Düşük membran seçiciliği. Yüksek saflıktaki ihtiyaçlar için uygun değildir.
Kriyojenik	% 98 konsantrasyon ile yüksek CH4 saflığı. CO2 giderimi yüksektir. % 1'den az CH4 kaybıyla yüksek oranda saf biyometan elde etmek için düşük enerji ve maliyet. Kimyasal kullanmayan çevre dostu teknik.	Yüksek yatırım, bakım ve işletme maliyetleri. Yüksek enerji ihtiyacı. Pahalı proses ekipmanlarının kullanımı.

2.2.2. Adsorpsiyon Yöntemi ve Aktif Karbon

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine transferi ile gerçekleşen arıtım yöntemidir. Moleküllerin, yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbent veya adsorban, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat denmektedir [11].

Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre “fiziksel adsorbsiyon” ve “kimyasal adsorbsiyon” olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvet Van Der Waals kuvvetleridir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alış veriş olması sonucunda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir.

Son yıllarda özellikle biyogaz arıtımı için uygun teknolojiler arasında yer alan adsorpsiyon yöntemi için kullanılan malzemeler arasında yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon; bileşiminin çoğunluğu karbondan oluşan maddelerin, fiziksel veya kimyasal aktivasyona tabi tutulmasıyla iç yüzey alanı ve gözenek hacmi artırılmış maddeler olarak tanımlanabilmektedir [12]. Dış ve iç yüzeylerinin oksidasyona uğramış karbonlu yapısı ile elementel karbondan kolaylıkla ayırt edilebilir. Yüksek ve genişletilmiş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı ve ayarlanabilir fonksiyonel gruplara sahip olmasından dolayı, atık sulardan organik esaslı kimyasalların metal iyonlarının uzaklaştırılmasında ve gazların arıtılmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır [13],[14]. Genellikle, toplam gözenek hacmi 0,2 mL/g'dan daha büyük ve BET yüzey alanı ise 400 m² 'den daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç 1000 Å arasında değişmektedir [12].

İlk ticari aktif karbon, 1914 yılında Çek Cumhuriyetinde talaş hammaddesinden ZnCl₂ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiştir. Birinci Dünya Savaşı ile aktif karbon kullanımı ve geliştirilmesi hızlanmıştır. Almanya'nın; Fransa, İngiltere ve Rusya'ya karşı zehirli gaz kullanmaya başlamasının sonrasında gaz maskelerinde kullanılmak üzere aktif karbon geliştirilmesi hız kazanmıştır. Aktif karbon üretimi ve kullanımı, özellikle 20. yüzyılın sonlarında getirilmeye başlanan düzenlemelerinin bir sonucu olarak içme/atık sularda ve atmosfere salınan gazların zararlı madde içeriklerinin giderilmesi amacıyla hızla artmıştır. Son yıllarda farklı yapıdaki metallerin aktif karbon yapısına katılması ile katalizör olarak kullanımı da

yaygınlaşmıştır [15].

Aktif karbonun bileşimi seçilen hammaddenin cinsine göre değişkenlik göstermektedir. Yapısında karbon yanında az miktarda oksijen ve hidrojen bulunmaktadır. Sahip olduğu gözenekli yapısı aktif karbonun temel fiziksel özelliğidir. Aktif karbon, yapısında karbon bulunan fındık kabuğu, turba, odun, hindistan cevizi, linyit, kömür ve petrol gibi materyallerden üretilen karbonlu bir maddedir. Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinden herhangi biri ile üretilmektedir [16].

Aktif karbonları davranışlarına, yüzey karakteristiklerine, hazırlanma yöntemlerine göre sınıflandırılmak çok zordur. Bununla birlikte, fiziksel özelliğini dikkate alarak bir sınıflandırma yapılabilmektedir [13]. Bunlar; Toz aktif karbon, Granül aktif karbon, Pelet aktif karbon, Metal immobilize edilmiş aktif karbon.

Aktif karbon yaygın kullanım alanına sahip bir malzeme olup ticari boyutlarda üretimi oldukça yaygındır. Aktif karbon kullanılan ham madde ve yöntemle bağlı olarak üretimi pahalı bir malzemedir. Ancak son yıllarda özellikle ticari aktif karbonlara alternatif daha ucuz ve etkili malzeme üretme çalışmaları gittikçe artmaktadır.

Son yıllarda özellikle arıtım teknolojilerinde adından sıklıkla bahsedilen aktif karbonlar, arıtım performans etkisinin fazla olması nedeniyle uygulama alanları gittikçe artmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde en çok kullanılan malzeme olması nedeniyle maliyeti ucuz ve arıtım verimi yüksek malzeme üretme çalışmaları hız kazanmaktadır. Özellikle sıvı ve gaz arıtım teknolojilerinde yaygın kullanım alanı olan adsorpsiyon proseslerinde adsorbent malzeme olarak kullanılan aktif karbonlar yüksek verime sahiptir.

Günümüzde alternatif enerji kaynaklarından olan biyogaz için uygulanan ve biyogazın özellikle yakıt teknolojilerinde verimli kullanımını kısıtlayan H_2S , CO_2 gibi gazların giderilmesi ve uzaklaştırılması için adsorpsiyon teknolojilerinden yararlanılmaktadır. Bu derleme çalışmamızın amaçlarından olan biyogazdan H_2S gideriminde aktif karbonla yapılan adsorpsiyon çalışmalarından örnekler verilerek uygulanan ve yapılan çalışmalardan bahsedilecektir.

2.3. Aktif Karbon Kullanarak Yapılan Adsorpsiyon Yöntemi İle Biyogazdan H_2S Giderimi

Gaz arıtım teknolojilerinin başında gelen adsorpsiyon yöntemi kullanılan malzeme ile etkinliği artmaktadır. Son yıllarda yaygın kullanım alanı ile dikkat çeken aktif karbonlar bu malzemeler arasında en çok tercih edilenlerdir.

Biyogazdan H_2S üzerine yapılmış birçok uygulama mevcuttur. Bunlar arasında aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon yöntemi son yıllarda hızla artmaktadır. Bu çalışmamızda Aktif karbon ve adsorpsiyon ile yapılmış biyogazdan H_2S giderim çalışmaları incelenmiş ve Çizelge 3'de kısaca özetler halinde bahsedilmiştir.

Çizelge 3. Aktif Karbon ve Adsorpsiyon Yöntemi ile yapılan çalışmalar [10].

Kullanılan Malzeme	Uygulanan Yöntem ve Özet
Ticari Aktif Karbon	Lau ve ark. (2018) palmye kabuğundan üretilen ticari aktif karbon ile yaptıkları çalışmada, aktif karbonu seryum (III) nitrat heksahidrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanarak hazırlamışlar ve %1 H_2S içeren biyogaz karışımının adsorpsiyonu için kullanmışlardır [17].
Demir Bazlı Adsorbent ve Ticari Aktif Karbon	Arespachoga ve ark. (2014) biyogazın yakıt hücrelerinde kullanımını sağlamak amacıyla adsorpsiyon yöntemine dayalı bir çalışma yapmışlardır. Yöntemde ilk önce demir bazlı adsorbent kullanarak H_2S giderimi yapmışlardır. Daha sonra biyogazdan nemi uzaklaştırmak için ısı eşanjörü kullanmışlardır. Son olarak da ticari aktif karbon kullanarak siloksanlar ve hidrokarbonların giderimini yapmışlardır. Çalışma sonuçları kısmında uyguladıkları yöntemin, biyogazın yakıt amaçlı kullanımını sağlamak için oldukça uygun ve ucuz olduğunu belirtmişlerdir [18].
Zeolit	Abdullah ve ark. (2018) biyogaz içerisinde bulunan H_2S giderimi için yaptıkları çalışmada Na-A zeolit adsorbent kullanarak adsorpsiyon işlemi uygulamışlardır. Na-A zeolit eldesi için hammadde olarak çinko oksit ile kimyasal işleme tabi tutulan kaolin kullanmışlardır. H_2S adsorpsiyonu laboratuvar koşullarında içerisinde Na-A zeolit adsorbentleri olan sabit yataklı bir reaktörde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucunda, ürettikleri Na-A zeolit adsorbentlerinin biyogazdan H_2S giderimi için uygun ve verimli bir adsorbent olduğunu göstermiştir [19].
Ticari aktif karbon ve alümin, zeolit ve sepiyolit	Sisani ve ark (2014) biyogazın yüksek sıcaklıkta yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi için, biyogazdan adsorpsiyon yöntemi ile H_2S giderim çalışması yapmışlardır. Adsorpsiyon işlemleri için 7 ticari adsorbent kullanmışlardır. Bunlardan 4 tanesi aktif karbon diğerleri alümin, zeolit ve Sepiyolittir. H_2S giderim çalışmaları için 18 mm çapında ve 200 mm uzunluğunda sabit yataklı bir reaktör kullanmışlardır. Reaktörün girişindeki ve çıkışındaki H_2S konsantrasyonu elektrokimyasal gaz sensörü kullanılarak ölçülmüştür. Sonuç olarak kullanılan adsorbent malzemelerden aktif karbonun verimi diğer adsorbentlere göre daha etkin bulunmuştur [20].
Ticari aktif karbon	Sitthikhaekaw ve ark. (2014) yapmış oldukları çalışmada KOH kimyasalı uygulanmış ticari aktif karbonun biyogazdan H_2S giderim verimini incelemişlerdir. Ayrıca biyogaz karışımı içerisinde verilen O_2 'nin H_2S giderim verimini artırdığını belirtmişlerdir [21].
Ticari aktif karbon ve lignoselülozik maddeden üretilen aktif karbon	Santos-Clotas ve ark.(2019) biyogaz saflaştırma işlemi için yaptıkları çalışmada 7 aktif karbon kullanmışlardır. Bu aktif karbonlardan 3 tanesi ticari aktif karbon, diğer 4 tanesini ise Lignoselülozik malzemeden üretmişlerdir. Ürettikleri adsorbentlere ön işlem uygulamışlar ve ticari adsorbentler ile giderim verimlerini kıyaslamışlardır [22].
Ticari aktif karbon ve orman atıklarından üretilen biyoçar	Papurello ve ark. (2019) biyogaz temizleme başlıklı makalelerinde, Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) için sorun oluşturan H_2S ve HCl gazlarının giderimi için laboratuvar ortamında simüle ettikleri biyogaz karışımı için belirli oranlarda CH_4 , CO_2 , H_2S ve HCl gazlarını içerisinde adsorbent olan bir kolana vermişler ve SOFC için sorun oluşturan H_2S ve HCl giderim verimini araştırmışlardır. Adsorbent malzemesi olarak iki ticari aktif karbon ve orman atıklarının pirolizlenmesi sonucu elde edilen biyoçar kullanmışlardır. Ayrıca adsorbent malzemelerin hazırlanması için bazı ön işlemler uygulamışlardır. Sonuç olarak ticari aktif karbon adsorbentleri tarafından gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin üretilen biyoçar malzemesine göre daha etkin olduğunu belirtmişlerdir [23].
Ticari aktif karbon	S. Calbry-Muzyka ve ark (2019) biyogazdan H_2S ve iz bileşiklerin giderilmesi için yaptıkları çalışmada iki ayrı adsorpsiyon mekanizması uygulamışlardır. İlk aşama olan H_2S için ticari bir aktif karbon kullanmışlardır. İz elementlerin giderilmesi için uygulanan ikinci işlemde ise iki adet ticari aktif karbon kullanmışlardır. Her iki işleminde başarılı sonuçları olduğunu bildirmişlerdir [24].
Ticari aktif karbon	Coppola and Papurello (2018) ticari aktif karbon kullanarak yaptıkları çalışmada öncelikle aktif karbon potasyum bikarbonat ($KHCO_3$) ile kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu adsorbent kullanılarak laboratuvar şartlarında hazırlanan biyogaz

	karışımına 0 - 0.1 - 0.3 - 0.5 (% hacim) oranlarında O ₂ eklemişler 25 mm çaplı ve 42.5 mm uzunluğundaki reaktöre belirli oranlarda verilmiştir. Daha sonra kullanılan adsorbentler CO ₂ ile rejenerasyon işlemine tabi tutularak adsorpsiyon işlemini tekrar etmişler. Yapılan rejenerasyon işlemi ile yapılan adsorpsiyonun veriminde düşme gözlemlendiği ve rejenerasyon işlemi için çalışmaların yapılması gerektiği belirtilmiştir [25].
--	---

3. Sonuçlar

Sonuç olarak enerji talebinde meydana gelen artışın beraberinde meydana getirdiği alternatif kaynak arayışlarına birincil çözümlerden olan biyogaz enerjisinin etkin ve verimli kullanılması amacıyla literatürde biyogaz ‘Purification’ ve ‘Upgrading’ olarak bahsedilen ve biyogaz içerisinde bulunan zararlı ve enerji verimine etkisi olan gazlardan arındırılması için son yıllarda yapılan çalışmalar artmaktadır. Gaz arıtım teknolojileri arasında yer alan ve etkin giderim verimi olan adsorpsiyon yöntemi uygulananın kolay olması nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent malzemeler arasında yer alan ve yaygın kullanım alanına sahip olan Aktif karbonlar üzerin yapılan çalışmalar göstermektedir ki bu malzemeler kolay uygulanabilirliği ve etkin giderim verimine sahip olması nedeniyle son yılların gözde adsorbenti olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak pahalı bir malzeme olan aktif karbonlara alternatif üretim yöntemleri ve kullanılacak hammadde seçimi için birçok çalışma hali hazırda yapılmakta ve uygulanmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Khalil M, Berawi MA, Heryanto R, Rizalie A. Waste to energy technology: The potential of sustainable biogas production from animal waste in Indonesia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019; 323-331.
- [2] Goswami R, Chattopadhyay P, Shome A, Banerjee SN, Chakraborty AK, Mathew AK, Chaudhury S. An overview of physico-chemical mechanisms of biogas production by microbial communities: a step towards sustainable waste management. *Biotech.* 2016;72-84.
- [3] Alvarez JM. R, Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. IWA Publishing; 2003.
- [4] Bailón AL, Hinge J. P, Biogas and bio-syngas upgrading. *DTI Rep.* 2012;1-97
- [5] Gerardi MH, Types of Anaerobic Digesters, in: *The Microbiology of Anaerobic Digesters.* 2003; 141-151.
- [6] Seadi TA, Rutz D, Prassl H, Köttner M, Finsterwalder T, Volk S, Janssen R, *Biogas Handbook.* 2008.
- [7] Aslanzadeh S. of cellulosic waste and high-rate biogas production. 2014.
- [8] Jönsson O, Polman E, Jensen JK, Eklund R, Schyl H, Ivarsson S, Sustainable gas enters the european gas distribution system. *Danish Gas Technol. Cent.* 2003;1-9.
- [9] Erdin E, Sirin G, Alten A. *Biyokütle Enerjisi ve Avrupa Birliği. Biyo-enerji Bildiri.* 2005.
- [10] Khan IU, Othman MHD, R, Hashim H, Matsuura T, İsmail AF, Dashtarzhandi AR, Azelee IW. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management.* 2017;277-294.

- [11] Bhatnagar A, Sillanpaa M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chem. Eng. J.* 2010;277-296.
- [12] Çiftçi H. Aktif Karbonla Toprakta Tuz Adsorpsiyonu Yolu İle Tuzlanmış Tarım Arazilerinin İslah Edilebileceğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. 2013.
- [13] Akash BA, O'Brien WS. The production of activated carbon from a bituminous coal. *International Journal of Energy Research.* 1996; 913-922.
- [14] Oğuz A. Harran Ovasında Yaygın Olarak Üretilen Pamuk Ve Mısır Sapından Aktif Karbon Üretilmesi. Yüksek Lisans, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 2013.
- [15] Menéndez-Díaz J, Martín-Gullón I. Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. *Interface Science and Technology.* 2006; 1-47.
- [16] Pradhan S, Production and characterization of Activated Carbon produced from a suitable Industrial sludge. 2011.
- [17] Lau LC, Nor NM, Lee KT, Mohamed AR. Hydrogen sulfide removal using CeO₂/NaOH/PSAC: Effect of preparation parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2018;386-394.
- [18] Arespachaga N, Valderrama C, Mesa C, Bouchy L, Cortina JL. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide. Fuel Cell applications. *Chemical Engineering Journal.* 2014;593-603.
- [19] Abdullah AH, Mat R, Somderam S, Aziz ASA, Mohamed A. Hydrogen sulfide adsorption by zinc oxide-impregnated zeolite (synthesized from Malaysian kaolin) for biogas desulfurization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2018;334-342.
- [20] Sisani E, Cinti G, Discepoli G, Penchini D, Desideri U, Marmottini F. Adsorptive removal of H₂S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2014; 21753-21766.
- [21] Sitthikhankaew R, Chadwick D, Assabumrungrat S, Laosiripojana N. Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. *Fuel Processing Technology.* 2014; 249-257
- [22] Santos-Clotas E, Cabrera-Codony A, Ruiz B, Fuente E, Martina MJ. Sewage biogas efficient purification by means of lignocellulosic waste-based activated carbons. *Bioresource Technology.* 2019;207-215.
- [23] Papurello D, Silvestrib S, Lanzinia A. Biogas cleaning: Trace compounds removal with model validation. *Separation and Purification Technology.* 2019; 210:80-92.
- [24] Calbry-Muzyka AS, Gantenbein A, Schneebeli J, Frei A, Knorpp AJ, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Deep removal of sulfur and trace organic compounds from biogas to protect a catalytic methanation reactor. *Chemical Engineering Journal.* 2019; 360:577-590.
- [25] Coppola G, Papurello D. Biogas Cleaning: Activated Carbon Regeneration for H₂S Removal. *Clean Technologies.* 2018; 1(1):40-57.