

KÖMÜRCÜODA KATI ATIK DEPOLAMA SAHASINDA DEPO GAZINDAN ENERJİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN GAZ MOTORLARINDA OLUŞAN DEPOZİTİN ELEMENTEL KARAKTERİZASYONU

Orhan SEVİMOĞLU^{1*}, Özge ÖSTÜRK¹

¹Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Turkey

Geliş tarihi: 22.10.2018 Kabul tarihi: 04.04.2019

ÖZET

Katı atık depo sahalarında oluşan depo gazı enerji üretim için gaz motorlarında yakılarak genellikle elektrik enerji üretilmekte, aynı zamanda CO₂'den 25 kat daha fazla sera gazı etkisi olan CH₄'nın CO₂ dönüştürülmesi ile sera gazı emisyon etkisi azaltılmaktadır. Depo gazı bünyesinde büyük oranda Metan ve Karbondioksit bulunmakta, eser miktarda da siloksanlar, hidrojen sülfür, merkaptanlar ve diğer organik bileşikler bulunmaktadır. Enerji üretimi sırasında depo gazında bulunan bu bileşiklerin yüksek sıcaklık ve basınç altında oksitlenmesi sonucu oluşan parçacıklar motorun yanma odasının ekipmanları yüzeyinde birikerek kompleks depozit oluşturmaktadır. Bu çalışmada, İstanbul Kömürcüoda Katı Atık Depolama Sahasındaki depo gazından enerji üretimi tesisinde kullanılan gaz motorlarının piston başlarında biriken kompleks depozitlerin elementel içerikleri incelenmiştir. Depo gazının yanması sırasında oluşan metaloksitler yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle motor parçalarına çarparak tutunmakta ve motor yüzeyinde başlangıçta ince bir tabaka oluşturmaktadır. Yanma işlemi süresince oksitlenmeye devam eden elementler bu tabaka üzerinde birikerek kalınlığı yaklaşık 0,5-2 mm arasında değişen depozit formlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu depozitleri oluşturan elementlerin kompozisyonunun belirlenmesi için piston başlarından alınan depozitler X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve X-Işını Floresan (XRF) spektrometresi ile analiz edilmiştir. Analizler neticesinde, XRD analizi sonucu kristal formda CaSO₄ ve XRF analizi sonucu 16 element tespit edilmiştir. Alınan sonuçlara göre, oksijen toplam kütlede yaklaşık olarak yarısını oluşturmaktadır. Kalsiyum, sülfür ve silisyum oranları ise sırasıyla %16,6, %16,1 ve %14,6 olarak bulunmuştur. Ayrıca, depozitteki antimonun kütlece oranı %3,5 olup, toksik bir element olduğu dikkate alındığında bu oran diğer elementlere nazaran yüksektir. Bu elementlerin tespiti depo gazı arıtma sistemlerinde uygulanacak uzaklaştırma metotlarının seçimine yön verecektir.

Anahtar Kelimeler: Depo gazı, depozit, elementel analiz, XRD, XRF.

ELEMENTAL CHARACTERIZATION OF DEPOSITS IN GAS ENGINES USED IN ENERGY PRODUCTION FROM LANDFILL GAS IN KÖMÜRCÜODA LANDFILL

ABSTRACT

The landfill gas is generally burned in gas engines for energy production, and electricity is generally produced, and in addition, the greenhouse gas emission effect is reduced by converting CH₄ into CO₂, which is 25 times more greenhouse gas impact than CO₂. The landfill gas contains in major CH₄ and CO₂ and the trace amounts of siloxanes, Hydrogen sulfide, mercaptans and other organic compounds. It is observed that the deposits are formed during the oxidation of these compounds in the landfill gas during the energy production under high temperature and pressure. In this study, elemental content of the complex deposits were investigated that accumulated on the piston heads of the gas engine used in the energy production facility of the landfill gas in Istanbul Kömürcüoda Municipal Landfill. The metal oxides formed during the combustion process hit the engine internal parts with the effect of high temperature and pressure and form a thin layer on the engine surface. The metals that continue to

* e-posta: sevimoğlu@gtu.edu.tr

oxidize during the combustion process accumulate on this layer and cause the formation of deposit forms whose thickness varies between 0.5-2 mm. The deposits taken from the piston heads to determine the composition of these deposits were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry. As a result of the analysis, the XRD analysis results in crystalline form of CaSO₄ and XRF analysis revealed 16 elements. According to the results, oxygen constitutes approximately a half of the total mass. The ratios of calcium, sulfur and silicon were 16.6%, 16.1% and 14.6%, respectively. In addition, the ratio of antimony in the deposit is about 3.5% and this rate is high as a toxic element considering to other elements. The detection of these elements will lead to the selection of removal methods to be applied in landfill gas treatment systems.

Keywords: Landfill gas, deposits, elemental analysis, XRD, XRF.

1. Giriş

Düzenli katı atık depolama alanında oluşan depo gazı kontrol altına alınmadığı takdirde yanıcı ve patlayıcı olduğu için yangına [1], sera gazı etkisi olduğundan dolayı çevreye ve küresel ısınmaya [2,3] ve toksik kimyasal içeriğinden dolayı da insan sağlığına olumsuz etkileri bulunmaktadır [4]. Bu sebeple, depolama sahalarında oluşan depo gazının kontrollü bir şekilde toplanarak bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, stabilize olmuş bir çöp depolama sahasında oluşan ve yaklaşık %50'si metan (CH₄) olan depo gazı değerli ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olduğu için elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır [5]. Ayrıca, karbondioksit (CO₂) göre 25 kat daha fazla sera gazı etkisine sahip olan CH₄'ün enerji dönüşümünde kullanılması sonucunda çöp sahalarından kaynaklı sera gazı etkisi azaltılmaktadır [6]. Bu bağlamda, katı atık depolama sahasından toplanan depo gazı, elektrik enerjisi üretmek amacıyla gaz motorlarında yakılmaktadır. Depo gazının içeriğinde, metan ve karbondioksit ek olarak hidrojen sülfür (H₂S), halojenli hidrokarbonlar, merkaptanlar, siloksanlar [7,8] ve iz metaller (selenyum (Se), tellür (Te), civa (Hg), kurşun (Pb), arsenik (As), kalay (Sn), antimon (Sb), bizmut (Bi), klor (Cl), kükürt (S), magnezyum (Mg), bakır (Cu) ve çinko (Zn)) [9-14] gibi eser miktarda bileşikler bulunmaktadır.

Depo gazı gaz motorlarında yakıldığında, gazın içerisinde bulunan bileşiklerin yapısındaki elementlerin oksitlenmesi sonucu oluşan metaloksitler gaz motorunun yanma odasının parçalarında birikerek depozit oluşturmaktadır [15,16]. Özellikle, siloksanlar yanma sonrasında silikatlara dönüşmekte (SiO₂ ya da SiO₃) [17] ve oluşan depozitlerin önemli bir kaynağı olduğundan dolayı gaz motorlarını ve enerji üretimini olumsuz yönde etkilemektedir [18-23]. Ancak, motorun yanma odasında yüksek sıcaklık ve basınç altında oluşan bu depozitler, sadece depo gazında bulunan iz kimyasalların oksitlenmesinden kaynaklanmamakta, bunun yanı sıra gaz motorlarının çalışma prensibinden kaynaklı olarak motor yağının piston çeperlerinden yanma odasına az miktarda sızdırılması sonucunda depo gazı ile birlikte yakılmasıyla yağın içinde bulunan elementlerin de oksitlenmesi depozit oluşumuna katkı sağlamaktadır [24-26]. Kamyon motorlarının honlama kanallarında oluşan birikintilerdeki yüksek sülfür ve kalsiyum içeriğinin motor yağındaki bir katkı maddesine bağlı olabileceği vurgulanmıştır [27].

Depo gazından enerji üretim sistemleri birçok potansiyel probleme ve beraberinde işletme problemlerine sahiptir ve birtakım zorlukları da beraberinde getirmektedir. En büyük problemlerden biri olan motor içinde oluşan ve biriken depozitler, tesislerin başlangıçta planlamadıkları bir şekilde motorların performansını düşüren erken motor kirlenmesiyle karşı karşıya kalmalarına neden olmaktadır [28]. Bu durumun normal planlanan bakım zamanından önce olması, işletme ve bakım maliyetini artırdığından dolayı depozit oluşumunun nedenlerinin ve kaynaklarının araştırılması ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır [29].

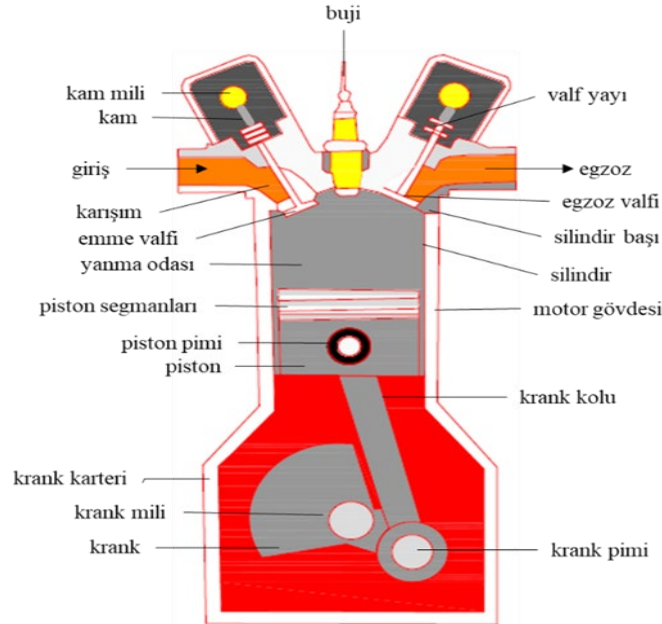
Bu çalışmanın ana amacı motor içerisinde yüksek miktarda meydana gelen madde birikintilerinin kütle yüzde dağılımının belirlenmesi ve bu birikintide rol alan metal elementlerin ve kristal formda bileşiklerin tespitinin yapılmasıdır. Bundan dolayı İstanbul Kömürçüoda Katı Atık Depolama Sahası'nda 2009 yılı itibariyle depo gazının elektrik enerjisi üretiminde kullanıldığı tesisteki gaz motorlarının piston başlarında oluşan depozitin kimyasal karakterizasyonu çoklu analiz yöntemleriyle

incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve X-Işını Floresan (XRF) spektrometresi gibi ileri analiz ekipmanları kullanılarak depozit kompozisyonunu oluşturan elementlerin nitel ve nicel analizi yapılarak kütle yüzde dağılımı oluşturulmuştur.

2. Yöntem ve Metotlar

2.1. Depo gazından enerji üretim tesisi

Kömürçüoda katı atık depolama sahasına, özellikle İstanbul Anadolu yakasının evsel katı atıkları 1995'ten günümüze kadar düzenli olarak depolanmaktadır. Tesisin gaz aldığı depolama alanı 40 hektardan fazla olup bu alana 1996-2012 yılları arasında yaklaşık olarak 25 milyon ton evsel atık depolanmıştır. Bu depolama sahasında oluşan depo gazı, 2009 yılında kurulan ve işletmeye alınan depo gazından enerji üretim tesisindeki yaklaşık 152 kuyudan takriben 40-50 mbar vakum uygulanarak toplanmakta ve enerji üretim tesisindeki gaz motorlarında yakılarak elektrik enerjisi üretilmektedir [30]. Depo gazının bileşimi yaklaşık olarak %45-50 CH₄, %40-45 CO₂, %0,5-2 oksijen (O₂), %4-10 azot (N₂) ve %1'den daha az miktarda eser gazlardan (H₂S ve uçucu organik bileşikler gibi) oluşmaktadır. Depo gazı, sahadan toplandıktan sonra öncelikle gaz karışımını dengelemek ve homojen hale getirmek amacıyla gaz depolama balonuna gönderilmektedir. Sonra, depo gazında bulunan su buharının giderilmesi için depo gazı soğutuculardan geçirilmekte ve ardından nem giderme işlemi uygulanmaktadır. Bu aşamada, gaz sıcaklığı 35°C'dan 2°C'a düşmektedir. Sonrasında, gaz basıncının sıfırın altında 40-50 mbar'dan (vakum) 185 mbar'a (pozitif basınç) artırılması için depo gazı basınç yükselticiye gönderilmektedir. Bu aşamada, gaz sıcaklığı yaklaşık olarak 20°C'ye ulaşmaktadır. Bu işlemlerin ardından, depo gazı hava ile karıştırılarak gaz motoruna gönderilmekte ve piston çeperlerinden sızan eser miktarda yağ ile birlikte yanma işlemi gerçekleşmekte ve enerji üretimi sağlanmaktadır.



Şekil 1. Gaz motorunun şematik gösterimi.

2.2. Numunelerin Alınması

Gaz motorunun yanma odası Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Yanma işlemi esnasında bileşiklerdeki elementlerin oksitlenmesi sonucu oluşan metaloksitler piston başlarında birikmektedir.

Kömürcüoda Çöp Depolama Sahası'nda Kurulu olan elektrik üretim tesisindeki gaz motorunun piston başlarında biriken depozitler hafifçe kazımak suretiyle alınmıştır. Yaklaşık 100 gram seviyesinde alınan numune temiz plastik poşetin içine konarak analiz yapılacak laboratuvara nakledilmiştir. Motorun piston başlarından alınan depozit Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Piston başından alınan depozitlerin görünümü

2.3. Analizler

2.3.1. XRD analizi

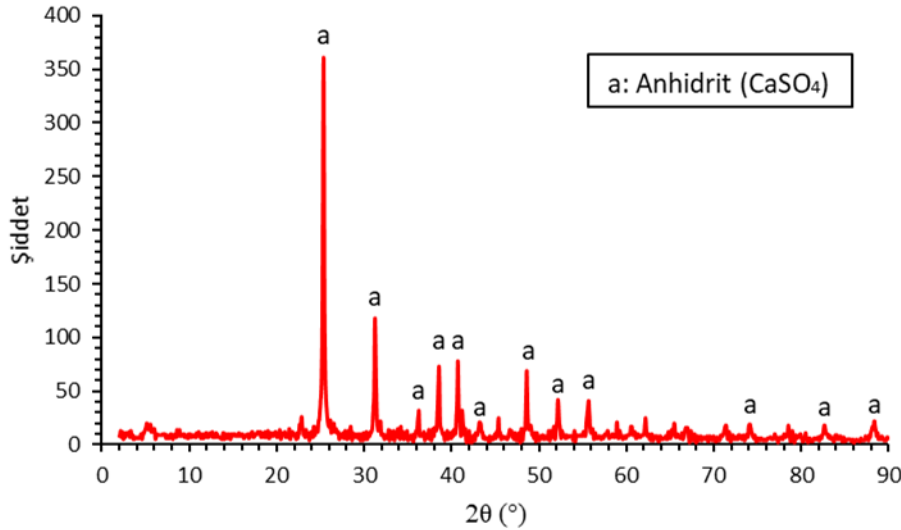
Yanma odasında oluşan depozitin içerisindeki kristal yapıları analiz etmek amacıyla XRD cihazı kullanılmaktadır. XRD ile analizi yapılan numunedeki her bir kristalin faz, x-ışınıyla karşılaştığında kendine özgü bir kırınım örgüsü oluşturmaktadır. Bu örgüler, malzemelerin kristal yapısı ve örgü parametreleri hakkında bilgi vermektedir. Bu çalışmada, depozitlerin XRD ile analizi, oda sıcaklığında çalıştırılan ve Cu-K α (40 kV ve 40 mA) ışınımı yapan Rigaku Dmax 2200 model XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Tarama alanı, 0.02 adımlarla dakikada 3°'lik tarama hızıyla $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ aralığında ölçüm alınmıştır. Elde edilen kırınım örgüsü veri tabanı ile karşılaştırmalı olarak analiz edilerek numunedeki kristalin türler kalitatif olarak belirlenmiştir. Piston başlarının farklı bölgelerinden toplanan depozitler önce toz haline getirilerek XRD'de daha homojen bir numunenin analizi yapılmıştır.

2.3.2. XRF analizi

Depozitin elementel içeriğinin belirlenmesi için Dalga Dağılımlı X-Işını Floresan (WDXRF) Spektrometresi kullanılmıştır. XRF ile inorganik ve organik katı malzemelerin (toz ve kütle) element içeriği (atom numarası oksijen ve uranyum arasında olan elementler) nitel olarak tanımlanmakta ve yarı nicel olarak element miktarları belirlenmektedir. Bu çalışmada, analizler rodyum X-ışını tüpü ve 3.6 kW jeneratörü (60 kV ve 125 mA) olan Philips PW-2404 model spektrometre ile gerçekleştirilmiştir. 150 mm, 550 mm ve 4000 mm'lik ışın yönlendiricilerin mevcut olduğu akış ve sintilasyon detektörleri kullanılmıştır. PW-2404 WDXRF sistemindeki yedi standart analiz kristali yardımıyla, oksijen ve uranyum arasındaki tüm elementlerin belirlenen spesifik dalga boyları sisteme bağlı Omnian programıyla karşılaştırılarak depozitteki elementler nitel olarak belirlenmiştir. Yarı nicel element analizi sonucunda, depozitteki elementlerin kütlece yüzde dağılımları elde edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Motorun piston başlarından alınan depozitin XRD ile analizi neticesinde elde edilen kırınım deseni Şekil 3’de gösterildiği gibidir. Buradan görüldüğü üzere, motorun yanma odasında oksitlenen kalsiyum ve sülfür parçacıkları, Anhidrit (CaSO_4) kristali olarak motor yüzeyinde depozit oluşturmuştur. Kırınım deseni incelendiğinde, bazı X-ışını açılarında (özellikle $56 \leq 2\theta \leq 72$ aralığında) kırınım şiddeti fazla olmayan piklerin olduğu görülmektedir. Bu piklerin Anhidrit kristalinin farklı fazlarına ait olduğu düşünülmektedir. CaSO_4 ’daki sülfürün depo gazında bulunan H_2S ’den geldiği var sayıldığından, yüksek sıcaklık ve basınç altında kalsiyum ile uygun bağ yaptığı ve kristal formda depozit oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 3. Depozitin XRD deseni.

Depozitin elementel içeriğinin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir diğer yöntem XRF ile analiz yöntemidir. Tablo 1’de XRF sonuçları neticesinde nicel olarak bulunan depozitin elementel içeriğinin kütlece yüzde dağılımı sunulmuştur. Buradan, depozitin kütlece %48,5’inin oksijenden oluştuğu görülmektedir. Çünkü depozitteki her bir element oksijen ile okside olmuş durumdadır. Depozitin %51,5’ini ise kalsiyum (Ca), sülfür (S), silisyum (Si), Sb, alüminyum (Al), demir (Fe), sodyum (Na), Mg, fosfat (P), Zn, potasyum (K), krom (Cr), Cu, mangan (Mn) ve nikel (Ni) elementleri oluşturmaktadır.

Depozitteki Ca ve S miktarları yaklaşık olarak eşit olmak üzere kütlece oranları sırasıyla %16,6 ve %16,1 olarak belirlenmiştir. Bu iki elementin miktarı depozitteki toplam element miktarının yaklaşık %33’ünü oluşturmaktadır. Dolayısıyla XRD sonuçları da göz önüne alındığında CaSO_4 kristali formunu meydana getiren Ca ve S elementleri, piston başlarında depozit oluşumuna katkı sağlayan en önemli bileşenlerdir. Bu elementlerin kaynağının bulunarak depo gazından uzaklaştırılması depozit oluşumunu önemli ölçüde azaltacaktır. Yapılan çalışmalarda, depozitte bulunan sülfürün, depo gazıyla beraber yanma odasına gelen H_2S gazının bileşiminde bulunan sülfürün yanma sırasında oksitlenmesi sonucu oluştuğu ifade edilmiştir [31, 32]. Ca’um ise motor yağında bulunan katkı maddelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [33]. Bununla birlikte Fe, Ca ve Si bakımından zengin mineral birikintilerin gaz karışımını oluşturan bileşenlerden kaynaklanabileceği vurgulanmıştır [34].

Depozitteki Si miktarının oranı %14,6 olup Ca ve S’den sonra oranı en fazla olan element olduğu belirlenmiştir. Yapılan birçok deneysel çalışmada depozitleri oluşturan elementlerden silisyumun depo gazında ölçülebilir seviyede olan siloksanlardan geldiği belirtilmiştir [35-40]. Dolayısıyla bu çalışmada en fazla oranın Si olması beklenirken, Ca ve S oranının Si oranından daha yüksek olduğu tespit

edilmiştir. Bu sonuç neticesinde, gaz motorlarında meydana gelen depozitin içeriğinin ve miktarının katı atık sahalarında depolanan atığın özelliğine, organik bileşenlerine, çevresel faktörlere ve işletme koşullarına göre değişkenlik gösterebileceği ortaya çıkmaktadır.

Bu dört elementten sonra depozitin içerisinde kütlece en fazla oranda Sb bulunmaktadır. Depozitte tespit edilen antimonun depo gazından geldiği ifade edilmiştir [41]. Gerçekleştirilen bir çalışmada, depo gazında Pb, Sn, As ve Sb gibi toksik uçucu elementlerin bulunduğu belirtilerek depo gazının toplanması ve yakılması sonucunda bu elementlerin depozit olarak birikmesiyle beraber depolama sahasından atmosfere yayılımının engellendiği vurgulanmıştır. Ancak, uzun süre maruz kalındığı takdirde motorların bakımını yapan çalışanların sağlığını olumsuz yönde etkilediği ifade edilmiştir [10]. Depozitte bulunan diğer elementlerin kütlece yüzde dağılımları ise %1'in altındadır. Elementlerin kütlece yüzde oranları toplandığında %100'ün üzerinde bir değer hesaplanmıştır. Dolayısıyla analizlerin yapıldığı XRF cihazının belli bir hata payıyla çalıştığı ancak toplam hata payının %5'in altında olması nedeniyle veri sonuçlarının sağlıklı bir şekilde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 1. Depozitin XRF ile belirlenen kütlece elementel içeriği.

Element	Konsantrasyon (%w/w)
O	48,505
Ca	16,568
S	16,069
Si	14,580
Sb	3,497
Al	0,237
Fe	0,136
Na	0,111
Mg	0,111
P	0,098
Zn	0,023
K	0,016
Cr	0,017
Cu	0,014
Mn	0,008
Ni	0,006
Toplam	102,996

Bu sonuçlardan, depozit içindeki kalsiyum, sülfür ve silisyum miktarlarının yüksek bir orana sahip oldukları görülmektedir. Bu elementleri içeren bileşikler kaynakta veya motor girişinde gazdan uzaklaştırıldığında, gaz motorunda oluşan birikme miktarı azalacak ve birikme süresi uzayacağı için motorun normal bakım periyodunda temizlenmesi ile depozit oluşumundan kaynaklanan motor bakım ve işletme sorunları da giderilmiş olacaktır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, depo gazından enerji üretimi yapılan gaz motorlarının yanma odalarında meydana gelen parçacıklardan oluşan kompleks depozitlerin elementel kompozisyonu araştırılmıştır. Gazın

içerisinde bulunan uçucu organometalik bileşikler, H₂S, merkaptanlar ve diğer bileşikler ile yağ motorunun eser miktarda yanması sonucu oluşan parçacıklar, yüksek basınç ve sıcaklık altında motor parçalarının yüzeyinde birikmektedir. Motor aksamlarında oluşan bu birikintinin motor sisteminin çalışma performansını etkilediği ve enerji üretimindeki sınırlamaların başlıca nedenleri arasında olduğu anlaşılmıştır. Bundan dolayı depozitlerin içeriği elementel olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan depozitler, Kömürcüoda Depo Gazından Enerji Üretim Tesisinden alınmıştır.

Yanma odasında oksitlenen parçacıkların bir kısmının kristal formda olduğu XRD analizi neticesinde belirlenmiştir. Piston başlarından alınan depozit CaSO₄ kristallerini içermektedir. Özellikle Ca ve S'ün oksitlenme sırasında kristal forma dönüşmesinde sıcaklığın ve basıncın etkisinin olduğu söylenebilir. Ayrıca, bu elementlerin diğer okside olmuş elementlerin depozit oluşturmasındaki etkisi de araştırılmalıdır.

XRD analizine ilaveten, depozitlerin elementel kompozisyonu XRF ile analiz edilmiştir. Depozitin içerisindeki metaller oksijen ile oksitlendikleri için depozitin neredeyse yarısını oksijen oluşturmaktadır. Oksijenden sonra en fazla oranda bulunan Ca, S ve Si elementlerinin kütle oranları sırasıyla %16,6, %16,1 ve %14,6 olarak bulunmuştur. Depozitte yüksek oranda bulunan Si'um ana kaynağının depo gazında bulunan siloksanlar olduğu ve depozitteki S'ün depo gazında eser miktarda bulunan H₂S gazı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, depozitteki Sb miktarı yaklaşık %3,5 olmasına rağmen Sb'nun toksik bir element olduğu göz önüne alındığında bu oran dikkate alınmalıdır. Sb kaynağının ve etkilerinin neler olabileceği ileri bir araştırma konusudur. Diğer okside olmuş elementler sırasıyla Al, Fe, Na, Mg, P, Zn, K, Cr, Cu, Mn, Ni depozit içindeki oranları %1'in altındadır. Bu elementlerin oranlarının düşük olması, yanma sırasında yanma bileşenleri olan depo gazı ve motor yağı içindeki miktarlarının siloksanlar ve H₂S'e oranla düşük olduğunun bir göstergesidir.

Çalışan motorların zamanında bakıma alınabilmesi ve oluşan depozitlerin motor parçalarına zarar vermesinin önlenmesi için yanma odasında yüzde olarak yüksek olan elementlerin gazdan veya yanma prosesinden uzaklaştırılması depozit formasyonunun oluşumunu geciktirecektir. Bunun için her bir elementin kaynağına bağlı olarak yanma işleminden önce uzaklaştırma sistemleri ile giderimi sağlanmalıdır.

Teşekkür

Bu çalışma Gebze Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Programı tarafından BAP 2017-A108-67 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Çalışmada kullanılan depozit numuneleri Ortadoğu Enerji AŞ'den temin edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları hiçbir birime sorumluluk yüklenmez.

Kaynaklar

- [1] Rollinson A.N., Fire, Explosion and chemical toxicity hazards of gasification energy from waste, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 54, 273-280, 2018.
- [2] Gardner N., Manley B.J.W., Pearson J.M, Gas emissions from landfills and their contributions to global warming, *Appl. Energy*, 44(2), 165-174, 1993.
- [3] Tiana H., Gaoa J., Hao J., Lua L., Zhua C., Qiua P., Atmospheric pollution problems and control proposals associated with solid waste management in China: A review, *J. Hazard. Mater.*, 252, 142-154, 2013.
- [4] Ofungwu J., Eget S., Brownfields and Health Risks—Air Dispersion Modeling and Health Risk Assessment at Landfill Redevelopment Sites, *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 2, Number 3, 253–261, 2006.
- [5] Bove, R., Lunghi, P., Electric power generation from landfill gas using traditional and innovative technologies, *Energy Conversion and Management*, 47 (11–12), 1391–1401, 2006.
- [6] Zuberi M.J.S., Ali S.F., Greenhouse effect reduction by recovering energy from waste landfills in Pakistan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 117–131, 2015.
- [7] Eklund B., Anderson E.P., Walker B.L., Burrows D.B., Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill, *Environ. Sci. Technology*, 32, 2233-2237, 1998.
- [8] Allen M.R., Braithwaite A., Hills C.C., Analysis of the trace volatile organic compounds in landfill gas using automated thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 62, 43-52, (1996).
- [9] Suzuki K., Cox A.G., McLeod C.W., Stoddart J., Multi-element analysis of landfill gas by ICP emission and mass spectrometry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 815-823, (2002).
- [10] Glindemann D., Morgenstern P., Wennrich R., Stottmeister U., Bergmann A., Toxic oxide deposits from the combustion of landfill gas and biogas, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 3, 75-77, (1996).
- [11] Feldmann J., Hirner A.V., Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 60, 339-359, (1995).
- [12] Thorburn S., Colenutt B.A., Douglas S.G., The sampling and gas chromatographic analysis of gases from landfill sites, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 6, 245-254, (1979).
- [13] Badjagbo K., Héroux M., Alae M., Moore S., Sauvé S., Quantitative analysis of volatile methyl siloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 600-605, (2010).
- [14] Sevimoğlu O., Tansel B., Composition and source identification of deposits forming in landfill gas (LFG) engines and effects of activated carbon treatment on deposit composition, *J. of Environ. Management*, 128, 300-305, (2013b).
- [15] Naja, G.M., Alary, R., Bajeat, P., Bellenfant, G., Godon, J.J., Jaeg, J.P., Keck, G., Lattes, A., Leroux, C., Modelon, H., Moletta-Denat, M., Ramalho, O., Rousselle, C., Wenisch, S., Zdanevitch, I., Assessment of biogas potential hazards, *Renew. Energ.*, 36, 3445-3451, (2011).
- [16] Demirbas, A., Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Prog. Energ. Combust.*, 31, 171-192, (2005).
- [17] Devil R., Appels L., Baeyens J., Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion and Management*, 47, 1711-1722, (2006).
- [18] Ohannessian, A., Desjardin, V., Chatain, V., Germain, P., Volatile organic silicon compounds: the most undesirable contaminants in biogases, *Water Sci. Technol.*, 58, 1775-1781, (2008).
- [19] Ajhar M., Travesset S., Yüce S., Melin T., Siloxane removal from landfill and digester gas-A technology overview. *Bioresource Technology*, 101, 2913-2923, (2010).
- [20] Appels L., Baeyens J., Degreève J., Dewil R., Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Prog. Energ. Combust.*, 34, 755-781, (2008).
- [21] Gaur, A., Park, J.W., Maken, S., Song, H.J., Park, J.J., Landfill gas (LFG) processing via adsorption and alkanolamine absorption, *Fuel Process. Technol.* 91, 635-640, (2010).
- [22] Rasi S., Lantela J., Rintala J., Trace compounds affecting biogas energy utilization – A review, *Energy Conversion and Management*, 52, 3369-3375, (2011).

- [23] Sevimoğlu O., Tansel B., Effect of persistent trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: A case study, *Waste Management*, 33(1), 74-80, (2013a).
- [24] Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M., Bocquet, J., Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation, *Carbon*, 47, 355-366, (2009).
- [25] Maryutina, T.A., Soin, A.V., Novel approach to the elemental analysis of crude and diesel oil, *Anal. Chem.*, 81, 5896-5901, (2009).
- [26] Jorand, F., Brun, M., Blin-Simiand, N., Sahetchian, K., Formation of combustion chamber deposits during ignition delay, *Combust. Sci. Technol.*, 151, 189-203, (2000).
- [27] Dimkovski Z., Bååth L., Rosén S., Ohlsson R., Rosén B.-G., Interference measurements of deposits on cylinder liner surfaces, *Wear*, 270 (3-4), 247-251, (2011).
- [28] Sevimoğlu O., Assessment of limiting factors for potential energy production in waste to energy projects, *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(7), 2362-2373, 2015.
- [29] Östürk Ö., Sevimoğlu O., Çöp gazından gelen siloksanların enerji üretimindeki sınırlamaları ve gazdan uzaklaştırma metotları, 7, 42-53, 2017.
- [30] Ortadoğu Enerji Grubu, <https://ortadoguenerji.com.tr/projelerimiz-ve-santrallerimiz/proje-ve-lisans-haritasi/komurcuoda-santrali/>
- [31] Gong H., Chen Z., Zhang M., Wu W., Wang W., Study on the deactivation of the deoxygen catalyst during the landfill gas upgrading process, *Fuel*, 144, 43-49, 2015.
- [32] Piechota G., Igliński B., Buczkowski R., Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilized for energy purposes, *Energy Conversion and Management*, 68, 219-226, 2013.
- [33] Petroleum Quality Institute of America, <http://www.pqjamerica.com/calcium.htm>, 2010.
- [34] EA, Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines, Rio House, Almondsbury, Bristol, Environment Agency, 2010.
- [35] McBean E., Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters, *Can. J. Civ. Eng.*, 35, 431-436, 2008.
- [36] Nair N., Zhang X., Gutierrez J., Chen J., Egolfopoulos F., Tsotsis T., Impact of Siloxane Impurities on the Performance of an Engine Operating on Renewable Natural Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 15786-15795, 2012.
- [37] Langford V.S., John J.D.G., Robert R.G.A.M., Murray J.M., Detection of Siloxanes in Landfill Gas and Biogas Using SIFT-MS, *Current Analytical Chemistry*, 9(4), 558-564, 2013.
- [38] Tansel B., Surita S.C., Oxidation of siloxanes during biogas combustion and nanotoxicity of Si-based particles released to the atmosphere, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 37, 166-173, 2014.
- [39] Surita S.C., Tansel B., Preliminary investigation to characterize deposits forming during combustion of biogas from anaerobic digesters and landfills, *Renewable Energy* 80, 674-681, 2015.
- [40] Florez-Alvarez J., Egusquiza E., Analysis of damage caused by siloxanes in stationary reciprocating internal combustion engines operating with landfill gas, *Engineering Failure analysis*, 50, 29-38, 2015.
- [41] Junyapoon S., Bartle K., Ross A., Cooke M., Analysis of Malodorous Sulfur Gases and Volatile Organometalloid Compounds in Landfill Gas Emissions Using Capillary Gas Chromatography with Programmed Temperature Vaporization Injection and Atomic Emission Detection, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 82 (2), 47-59, 2001.