

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEPO GAZINDAN ENERJİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN GAZ
MOTORLARININ YANMA ODASINDA OLUŞAN DEPOZİTLERİN
KARAKTERİZASYONU VE OLUŞUM MEKANİZMASININ
BELİRLENMESİ

ÖZGE ÖSTÜRK SÖMEK
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEPO GAZINDAN ENERJİ
ÜRETİMİNDE KULLANILAN GAZ
MOTORLARININ YANMA ODASINDA
OLUŞAN DEPOZİTLERİN
KARAKTERİZASYONU VE OLUŞUM
MEKANİZMASININ BELİRLENMESİ

ÖZGE ÖSTÜRK SÖMEK
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ORHAN SEVİMOĞLU

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DETERMINATION OF
CHARACTERIZATION AND FORMATION
MECHANISM OF THE DEPOSITS FORMED
IN THE COMBUSTION CHAMBER OF GAS
ENGINES USED IN LANDFILL GAS TO
ENERGY PRODUCTION**

ÖZGE ÖSTÜRK SÖMEK
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTORATE OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ORHAN SEVİMOĞLU

GEBZE
2023

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 19/01/2023 tarih ve 2023/4 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/02/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Özge ÖSTÜRK SÖMEK’in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. ORHAN SEVİMOĞLU

ÜYE

: DOÇ. DR. PINAR ERGENEKON

ÜYE

: PROF. DR. FİKRET YILDIZ

ÜYE

: PROF. DR. VEDAT UYAK

ÜTE

: PROF. DR. EROL KAM

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Depo gazının kullanıldığı gaz motorlarında oluşan depozitlerin, motor performansı üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Tez çalışmasında, gaz motorunun yanma odası yüzeyinde bu olumsuzluğu oluşturan depozitlerde bulunan esas ve eser elementlerin belirlenmesi, depozit yüzeylerinin morfolojisinin incelenmesi, depozit oluşumundan sorumlu bileşiklerin oksidasyon kimyasının oluşturulması ve depozit oluşum mekanizmasının araştırılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, SEM-EDS, ICP-OES, ICP-MS, XRF ve XRD yöntemlerini kapsayan çoklu analiz tekniği kullanılarak depozit karakterizasyonu yapılmıştır. Depozitlerin morfolojik yapısı kapsamında alt yüzey daha düzgün yapıdayken, üst yüzey farklı boyut ve şekilde parçacıkların birikmesiyle daha düzensiz ve dalgalıdır. SEM-EDS, ICP-OES, ICP-MS ve XRF Spektrometresi analizleriyle depozitte toplam 25 element tespit edilmiştir. SEM-EDS ve XRF yöntemleriyle miktarı belirlenen oksijen, depozitin yaklaşık ağırlıkça yarısını oluşturmaktadır. Depozitteki Si, S, Ca, Sb ve Sn elementlerinin ağırlık oranlarının %1'in üzerinde olduğu elementel analiz teknikleriyle doğrulanmıştır. EDS analizine göre, depozitin alt, üst ve kesit yüzeylerinde tespit edilen elementler farklı ağırlık oranlarına sahiptir. Odayeri ve Kömürcüoda Enerji Üretim Tesislerine ait depozitlerin büyük kısmı Si, S ve Ca elementlerinin oksitlerinden oluşurken, Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin büyük kısmı Si ve Sb elementlerinin oksitlerinden oluşmaktadır. Depozitlerdeki esas elementlerin kristal formda bileşikler (CaSO_4 , SiO_2) şeklinde yanma odasında biriktiği XRD yöntemiyle belirlenmiştir. Depozitin elementel karakterizasyonu ile tespit edilen esas elementlerin oluşumundan sorumlu olan bileşiklerin oksidasyon kimyası ortaya konulmuştur. Bu bileşiklerin yanma odasındaki oksidasyonu ile oluşan metal oksit parçacıklarının yanma odası yüzeylerine ulaşması ve burada birikmesi, çarpma ve yapışmayı içeren atalet taşınımı, Eddy çarpması, termoforez ve doğrudan alkali yoğunlaşması mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir.

Anahtar Kelimeler: Depo gazı, organik bileşikler, yanma, depozit, elementel analiz, birikim mekanizması.

SUMMARY

Combustion chamber deposits cause numerous undesirable negative effects on gas engine performance. In the thesis study, it was aimed to determine the major and minor elements in the deposits that cause this negativity on the combustion chamber surface of the gas engine, to examine the morphology of the deposit surfaces, to establish the oxidation chemistry of the compounds responsible for deposit formation and to investigate the deposit formation mechanism. In this respect, deposit characterization was performed using multiple analysis techniques including SEM-EDS, ICP-OES, ICP-MS, XRF and XRD methods. According to the morphological analysis of the deposits, the bottom surface was smoother, while the top surface was more irregular and wavier due to the accumulation of particles of different sizes and shapes. A total of 25 elements were detected in the deposit by SEM-EDS, ICP-OES, ICP-MS and XRF Spectrometer analysis. Oxygen, the amount of which was determined by SEM-EDS and XRF methods, constituted approximately half of the deposit by weight. The weight ratios of Si, S, Ca, Sb and Sn in the deposit were above 1%, verified by all elemental analysis techniques. According to the EDS analysis, the elements detected on the bottom, top and cross-section surfaces of the deposits have different weight ratios. The majority of the deposits belonging to Odayeri and Kömürcüoda Energy Generation Facilities consist of oxides of Si, S and Ca, however, the deposit belonging to Dilovası Energy Generation Facility consists of oxides of Si and Sb. It was determined by the XRD method that the crystalline compounds (CaSO_4 , SiO_2) formed the major elements in the deposits. The oxidation chemistry of the compounds responsible for the formation of the major elements was revealed. The metal oxide particles formed by the oxidation of these compounds in the combustion chamber reach the combustion chamber surfaces and accumulate there through inertial transport including impaction and sticking, Eddy impaction, thermophoresis and direct alkali condensation mechanisms.

Key Words: Landfill gas, organic compounds, combustion, deposit, elemental analysis, accumulation mechanism.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerini esirgemeyerek akademik olarak gelişimime katkı sağlayan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Orhan SEVİMOĞLU'na,

Tez izleme komitemde yer alarak bilgi ve desteklerini benimle paylaşan saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Pınar ERGENEKON ve Prof. Dr. Fikret YILDIZ'a,

Deneyisel çalışmalarımın yürütülmesi ve analizlerin yapılması süreçlerinde 2017-A108-67 ve 2019-A-105-45 nolu bilimsel araştırma projeleri kapsamında gerekli maddi desteği sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi'ne,

ICP-OES analizlerinin yapılmasında katkısı bulunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL'e,

Analizlerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Öğretim Görevlisi Sayın Ahmet NAZIM'a ve X-Işını Kırınımı Laboratuvarı teknikeri Sayın Adem ŞEN'e,

Doktora çalışmalarım boyunca yanımda olan, sevgisini ve deneyimlerini benimle paylaşan, akademik camiada karşılaştığım her zorlukta yanımda olan sevgili eşim Kutlu SÖMEK'e,

Hayatım boyunca yanımda olan, kısıtlı imkanlara rağmen bizleri bugünlere getiren ve manevi olarak varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim kıymetli aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Depo Gazının Bileşimi	5
2.2. Depo Gazından Enerji Üretimi	16
2.3. Depozit Oluşumu	16
2.4. Depozit Oluşumunun Gaz Motorları Üzerine Olumsuz Etkileri	17
2.5. Depo Gazındaki Safsızlıkların Giderilmesine Yönelik Çalışmalar	18
2.6. Depozit Analizinde Kullanılan Yöntemler	20
2.7. Depozit Oluşum Mekanizması	25
2.7.1. Çarpma ve Yapışmayı İçeren Eylemsiz Taşıma	26
2.7.2. Girdap (Eddy) Çarpması	27
2.7.3. Termoforez	28
2.7.4. Doğrudan Alkali Yoğunlaşması	29
3. MATERYAL ve METOT	31
3.1. Depo Gazından Enerji Üretim Tesislerinin Seçimi	31
3.1.1. İstanbul Odayeri Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesis	31
3.1.2. İstanbul Kömürcüoda Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesis	34
3.1.3. Kocaeli Dilovası Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesis	35
3.2. Depo Gazından Elektrik Enerjisi Üretimi	36
3.2.1. Depo Gazı	36
3.2.2. Gaz motoru	39

3.2.3. Elektrik Enerjisi Üretimi	41
3.2.4. Depozit Oluşumu	42
3.4. Numune Alma	44
3.5. Analiz Metotları	45
3.5.1. SEM-EDS Analizi	46
3.5.2. ICP-MS ve ICP-OES Analizleri	49
3.5.3. XRF Analizi	50
3.5.4. XRD Analizi	51
3.5.6. Depozitlerin Yoğunluk Analizi	52
3.5.7. Motor Yağlama Yağının Elementel Analizi	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	54
4.1. Depozit Analizleri ve Depozit Karakterizasyonu	54
4.1.1. Depozitlerin Yoğunluğu	54
4.1.2. Depozitlerin Morfolojik Özellikleri	56
4.1.2.1. Depozit Tabakasının Metale Yapışma Yüzeyi (Alt) ve Son Birikim Yüzeyinin (Üst) SEM Sonuçları	56
4.1.2.2. Depozitlerin İç Kesit Yüzeyinin SEM sonuçları	62
4.1.3. Depozitlerin Elementel Bileşimi	65
4.1.3.1. Depozitlerin EDS Sonuçları	66
4.1.3.1.1. Depozit Tabakasının Metale Yapışma Yüzeyi (Alt) ve Son Birikim Yüzeyinin (Üst) EDS Analizi	66
4.1.3.1.2. Depozitlerin İç Kesit Yüzeylerinin EDS sonuçları	72
4.1.3.2. Depozitlerin ICP Spektrometresi Sonuçları	78
4.1.3.3. Depozitlerin XRF sonuçları	86
4.1.3.4 Depozitlerin Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	91
4.1.4. Depozitlerin Kristal Yapı Karakterizasyonu	95
4.2. Depozit Oluşum Mekanizması	99
4.2.1. Depoziti Oluşturan Elementlerin Birikiminden Sorumlu Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Araştırılması	100
4.2.2. Uçucu Organometalik Bileşiklerin Oksidasyon Kimyası	105
4.2.2.1. Siloksanların Oksidasyon Kimyası	105
4.2.2.2. Sülfürlü Bileşiklerin Oksidasyon Kimyası	108
4.2.2.2.1. İnorganik Sülfürün Oksidasyonu	109
4.2.2.2.2. Organik Sülfürlü Bileşiklerin Oksidasyonu	110

4.2.2.3. Diğer Organometalik Bileşiklerin Oksidasyonu	112
4.2.3. Gaz Motorlarında Kullanılan Yağlama Yağının Depozit Oluşumuna Katkısı	112
4.2.4. Yanma Odasında Oluşan Metal Oksitlerin Yanma Odasının İç Yüzeylerinde Birikimi	115
4.2.4.1 Depozit Oluşum Mekanizması Parametrelerinin Genel Değerlendirmesi	121
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	123
KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ	138
EKLER	139

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
CaSO_4	: Kalsiyum sülfat
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	: Basanit
CaCO_3	: Yaterit
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	: Kalsiyum fosfat
CO_2	: Karbon dioksit
CH_4	: Metan
∇T	: Sıcaklık gradyanı
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
H_2	: Hidrojen
HF	: Hidroflorik asit
HNO_3	: Nitrik asit
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
H_2S	: Hidrojen sülfür
kV	: Kilovolt
L	: Litre
ml	: Mililitre
mA	: Miliamper
mbar	: Milibar
Mm	: Milimetre
μm	: Mikrometre
Mn_3O_4	: Hausmannite
N_2	: Azot
NH_3	: Amonyak
η	: Çarpma etkinliği
O_2	: Oksijen
sa	: Saat
W	: Watt
v/v	: Hacim/hacim
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	: Çinko fostat

AK	: Aktif karbon
BTEX	: Benzen Toluen Etilen Ksilen
CHP	: Kombine Isı ve Enerji Sistemi
DAY	: Doğrudan Alkali Yoğunlaşması
EDXRF	: Enerji Dağılımlı X-Işını Floresan Spektrometresi
FIB-SEM	: Odaklanmış İyon Demeti-Taramalı Elektron Mikroskobu
GC-ECD	: Elektron Tutma Detektörlü Gaz Kromatografisi
GC-FID	: Alev İyonlaşma Detektörlü Gaz Kromatografisi
GC-TCD	: Isıl İletkenlik Detektörlü Gaz Kromatografisi
GC-MS	Kütle Spektrometresi Detektörlü Gaz Kromatografisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi
LFG	: Depo gazı
MO	: Metal oksit
PDMS	: Polidimetilsiloksanlar
SEM-EDS	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı Spektrometre
TE	: Tespit Edilmedi
TELA	: Tespit Edilebilir Limitin Altında
UHH	: Uçucu Halojenli Hidrokarbonlar
UMS	: Uçucu Metil Siloksanlar
UOB	: Uçucu Organik Bileşikler
UOMB	: Uçucu Organometalik bileşikler
UOSB	: Uçucu Organo Sülfür Bileşikleri
WDXRF	: Dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresan Spektrometresi
XRF	: X-Işını Floresan Spektrometresi
XRD	: X-Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Parçacık ve yanma odası yüzeyi arasındaki çarpma durumları.	27
2.2: Yanma odasında oluşan oksit parçacıklarının termoforez mekanizması vasıtasıyla yanma odası yüzeyinde birikimi	28
3.1: İstanbul Odayeri Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesisi (Avrupa)	32
3.2: Proses akım şeması	32
3.3: Odayeri basınçlı hava üfleyici (blower) ve yakma bacası.	33
3.4: Odayeri Enerji Üretimi Bölümü.	33
3.5: İstanbul Kömürcüoda Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesis (Asya).	34
3.6: Kömürcüoda Enerji Üretimi Bölümü	35
3.7: Kocaeli Dilovası Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesisi.	35
3.8: Dilovası Tesisi enerji üretiminde kullanılan gaz motorları ünitesi.	36
3.9: Jenbacher marka depo gazı motoru.	39
3.10: Elektrik üretimi için kullanılan gaz motoru ve jeneratör setinin temel parçaları	40
3.11: Depo gazı motorunun yanma odası.	40
3.12: a) Depo gazının yakıldığı gaz motorunun yanma odası parçaları, b) Yanma odasına gelen safsızlıkların yanması, c) Yanma prosesinden sonra oluşan egzoz gazları ve katı formdaki bileşikler.	42
3.13: Depozitle kaplı motorun piston başları.	43
3.14: Depozitle kaplı motorun silindir kapakları.	44
3.15: Depozitlerin mekanik yöntemler kullanılarak yanma odası parçalarından çıkarılması, a) Silindir kapağı, b) Piston başı.	44
3.16: Enerji üretim tesislerinde çalıştırılan gaz motorlarının piston başı ve silindir kapağından alınan depozitler.	45
3.17: Gaz motorunda oluşan depozitin alt ve üst görünümü.	46
3.18: SEM analizi için hazırlanan depozit numuneleri.	47
3.19: SEM-EDS cihazı.	47
3.20: Depozitin iç kesit alanının oluşturulması.	48

3.21:	SEM-EDS’de analiz edilen depozit kesitleri	49
3.22:	Kullanılan XRD cihazı.	51
3.23:	Analizi yapılan yağ numuneleri, a) Kullanılmamış yağ, b) Kullanılmış yağ.	53
4.1:	Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.	57
4.2:	Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun silindir kapağından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.	57
4.3:	Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.	58
4.4:	Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun silindir kapağından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.	59
4.5:	Dilovası Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.	60
4.6:	Dilovası Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun silindir kapağından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.	60
4.7:	Üç enerji üretim tesisindeki gaz motorlarının piston başlarından alınan depozitlerin üst yüzeylerinin 20000X büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.	61
4.8:	Üç enerji üretim tesisindeki gaz motorlarının silindir kapağından alınan depozitlerin üst yüzeylerinin 20000X büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.	61
4.9:	Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin iç kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri.	62
4.10:	Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin iç kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri.	63
4.11:	Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin iç kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri.	63
4.12:	Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait Depozitin kalınlık analizi, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.	64
4.13:	Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait Depozitin kalınlık analizi, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.	64

4.14:	Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait Depozitin kalınlık analizi, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.	65
4.15:	Yanma odası tortusunun SEM görüntüsünde seçilen altı alan aralığında EDS ile elde edilen ağırlık yüzdeleri.	66
4.16:	Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin EDS sonuçları.	69
4.17:	Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin EDS sonuçları.	70
4.18:	Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin EDS sonuçları.	72
4.19:	a) Depozit yüzeylerindeki analiz alanlarının şeması, b); Depozitin enine kesitinin SEM görüntüsü.	73
4.20:	Depozit kesitinin üst, orta ve alt bölgelerinin SEM görüntüleri.	73
4.21:	Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin iç kesit alanı boyunca elementel dağılım, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.	75
4.23:	Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin iç kesit alanı boyunca elementel dağılım, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.	77
4.24:	Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen esas elementlerin ağırlıkça oranları.	80
4.25:	Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen eser elementlerin ağırlıkça oranları, a) Birincil grup, b) İkincil grup.	81
4.26:	Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen esas elementlerin ağırlıkça oranları.	82
4.27:	Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen eser elementlerin ağırlıkça oranları, a) Birincil grup, b) İkincil grup.	83
4.28:	Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen esas elementlerin ağırlıkça oranları.	84
4.29:	Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen eser elementlerin ağırlıkça oranları, a) Birincil grup, b) İkincil grup.	85

4.30: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen esas elementlerin dağılımı.	88
4.31: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen eser elementlerin dağılımı.	89
4.32: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen esas elementlerin dağılımı.	90
4.33: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen eser elementlerin dağılımı.	91
4.34: Odayeri depozitlerinde tespit edilen elementlerin üç elementel yöntem kullanılarak belirlenen yüzde miktarları.	92
4.35: Kömürcüoda depozitlerinde tespit edilen elementlerin üç elementel yöntem kullanılarak belirlenen yüzde miktarları.	93
4.36: Dilovası depozitlerinde tespit edilen elementlerin üç elementel yöntem kullanılarak belirlenen yüzde miktarları.	94
4.37: Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozitin XRD diyagramı.	96
4.38: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozitin XRD diyagramı.	96
4.39: Dilovası Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozitin XRD diyagramı.	97
4.40: Depozitin FIB-SEM sonucu, (a) Alt yüzeyin SEM mikrografı, (b) Üst yüzeyin SEM mikrografı, (c) Alt yüzeyin element haritası, (d) Üst yüzeyin element haritası.	99
4.41: H_2S 'in oksidasyon mekanizması.	109
4.42: H_2S 'in kütle dengesi modeli.	110
4.43: Gaz motorlarında kullanılan yağlama yağındaki metallerin zamana bağlı olarak konsantrasyonu, a) Aşınma, b) Kirletici, c) Katkı maddesi.	114
4.44: Yanma odası depozitlerinin birikim mekanizması.	118
4.45: Gaz motorunun yanma odasında depozit oluşum aşamalarının şematik gösterimi.	119
4.46: Depo gazı motorunun yanma odasındaki metal oksit parçacıklarının termoforez mekanizmasıyla birikimi.	120
4.47: Depo gazından enerji üretiminde depozit oluşum mekanizması	122

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Depo gazında belirlenen ana bileşikler.	6
2.2: Depo gazında tespit edilen hidrokarbonlar.	7
2.3: Depo gazında tespit edilen uçucu halojenli hidrokarbon bileşikler.	10
2.4: Depo gazında tespit edilen siloksanlar.	12
2.5: Depo gazında tespit edilen sülfürlü bileşikler.	14
2.6: Depo gazında tespit edilen diğer uçucu organometalik bileşikler.	15
2.7: Siloksanları depo gazından uzaklaştırma metotları.	19
2.8: Yakıt motorlarında oluşan depozitin araştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar.	21
3.1: Odayeri ve Kömürcüoda Enerji Üretim Tesislerine ait depo gazının bileşimi.	37
3.2: Depolama gazının özellikleri.	42
3.3: Mikrodalga parçalama işleminde uygulanan sıcaklık programı.	50
4.1: Depozitlerin yoğunluk değerleri.	54
4.2: Enerji üretim tesislerindeki gaz motorlarında oluşan depozit miktarı.	56
4.3: Odayeri depozitlerinin EDS analiz sonuçları (%).	67
4.4: Kömürcüoda depozitlerinin EDS analiz sonuçları (%).	67
4.5: Dilovası depozitlerinin EDS analiz sonuçları (%).	68
4.6: Depo gazından enerji üretim tesislerinden alınan depozit numunelerinin ICP spektrometreleri sonuçları.	79
4.7: Depozitlerin EDXRF sonuçları (%).	86
4.8: Kömürcüoda ve Odayeri Enerji Üretim Tesislerinden alınan depozit numunelerinin XRF sonuçları (%).	87
4.9: Üç tesisin gaz motorlarının piston başından ve silindir kapağından alınan depozit numunelerinde tespit edilen kristal bileşikler.	98
4.10: Depozitte tespit edilen esas elementlerin oluşumundan sorumlu olan bileşikler.	101
4.11: Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorlarının yağlanması için kullanılan motor yağının elementel analizi.	113

1. GİRİŞ

Son yıllarda fosil yakıtlara alternatif olabilecek enerji kaynaklarına yönelik arayış artış göstermiştir. Ayrıca var olan fosil enerji kaynaklarının çevre üzerindeki olumsuz etkisi, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini her geçen gün ortaya çıkarmaktadır. Bununla beraber artan nüfus, kentleşme ve sanayileşmeye paralel olarak oluşan katı atık miktarı da hızla artmakta ve kentler için oluşan bu katı atığın yönetilmesi giderek daha büyük bir sorun haline gelmektedir. Kentsel katı atıkların içerisindeki geri dönüştürülebilir kısmı ayrıldıktan sonra kalan atık düzenli olarak katı atık bertaraf sahalarında depolanmaktadır. Depolanan katı atık içinde bulunan organik maddelerin, anaerobik (oksijensiz) koşullarda parçalanmasıyla depo gazı (LFG) oluşmaktadır. Yüksek ısı değere sahip olan depo gazının büyük bir kısmını metan (CH_4) oluşturmaktadır. Bundan dolayı değerli bir yenilenebilir enerji kaynağı olan depo gazı, depo sahalarından gaz toplama sistemleriyle toplanarak enerji üretiminde değerlendirilmektedir. Bunun bir sonucu olarak atıktan enerji üretim projesi uygulamaları gün geçtikçe artış göstermektedir. Depo gazından başta elektrik enerjisi olmak üzere ısı enerjisi ve araçlarda kullanılmak üzere yakıt üretilmektedir. Depo gazının enerji üretmek amacıyla yakılması sonucunda depo gazı hem bertaraf edilmekte hem de enerji olarak kazanımı sağlanmaktadır. Depo gazından enerji üretiminde içten yanmalı gaz motorları yaygın olarak kullanılmaktadır. Belli oranlarda oluşturulan depo gazı-hava karışımının gaz motorunun yanma odasında yakılmasıyla açığa çıkan enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Depo gazındaki metanın yanmasıyla enerji üretilmesi esnasında, depo gazında eser miktarda bulunan bileşikler de yanarak metal oksitleri oluşturmakta ve bu oksitler yanma odasının yüzeylerinde birirmektedir. Bir motorun çalışma periyodu boyunca yanma odasında oluşan metal oksitlerin yanma odasının iç yüzeylerinde birikmesi neticesinde oluşan tabakaya depozit denilmektedir. Depozit oluşumunda yanma odasındaki birçok faktör etkili olmasına rağmen en önemli faktör depo gazında bulunan eser miktardaki safsızlıklardır. Bunlar arasında siloksanlar, hidrojen sülfür (H_2S), sülfürlü organik bileşikler ve diğer organometalik bileşikler yer almaktadır.

Depo gazından enerji üreten tesisler, başlangıçta planladıkları bir şekilde motorların performansını düşüren depozit problemiyle karşı karşıya kalmaktadır.

Bundan dolayı enerji üretimi kesintiye uğradığı ve motorlar zarar gördüğü için, bu depozit probleminin nedenleri ve kaynaklarıyla birlikte araştırılması ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Gaz motorlarında oluşan karmaşık depozit yapısını anlamak için kompozit yapıyı oluşturan elementlerin belirlenmesi gerekmektedir. Depo gazı içerisinde yüzlerce safsızlık bulunduğu için bu gazın yanmasıyla oluşan depozitin de birçok elementi bünyesinde barındırma potansiyeli bulunmaktadır. Ayrıca gaz motorunun motor yağı ile yağlanması esnasında yanma odasına bir miktar motor yağının da sızdığı göz önüne alındığında bu yağın yanmasıyla açığa çıkan metal oksitler de depozit oluşumuna katkı sağlamaktadır. Dolayısıyla depozit, fazla sayıda metal oksit içeriği nedeniyle karmaşık bir yapıya sahip olmaktadır. Bu karmaşık yapının tüm yönleriyle bilinmesi için çoklu analiz yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Motorun bir çalışma periyodu boyunca meydana gelen depozitin oluşmaya başladığı ilk andan son ana kadarki tüm kesitinin incelenmesi, depozitin oluşum mekanizmasının ortaya çıkarılmasında etkin bir yöntem olacaktır. Son yıllardaki çalışmalarda depozit hem elementel olarak hem de morfolojik olarak incelenmesine rağmen her ikisinin bir arada yapıldığı ve geniş element aralığını kapsayan çoklu elementel analiz tekniklerinin kullanıldığı çalışma bulunmamaktadır. Bu teknikler arasında, Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılımlı Spektrometre (SEM-EDS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi ICP-MS, X-Işını Floresan (XRF) Spektrometresi ve X-Işını Difraktometresi (XRD) gibi yöntemler bulunmaktadır. Ayrıca, depo gazının yakıldığı gaz motorlarında oluşan depozitlerin kristal yapısının incelendiği çalışma sayısı kısıtlıdır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmanın amacı, İstanbul'un Avrupa Yakası'nda bulunan Odayeri Depo Gazından Enerji Üretim Tesis ve Anadolu Yakası'nda bulunan Kömürcüoda Depo Gazından Enerji Üretim Tesis ile Kocaeli'nde bulunan Dilovası Depo Gazından Enerji Üretim Tesisinden alınan yanma odası depozit örneklerinin morfolojik özelliklerinin incelenmesi, elementel bileşiminin tespit edilerek karşılaştırılması, birden fazla element belirleme metodunun kullanılmasıyla elementlerin karakterize edilmesi ve depozit oluşum mekanizmasının belirlenmesidir. Depo gazı motorlarının

silindir kapağından ve piston başından alınan depozit örneklerinin morfolojik yapısının belirlenmesi için SEM, elementel dağılımının belirlenmesi için SEM-EDS, ICP-MS ve ICP-OES ve XRF yöntemleri kullanılmıştır. Depozitin iç kesit alanının EDS analizi, alt ve üst yüzeyler arasındaki elementel farklılaşmayı göstermek için gerçekleştirilmiştir. EDS sonuçlarını karşılaştırmak, depozit yapısındaki elementlerin toplam oranlarını bulmak ve depozitlerdeki esas ve eser elementleri ileri ölçüm teknikleri uygulayarak belirlemek için ICP-OES, ICP-MS ve XRF spektrometresi kullanılmıştır. Depozit örneklerindeki elementlerin ağırlık oranları bu yöntemlerle belirlenmiştir. Ayrıca depozitlerdeki kristal bileşikler, X-ışını Toz Kırınım (XRD) ile tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara bağlı olarak depozit oluşum mekanizmasının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Katı atık depolama sahaları birçok problemi (yanma ve patlama riski, koku kirliliği, hava kirliliği, sera gazı salınımı vs.) bünyesinde barındırmaktadır. Dolayısıyla, depo gazının düzenli bir şekilde toplanarak enerji üretiminde kullanılması hem halk sağlığı hem de çevre üzerine olan olumsuz etkilerinin önemli ölçüde ortadan kaldırılmasına olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda, depo gazından üretilen elektrik enerjisinin, tüm tesiste ve katı atık depolama sahasının işletilmesinde kullanılmasıyla işletme maliyeti düşürülmekte ve bunun yanında üretilen elektrik, enerji piyasasına arz edilmekte ve halkın kullanımına sunulurken gelir elde edilmektedir. Enerji satışı ile sürdürülebilir kalkınma ve enerji politikalarına önemli katkılar sağlanmaktadır. Ancak gaz motorlarının yanma odasında oluşan depozit elektrik enerjisi üretimini kesintiye uğratarak olumsuz yönde etkilemektedir. Depozitin uzaklaştırılması amacıyla gaz motorunun durdurulması neticesinde sahadan çıkmaya devam eden depo gazı gaz motorlarında kullanılamamakta ve yakma bacalarında bertaraf edilmektedir. Dolayısıyla, bu tez çalışması depozit oluşumunun engellenmesine yönelik çalışmaların yürütülmesine katkı yaparak enerji üretim verimliliğinde iyileştirme sağlamıştır.

Tezin amacı doğrultusunda ilk aşamada, enerji üretim tesislerinde saha çalışmaları yürütülerek numune alma işlemleri yapılmış ve alınan depozit numunelerinin morfolojik ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, SEM-EDS analizlerinde depozitlerin alt, üst ve kesit olmak üzere üç yüzeyi incelenirken ICP-OES, ICP-MS, XRF ve XRD analizlerinde depozit numuneleri toz haline getirilerek analizlere uygun numune hazırlama usulleri uygulanmıştır. Tezin ikinci aşamasında analizler neticesinde elde edilen veriler işlenerek depozitteki esas ve eser elementler belirlenmiştir. Depozitlerdeki özellikle esas elementlerin

oluşumundan sorumlu bileşiklerin kaynaklarının ortaya çıkarılması için depo gazının bileşimini inceleyen çalışmalar araştırılarak bu bileşikler tespit edilmiştir. Tezin son aşamasında bu sorumlu bileşiklerin yanma odasındaki oksidasyon kimyası belirlenerek depozit oluşum mekanizması incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Depo Gazının Bileşimi

Katı atık depolama sahalarından gaz örneğinin alınması için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Metal kap ve Tedlar® torbası en yaygın kullanılan gaz örnekleme kaplarıdır. Depo gazının içerisinde bulunan bileşenlerin kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, Elektron Tutma Detektörlü Gaz Kromatografisi (GC-ECD), Alev İyonlaşma Detektörlü Gaz Kromatografisi (GC-FID), Isıl İletkenlik Detektörlü Gaz Kromatografisi (GC-TCD), Kütle Spektrometresi Detektörlü Gaz Kromatografisi (GC-MS) yöntemleri ve bu yöntemlerin kombine bir şekilde uygulandığı teknikler yer almaktadır. Bu yöntemlerden biri veya daha fazlası kullanılarak depo gazının bileşimi analiz edilmektedir. Organik bileşiklerin ölçülmesi, siloksanlar ile diğer organik bileşik gruplarını da (Hidrokloroflorokarbonlar, Uçucu Halojenli Hidrokarbonlar, BTEX, sülfürlü organik bileşikler, organometalik bileşikler) kapsamaktadır. Organik bileşiklerin yanı sıra, inorganik bileşiklerin de (H_2S , H_2) ölçümü yapılmaktadır.

Kentsel katı atıkların depolandığı sahalarda atıklardaki organik maddelerin anaerobik koşullar altında ayrışmasıyla oluşan depo gazı (LFG), metan (CH_4), karbondioksit (CO_2), eser miktarda hidrojen sülfür (H_2S), merkaptanlar, siloksanlar, metan olmayan organik bileşikler ve diğer eser organik bileşikleri içermektedir [Allen et al., 1996], [Eklund et al., 1998], [Suzuki et al., 2002], [Sel et al., 2016] [Nair et al., 2019]. Düzenli depolama sahalarında oluşan depo gazında en yüksek oranda CH_4 ve CO_2 bulunmaktadır. Bunun yanında, yapılan çalışmalarda depo gazının içerisinde 170'ten fazla organik bileşiğin olduğu raporlanmıştır. Bu bileşiklerin çoğu eser miktarda olmasına rağmen, depozit oluşumuna neden olan en önemli bileşikler, depo gazında eser miktarda bulunan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin yapısındaki elementler yanma odasında oksitlenerek metal oksitleri oluşturmakta ve bu metal oksit parçacıkları yanma odasının donanımlarında (valflerin bulunduğu silindir kapağı ve piston başı) birirmektedir.

Yapılan çalışmalar neticesinde depo gazında tayin edilen ana bileşikler Tablo 2.1'de verilmiştir. Depo gazı, doğal gaza kıyasla daha düşük metan içeriğine sahiptir. Buna göre depo gazında en fazla miktarda tespit edilen CH_4 ve CO_2 'nin sırasıyla

%46,5-%61,5 ve %31,8-%40 aralığında olduğu görülmektedir. Bu bileşiklerden sonra ana bileşen olarak depo gazında tespit edilen N_2 ve O_2 miktarlarının sırasıyla %1,0-%15,84 ve %0,7-%3,7 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiklere ilaveten miktarı 3,5-43,0 mg/m^3 aralığında NH_3 depo gazında bulunmaktadır.

Tablo 2.1: Depo gazında belirlenen ana bileşikler.

Bileşikler	Birim	Miktar	Referans
Metan (CH_4)	%	58,3-61,5	Piechota et al., 2013
	%	46,5-56,2	Sevimoğlu and Tansel, 2013
	%	47-62	Rasi et al., 2010
	%	53,3-54	Urban et al., 2009
Karbon dioksit (CO_2)	%	31,8-39,8	Piechota vd., 2013
	%	35,1-40,0	Sevimoğlu and Tansel, 2013
	%	32-43	Rasi et al., 2010
	%	32,9-35	Urban et al., 2009
Oksijen (O_2)	%	3,0	Piechota et al., 2013
	%	0,9-3,7	Sevimoğlu and Tansel, 2013
	%	0,7-0,89	Urban et al., 2009
Nitrojen (N_2)	%	1,0-7,0	Piechota et al., 2013
	%	4,0-15,84	Sevimoğlu and Tansel, 2013
	%	11,0-13,0	Urban et al., 2009
Amonyak (NH_3)	mg/m^3	5,9-43,0	Piechota et al., 2013
	mg/m^3	2,09-2,79	Arnold and Kajolinna, 2010
	mg/m^3	8,6	Mescia et al., 2011
	mg/m^3	153-383	Rey et al., 2013
	mg/m^3	274.6	Moreno et al., 2014

Yapılan çeşitli çalışmalar tarafından depo gazında olduğu raporlanan hidrokarbonlar Tablo 2.2’de verilmiştir. Burada tespit edilen hidrokarbon sınıfındaki bileşikler alkanlar, halkalı bileşikler, hidroksilaminler ve terpenler olmak üzere gruplara ayrılmıştır. Ayrıca, hidroksilaminler de aldehitler, ketonlar, esterler ve diğerleri olmak üzere alt gruplara ayrılarak verilmiştir. Hidrokarbonlar, depolama sahalarındaki atıkların parçalanmasıyla oluşmaktadır. Terpenler grubunda yer alan pinen ve limonen, depo gazında nispeten yüksek konsantrasyonlarda ($\sim 20-100 mg/m^3$) tespit edilmiştir [Urban et al., 2009]. Hoş aromalara sahip olan bu bileşikler genellikle kozmetik ve farmasötik endüstrisinde kullanılmaktadır.

Tablo 2.2: Depo gazında tespit edilen hidrokarbonlar.

Bileşikler	CAS kayıt numarası	Referans
ALKANLAR		
Ethane	74-84-0	Schweigkofler and Niessner, 1999
n-Octane	111-65-9	Takuwa et al., 2009; Allen et al., 1997;
n-Nonane	111-84-2	Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
n-Decane	124-18-5	
n-Undecane	1120-21-4	
n-Dodecane	112-40-3	Takuwa et al., 2009; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
n-Tridecane	629-50-5	Takuwa et al., 2009; Mariné et al., 2012
n-Tetradecane	629-59-4	Takuwa et al., 2009; Mariné et al., 2012
n-Pentadecane	629-62-9	Takuwa et al., 2009; Mariné et al., 2012
n-Hexadecane	544-76-3	Takuwa et al., 2009; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
Heptadecane	629-78-7	Mariné et al., 2012
Octadecane	593-45-3	Mariné et al., 2012
Nonadecane	629-92-5	Mariné et al., 2012
Butane	106-97-8	Wang et al., 2019; Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
Ethyl butane	1638-97-7	Wang et al., 2019; Schweigkofler and Niessner, 1999
2-Methylheptane	592-27-8	Wang et al., 2019; Allen et al., 1997
3-Methylheptane	589-81-1	Wang et al., 2019; Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999
Heptane	142-82-5	Wang et al., 2019; Takuwa et al., 2009; Allen et al., 1997; Mariné et al., 2012
Propane	74-98-6	Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
Pentane	109-66-0	
Hexane	110-54-3	
Benzene	71-43-2	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Wang et al., 2019; Takuwa et al., 2009; Schweigkofler ve Niessner, 1999; Lântelä et al., 2012; Mariné et al., 2012; 2012; Urban et al., 2009
Toluene	108-88-3	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Wang et al., 2019; Takuwa et al., 2009; Allen et al., 1997; Schweigkofler ve Niessner, 1999; Lântelä et al., 2012; Mariné et al., Urban et al., 2009
Ethylbenzene	100-41-4	
m- Xylene	108-38-3	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Takuwa et al., 2009; Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
p-Xylene	106-42-3	
o-Xylene	95-47-6	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Takuwa et al., 2009; Allen et al., 1997; Schweigkofler ve Niessner, 1999; Lântelä et al., 2012; Mariné et al., 2012;
Cumene	98-82-8	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Lântelä et al., 2012; Mariné et al., 2012; Urban et al., 2009

Tablo 2.2: Devam.

Styrene	100-42-5	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Mariné et al., 2012,
Mesitylene	108-67-8	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Takuwa et al., 2009; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	Sevimoğlu and Tansel, 2013a; Takuwa et al., 2009; Mariné et al., 2012
1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	
Xylenes	1330-20-7	Wang et al., 2019; Urban et al., 2009
Trimethylbenzene	25551-13-7	Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; Urban et al., 2009
1-ethyl-2-methylbenzene	611-14-3	Allen et al., 1997; Mariné et al., 2012
2-Ethyl 1-4-Dimethylbenzene	1758-88-9	Schweigkofler and Niessner, 1999
1-Ethyl 2,4-Dimethylbenzene	874-41-9	Schweigkofler and Niessner, 1999
1,2,3,5-Tetramethylbenzene	527-53-7	Schweigkofler and Niessner, 1999
1-Methyl-3-Ethylbenzene	620-14-4	Wang et al., 2019; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
1-Methyl 4-Methylethylbenzene	1758-88-9	
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	95-93-2	Takuwa et al., 2009
Isobutylbenzene	538-93-2	Schweigkofler and Niessner, 1999
1-methyl-2-propylbenzene	1074-17-5	Allen et al., 1997
n-Propylbenzene	103-65-1	Läntelä et al., 2012; Mariné et al., 2012
Naphthalene	91-20-3	Wang et al., 2019; Schweigkofler and Niessner, 1999
HALKALI BİLEŞİKLER		
Methylcyclopentane	96-37-7	Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999
Cyclohexane	110-82-7	
Methylcyclohexane	108-87-2	
2,3-dimethylheptane	3074-71-3	
3-methyloctane	2216-33-3	
Ethylcyclohexane	1678-91-7	Allen et al., 1997
1,1,3-trimethylcyclohexane	3073-66-3	Allen et al., 1997
1-ethyl-4-methylcyclohexane	3728-56-1	Allen et al., 1997
1-ethyl-2-methylcyclohexane	3728-54-9	Allen et al., 1997
2-methylpropylcyclohexane	1678-98-4	Allen et al., 1997
Cyclopentane	287-92-3	Schweigkofler and Niessner, 1999
1,2,4 Trimethyl cyclohexane	2234-75-5	Schweigkofler and Niessner, 1999
1,2,3-Trimethyl cyclohexane	1678-97-3	Schweigkofler and Niessner, 1999
1-Methyl 2-Ethyl cis cyclohexane	19489-10-2	Schweigkofler and Niessner, 1999
4-Methyl Cyclohexene	591-47-9	Schweigkofler and Niessner, 1999
Dimethyl Cyclopentane	1638-26-2	Läntelä et al., 2012
Trimethyl cyclohexane	1839-63-0	Läntelä et al., 2012
Cyclohexane, Butyl	1678-93-9	Mariné et al., 2012
Cis-decalin	493-01-6	Mariné et al., 2012
HİDROKSİLAMİNLER (O-SUBSTITUTED)		
Aldehitler		
Butanal	123-72-8	Schweigkofler and Niessner, 1999
Pentanal	110-62-3	Schweigkofler and Niessner, 1999
Hexanal	66-25-1	Schweigkofler and Niessner, 1999
Decanal	112-31-2	Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
Benzaldehyde	100-52-7	Schweigkofler and Niessner, 1999

Tablo 2.2: Devam.

Heptanal	111-71-7	Wang et al., 2019; Schweigkofler and Niessner, 1999
Nonanal/Nonyl aldehyde	124-19-6	Wang et al., 2019; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
Propanal/Propionaldehyde	123-38-6	Wang et al., 2019
Ketonlar		
2-Pentanone	107-87-9	Schweigkofler and Niessner, 1999
Esanone /2-Hexanone	591-78-6	Schweigkofler and Niessner, 1999
Acetophenone	98-86-2	Schweigkofler and Niessner, 1999
3,5-dimethyloctane	15869-93-9	Allen et al., 1997
2,6-dimethyloctane	2051-30-1	Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999
2-butanone	78-93-3	Niessner, 1999
2-methylnonane	871-83-0	Allen et al., 1997
3-methylnonane	5911-04-6	Allen et al., 1997
2,6-dimethylnonane	17302-28-2	Allen et al., 1997
Acetone/ Propanone	67-64-1	Wang et al., 2019; Schweigkofler and Niessner, 1999
4-methylnonane	17301-94-9	Allen et al., 1997
4-Methyl-2-Pentanone	108-10-1	Takuwa et al., 2009; Mariné et al., 2012
Dichloropropane	78-87-5	Wang et al., 2019
Esterler		
Ethyl Esther Propanoic Acid	105-37-3	Schweigkofler and Niessner, 1999
4-Methoxy Methyl Esther	29006-01-7	Schweigkofler and Niessner, 1999
Butoxy 2-Ethanol	111-76-2	Schweigkofler and Niessner, 1999
2-Ethoxyethanol	110-80-5	Schweigkofler and Niessner, 1999
Butoxiethoxy ethyl acetate	124-17-4	Schweigkofler and Niessner, 1999
Diğerleri		
Phenol	108-95-2	Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012
Ethanoic Acid	64-19-7	Schweigkofler and Niessner, 1999
Propenoic Acid	79-10-7	Schweigkofler and Niessner, 1999
2-Methylfurane	534-22-5	Schweigkofler and Niessner, 1999
Tetrahydrofuran	109-99-9	Schweigkofler and Niessner, 1999;
Ethyl alcohol	64-17-5	Wang et al., 2019
Methyl acetate	79-20-6	Wang et al., 2019
TERPENLER		
β-pinene	18172-67-3	Allen et al., 1997; Mariné et al., 2012
γ-terpinene	99-85-4	Allen et al., 1997
Terpinene	99-86-5	Schweigkofler and Niessner, 1999
Methylpropane	78-77-3	Schweigkofler and Niessner, 1999
3,3-Dimethyloctane	4110-44-5	Schweigkofler and Niessner, 1999
Pinene	1330-16-1	Wang et al., 2019; Urban et al., 2009
Limonene	138-86-3	Wang et al., 2019; Takuwa et al., 2009; Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; Mariné et al., 2012; Urban et al., 2009
R-limonene	5989-27-5	Mariné et al., 2012

Tablo 2.2: Devam.

Camphene	79-92-5	Schweigkofler and Niessner, 1999; L�ntel� et al., 2012; Mariné et al., 2012
2,4-Dimethylpentane	108-08-7	Takuwa et al., 2009
2-methylhexane	591-76-4	Allen et al., 1997
3-methylhexane	589-34-4	Allen et al., 1997
4-methyl-1-hexene	3769-23-1	Allen et al., 1997
2,6-dimethylheptane	1072-05-5	Allen et al., 1997
Eicosane	112-95-8	Mariné et al., 2012
α -Pinene	80-56-8	Takuwa et al., 2009; Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; L�ntel� et al., 2012; Mariné et al., 2012
2-methylbutane	78-78-4	Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999
p-cymene	99-87-6	Marin� et al., 2012
Indane	496-11-7	Marin� et al., 2012

Araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda depo gazının Tablo 2.3'te verilen uçucu halojenli hidrokarbonlar gibi asidik gazları eser miktarda içerdiği raporlanmıştır. Bu grubun içerisindeki florlu, klorlu, bromlu ve iyotlu bileşiklerden özellikle kloroflorohidrokarbonlar ve klorlu bileşikler depo gazında bulunmaktadır. Vinil klorür, trikloroeten ve tetrakloroeten depo gazında  ne çıkan uçucu halojenli hidrokarbonlardır. 2013 yılında Piechota ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, depo gazındaki halojenli bileşiklerin konsantrasyonunun 11,2-79,5 mg/m³ arasında değiştiği belirtilmiştir.

Tablo 2.3: Depo gazında tespit edilen uçucu halojenli hidrokarbon bileşikleri.

Bileşikler	CAS kayıt numarası	Birim	Miktar	Referans
Halogens (F, Cl, Br, I)	-	mg/m ³	11,2-79,5	Piechota et al., 2013
Dichlorodifluormethane (R12)	75-71-8	mg/m ³	0,4-1,3	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
Dichlorofluoromethane (R21)	75-43-4	mg/m ³	<0,5-231	Allen et al., 1997
Chlorodifluoromethane (R22)	75-45-6	mg/m ³	<0,5-0,2	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
1,1,2-Chlorofluoromethane	593-70-4	mg/m ³	<0,5-114	Allen et al., 1997
Trichlorotrifluoroethane (R113)	76-13-1	mg/m ³	0,5-7,6	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
Vinyl chloride	75-01-4	mg/m ³	<0,5-404	Allen et al., 1997
		mg/m ³	<0,5-96	Allen et al., 1997
		mg/m ³	<0,1-<0,2	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
		mg/m ³	2,8-4,6	Sevimoğlu and Tansel, 2013a

Tablo 2.3: Devam.

Dichloromethane	75-09-2	mg/m ³	<0,1-0,1	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
1,1-Dichloroethane	75-34-3	mg/m ³ mg/m ³	1-85 <0,1	Allen et al., 1997 Sevimoğlu and Tansel, 2013a
1,2-Dichloroethane	107-06-2	mg/m ³	<0,1-0,2	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
1,1-Dichloroethene	75-35-4	mg/m ³	<0,1-2,5	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
Cis-Dichloroethene	156-59-2	mg/m ³	0,1-28,5	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
Trans-Dichloroethene	156-60-5	mg/m ³	<0,1-0,2	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
Trichloromethane	67-66-3	mg/m ³	<0,1	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	mg/m ³	<0,1	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
Trichloroethene	79-01-6	mg/m ³ mg/m ³	<0,1-18 2,0-5,4	Allen et al., 1997 Sevimoğlu and Tansel, 2013a
Tetrachloromethane	56-23-5	mg/m ³ µg/m ³ mg/m ³ mg/m ³	<0,1-152 0,24-0,57 0,24-0,5 0,1-3,06	Allen et al., 1997 Wang et al., 2019 Urban et al., 2009 Takuwa et al., 2009
Tetrachloroethene	127-18-4	mg/m ³ mg/m ³	<0,1-21 1,4-2,9	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
p-Dichlorobenzene	106-46-7	mg/m ³ µg/m ³ mg/m ³ mg/m ³	<0,1-255 0,31-0,42 2,0-0,28 0,14-0,3	Allen et al., 1997 Wang et al., 2019 Takuwa et al., 2009 Urban et al., 2009
1-chloro-1,1-difluoroethane	75-68-3	mg/m ³	7,42-10,7	Takuwa et al., 2009
Trichlorofluoromethane	75-69-4	mg/m ³	<0,5-31	Allen et al., 1997
Chlorobenzene	108-90-7	mg/m ³	<0,5-74	Allen et al., 1997
Chloroethane	75-00-3	mg/m ³	0,22	Urban et al., 2009
Dichloropropane	78-87-5	mg/m ³ µg/m ³	<0,1-8 0,56-0,66	Allen et al., 1997 Wang et al., 2019

Depolama sahalarına depolanan temizlik ürünü, şampuan, kozmetik, deterjan, elektronik atık, boya, gıda katkı maddeleri ve tıbbi atıklarda organosilan ve organosiloksan gibi polidimetilsiloksanlar (PDMS) bulunmaktadır. PDMS'nin birçok ticari üründe ve endüstriyel faaliyette yaygın olarak kullanılması nedeniyle, atık depolama sahaları önemli bir PDMS yükü almaktadır. Depolama sahalarındaki organik maddenin anaerobik parçalanması süreçlerinde PDMS önemli ölçüde uçucu hale gelerek (Uçucu Metil Siloksanlar – UMS) biyogaza (depo gazı) dönüşmektedir

[McBean, 2008]. Bununla birlikte atıkların depolanması sırasında PDMS ve mikroorganizmaların temas halinde olması nedeniyle PDMS'nin biyobozunma sonucunda parçalanabileceği düşünülmüştür [Ohannessian vd., 2008]. Ancak laboratuvar ölçeğinde PDMS üzerinde biyobozunma testleri yapmak, PDMS'nin fizikokimyasal özelliklerinden (düşük çözünürlük, yüksek buhar basıncı gibi) dolayı zor görünmektedir. 2008 yılında Ohannessian ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, düzenli depolama hücrelerinde depolanan silisyum içeren atıkların bozunmasında mikroorganizmaların etkisi kanıtlanmıştır ancak anaerobik bozunmanın baskın adım olabileceği ve bu nedenle anaerobik koşulların test edilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Biyogazdaki UMS konsantrasyonu, biyogazın üretildiği atıklarda bulunan PDMS konsantrasyonuna, PDMS polimer zincir uzunluğuna ve anaerobik parçalanma işleminde hakim olan koşullara bağlı olarak değişmektedir [Schweigkofler and Niessner, 1999]. Depo gazındaki uçucu metil siloksanlar birçok çalışmacı tarafından tayin edilmiştir ve miktarı farklı konsantrasyonlarda belirlenmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalara göre, Tablo 2.4'ten görüldüğü üzere depo gazında 9 farklı siloksan ve trimetilsilanol bileşiği olduğu tespit edilmiştir. Ancak, depo gazında sadece uçucu siloksanlar tespit edilmektedir. Uçucu olmayan siloksanların buhar basıncı çok düşük olduğu için dikkate alınmamaktadır. Bu durum, siloksanların depolama gazında farklı miktarlarda ortaya çıkmasının ana nedenidir. Depo gazındaki siloksanları tespit etmek için GC-MS veya ICP-MS ile kombine edilen GC teknikleri kullanılmaktadır.

Tablo 2.4: Depo gazında tespit edilen siloksanlar.

Bileşikler	CAS numarası	Birim	Miktar	Referans
Trimethylsilanol	1066-40-6	mg/m ³	6,6-7,4	Schweigkofler and
		mg/m ³	2,4-3,2	Niessner, 1999
		mg/m ³	0,24±0,11	Läntelä et al., 2012
		mg/m ³	6,7-35,7	Piechota et al., 2013
		mg/m ³	0,03-0,56	Rasi et al., 2010
		mg/m ³	11-12	Urban et al., 2009
Hexamethyldisiloxane, L2	107-46-0	mg/m ³	1,0-1,3	Schweigkofler and
		mg/m ³	0,4-0,8	Niessner, 1999
		mg/m ³	0,565	Läntelä et al., 2012
		mg/m ³	0,1-3,4	Piechota et al., 2013
		mg/m ³	0,03-0,63	Rasi et al., 2010
		mg/m ³	0,12-0,87	McBeam, 2008
		mg/m ³	3,1-5,0	Urban et al., 2009
		mg/m ³	1,3-2,3	Sevimoğlu and Tansel, 2013a

Tablo 2.4: Devam.

Octamethyltrisiloxane (L3)	107-51-7	mg/m ³	0,1-<0,5	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
		mg/m ³	0,03-0,05	Schweigkofler and Niessner, 1999
		mg/m ³	0,023	Läntelä et al., 2012
		mg/m ³	<0,01	Rasi et al., 2010
Decamethyltetrasiloxan (L4)	141-62-8	mg/m ³	<0,1-<0,5	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
		mg/m ³	<0,01	Schweigkofler and Niessner, 1999
		mg/m ³	0,006	Läntelä et al., 2012
		mg/m ³	<0,1	Urban et al., 2009
Dodecamethylpentasiloxane (L5)	141-63-9	mg/m ³	-	Läntelä et al., 2012
Hexamethylcyclotrisiloxane (D3)	541-05-9	mg/m ³	<0,1-0,3	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
		mg/m ³	0,01	Schweigkofler and Niessner, 1999
		mg/m ³	0,3-0,5	Läntelä et al., 2012
		mg/m ³	0,129	Piechota et al., 2013
		mg/m ³	0,1-2,8	Rasi et al., 2010
		mg/m ³	<0,1	McBeam, 2008
		mg/m ³	0,08-0,81	Urban et al., 2009
Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	556-67-2	mg/m ³	4,9-6,9	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
		mg/m ³	7,97-8,84	Schweigkofler And Niessner, 1999
		mg/m ³	5,24-5,03	Läntelä et al., 2012
		mg/m ³	1,083	Piechota et al., 2013
		mg/m ³	3,6-29,1	Rasi et al., 2010
		mg/m ³	<0,67	McBeam, 2008
		mg/m ³	1,21-5,03	Urban et al., 2009
Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	541-02-6	mg/m ³	2,3-3,9	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
		mg/m ³	0,5-1,1	Schweigkofler And Niessner, 1999
		mg/m ³	0,4-0,5	Läntelä et al., 2012
		mg/m ³	1,135	Piechota et al., 2013
		mg/m ³	6,0-11,8	Rasi et al., 210
		mg/m ³	<0,3-0,9	McBeam, 2008
		mg/m ³	0,39-3,33	Urban et al., 2009
Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)	540-97-6	mg/m ³	<0,1	Sevimoğlu and Tansel, 2013a
		mg/m ³	0,4-1,5	Piechota et al., 2013

Siloksanlar, Si-O-Si bağı içeren ve organosilikon kimyasına ait olan fonksiyonel bir gruptur. İki Silisyum atomunun merkezinde yer alan ve silisyum atomlarını birbirinden ayıran oksijen atomlarından meydana gelen siloksanlar, dallanmış bileşikler oluşturmaktadır. Bu durum siloksanlara belirli özellikler kazandırmaktadır.

Siloksanlar, $[(\text{Me}_2\text{SiO})_x]$ biriminin oluşturduğu yapıya bağlı olarak doğrusal yapıya sahip moleküller (L2, L3, L4, L5) ve halkalı yapıya sahip moleküller (D3, D4, D5, D6) olarak iki ana gruba ayrılmaktadır [Alvarez-Florez and Egusquiza, 2015]. Depo gazında en fazla miktarda D4 ve D5 siloksanlarının bulunduğu tespit edilmiştir.

Depo gazında geniş aralıkta tespit edilen H_2S ve organik sülfür bileşikleri Tablo 2.5'te verilmiştir. Hidrojen sülfür ve uçucu organik sülfür bileşikleri, depolama alanlarında anaerobik koşullar altında sülfür içeren organik bileşenlerin bünyesindeki amino asitlerin (metiyonin ve metilsistein) desülfürizasyon prosesleri vasıtasıyla ayrışmasından veya biokütlede bulunan sülfatların bakteriyel indirgenmesinden üretilmektedir [Lomans et al., 2002], [Glindemann et al., 2004]. Uçucu organik sülfür bileşikleri arasındaki metil merkaptan ve dimetilsülfid bu grubun en önemli bileşikleridir. Düzenli depolama alanlarındaki en büyük sülfür kaynaklarından biri olan jips levhalar, depolama sahalarındaki H_2S üretiminden sorumlu olan önemli atıklar arasındadır [Fairweather and Barlaz, 1998], [Xu et al., 2010].

Tablo 2.5: Depo gazında tespit edilen sülfürlü bileşikler.

Bileşikler	CAS kayıt numarası	Birim	Miktar	Referans
Hidrojen sülfür	7783-06-4	mg/m^3 mg/m^3 ppm mg/m^3	365,2-607,0 220-420 27-500 230-280	Piechota et al., 2013 Sevimoğlu and Tansel, 2013a Rasi et al., 2010 Urban et al., 2009
Methanethiole (Methyl mercaptan)	74-93-1	$\mu\text{g/m}^3$ mg/m^3	0,47-3,19 0,56	Wang et al., 2019 Urban et al., 2009
Ethanethiol (Ethyl mercaptan)	75-08-1	$\mu\text{g/m}^3$	0,28-0,53	Wang et al., 2019
Dimethyl sulfide	75-18-3	$\mu\text{g/m}^3$	0,36-3,72	Wang et al., 2019
Dimethyl disulfide	624-92-0	$\mu\text{g/m}^3$	2,48-3,12	Wang et al., 2019
Carbon disulfide	75-15-0	$\mu\text{g/m}^3$	1,77-2,08	Wang et al., 2019
Thiophene	110-02-1	-	-	Schweigkofler And Niessner, 1999
Dimethyl sulfoxide	67-68-5	-	-	Schweigkofler And Niessner, 1999
Benzothiazole	95-16-9	-	-	Schweigkofler And Niessner, 1999
Propanethiol (Propylmercaptan)	107-03-9	-	-	Schweigkofler And Niessner, 1999
Butaethiol (Butyl mercaptan)	109-79-5	-	-	Schweigkofler And Niessner, 1999

Siloksanlara ve organik sülfür bileşiklerine ilave olarak depo gazı, arsenik, antimon, kalay, bizmut, kurşun, cıva, molibden ve diğer ağır metaller ile organik bileşiklerin bileşiminden oluşan organometalik bileşikleri içermektedir. Depolanan atıklarda bulunan bu metallerin inorganik formları mikrobiyal etki ile salınabilir ve uçucu organometalik formlara dönüştürülebilirler [Maillefer et al., 2003]. Depo gazında tespit edilen uçucu organometalik bileşikler (UOMB) Tablo 2.6’da verilmiştir. Bu UOMB’ler arasında en baskın olan organokalay bileşikleridir. Depolanan katı atığın bünyesinde bulunan metalik kaplar, cam, plastik, toz, tekstil ve tarım ürünlerinin içerdiği kalay ve organik kalay bileşikleri, atık bozunma süreçlerinin ardından inorganik kalay ve butil kalay türleri (mono-, di- ve tri-) veya metilkalay (mono- ve di-) bileşiklerine dönüşerek depo gazının bünyesine katılmaktadır [Pinel-Raffaitin et al., 2008].

Tablo 2.6: Depo gazında tespit edilen diğer uçucu organometalik bileşikler.

Bileşikler	CAS kayıt numarası	Miktar	Referans
Tetramethyltin	594-27-4	128 µg/m ³	Maillefer et al., 2003
Dibutyldimethyltin	683-18-1	-	Ilgen et al., 2008
Tributylmethyltin	1528-01-4	-	Maillefer et al., 2003
Hexamethylditin	661-69-8	-	Thayer, 2010.
Trimethyl antimony(III)	594-10-5	-	Maillefer et al., 2003
Trimethyl arsine	593-88-4	-	Maillefer et al., 2003
Trimethyl bismuth	593-91-9	-	Maillefer et al., 2003
Tetramethyl lead	75-74-1	2.1 µg/m ³	Maillefer et al., 2003
		-	Ilgen et al., 2008
Molybdenum hexacarbonyl	13939-06-5	-	Maillefer et al., 2003
Phosphine	7803-51-2	-	Roles and Verstraete, 2004
Dimethyl Mercury	593-74-8	0,18-2,9 µg/m ³	Thayer, 2010.
		-	Ilgen et al., 2008
Methyl Mercury	22967-92-6	-	Thayer, 2010.

Karbon-kalay bağının sayısına göre dört seri organokalay bileşiği bulunmaktadır. Bunlar mono-, di-, tri- ve tetraorganokalay bileşikleri olup genel yapısı R_nSnX_{4-n} şeklindedir. Burada R, alkil ya da anil grupları; Sn, +4 oksidasyon basamağındaki merkezi kalay atomunu ve X, anyonik organik grubu temsil etmektedir. Buna göre monoorganokalay bileşikleri $RSnX_3$, diorganokalay bileşikleri

R_2SnX_2 , triorganokalay bileşikleri R_3SnX ve tetraalkil- ya da tetraanilkalay bileşikleri R_1Sn şeklinde gösterilmektedir. 2008 yılında Ilgen ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, depo gazında organometalik bileşikler tespit edilmiştir. Tetrametilkalay, bu grubun içerisinde olup depo gazında en fazla miktarda bulunan bileşiktir.

Depo gazında tespit edilebilen tek antimonlu organik bileşik trimetilantimon bileşiğidir. Metil gruplarına arsenik, bizmut, kurşun, fosfat, cıva ve molibden metallerinin bağlanmasıyla oluşan bileşikler de depo gazındaki organometalik bileşikler arasında yer almaktadır [Maillefer et al., 2003], [Roles and Verstraete, 2004], [Ilgen et al., 2008], [Thayer, 2010].

2.2. Depo Gazından Enerji Üretimi

Depo gazının atmosfere doğrudan salınımının, atmosferik çevre, halk sağlığı ve refahı üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır [Gardner et al., 1998], [Palmiotto et al., 2014], [Saral et al., 2009], [Rollinson, 2018], [Naja et al., 2011], [Tansel and Surita, 2014]. Bu nedenle, tüm düzenli depolama alanlarından depo gazının toplanması ve toplanan gazın gaz motorlarında yakılmasıyla elektrik enerjisinin üretilmesi, sera gazı emisyonunun azaltılmasına ve depolama alanlarından atmosfere salınan yabancı maddelerin termal olarak yok edilmesine katkıda bulunmaktadır [Pan et al., 2018], [Tozlu et al., 2016], [Sevimoğlu, 2015], [Zuberi and Ali, 2015]. LFG'yi elektrik enerjisi üretiminde etkin bir şekilde kullanmak ve gaz motorlarını herhangi bir madde birikiminden korumak için nemi ve eser safsızlıkları gidermek gerekmektedir [Ajhar et al., 2010], [Chiche et al., 2013], [Eklund et al., 1998], [Schweigkofler and Niessner, 2001], [Wang et al., 2019]. Bununla birlikte, birçok depo gazından enerji üretimi tesisi, saha uygulamalarında genellikle depo gazını nem giderme ünitesinden geçirdikten sonra arıtma uygulamadan doğrudan gaz motorlarında kullanmaktadır.

2.3. Depozit Oluşumu

Depo gazındaki eser bileşikler (örneğin hidrokarbonlar, siloksanlar, uçucu sülfürlü bileşikler, halojenli hidrokarbonlar, vb.) uzaklaştırılmadan gaz motorunda yakıldığında, bu bileşiklerin oksidasyonu sonucunda bünyelerindeki elementlerin de okside olmasıyla oluşan metal oksit nanoparçacıkları, yüksek sıcaklık ve basınç altında

karmaşık bir birikinti olarak gaz motorunun yanma odasının parçaları olan silindir yüzeyi ve valflerin bulunduğu silindir kapağı ve piston başı üzerinde yaklaşık 2 mm kalınlığında depozit oluşumuna neden olmaktadır [Jorand et al., 2000], [Nair et al., 2013], [Demirbaş, 2005]. Ayrıca depo gazının yakılması sırasında yanma odasına az miktarda yağ sızıntısı olmaktadır [Diaby et al., 2009]. Sızan motor yağındaki elementler yanma işlemi sırasında oksitlenerek depozit oluşumuna katkı sağlamaktadır [Jorand et al., 2000], [Maryutina and Soin, 2009]. 2011 yılında Dimkovski ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, kamyon motorlarının honlama kanallarındaki depozitlerin yüksek sülfür ve kalsiyum oranına sahip olmasına neden olarak, motor yağındaki bazı katkı maddelerine vurgu yapılmıştır.

2.4. Depozit Oluşumunun Gaz Motorları Üzerine Olumsuz Etkileri

Depo gazı motorlarında depozit oluşumunun motorların çalışma performansını olumsuz yönde etkilediği ve birçok atıktan enerji projesinin bakım maliyetlerini arttırdığı bildirilmiştir [Nair et al., 2012], [Sevimoğlu and Tansel, 2013a], [Tansel and Surita, 2019], [Schwind and Wooldridge, 2020]. Özellikle uçucu metil siloksanlar gaz motorlarında depozit oluşumunun büyük bir kısmından sorumludur [Florez-Alvarez and Egusquiza, 2015], [Rasi et al., 2011], [Nair et al., 2012], [Gersen et al., 2019]. Bununla birlikte, daha öncesinde araştırmacılar depo gazındaki eser elementlerin (Se, Te, Hg, Pb, As, Sn, Sb, Bi, Cl, S, Mg, Cu ve Zn) depozitlerin oluşumundan sorumlu olduğunu bildirmiştir [Feldmann and Hirner, 1995], [Glindemann et al., 1996].

Yanma odası iç yüzeyinin metal oksitlerle kaplanması sonucunda bu yüzeyin sıcaklığı artmakta ve gaz motorunda vuruntu meydana gelmektedir. Yanma odası iç yüzeyinde oluşan depozitler belli bir miktara ulaştığında, motorlardan zamanında temizlenmez ise motor parçaları hasar görebilmekte ve değiştirilmesi gerekebilmektedir. Motor yüzeylerinin depozit ile kaplanması ile yağlama işleminin yapılamadığı ve kullanılan motor yağının özellikle silisyumlu bileşikler ile kirlendiği belirtilmiştir [Nair et al., 2012], [Sevimoglu and Tansel, 2013a], [Piechota et al., 2013], [Álvarez-Flórez and Egusquiza, 2015]. 2015 yılında Álvarez-Flórez ve Egusquiza tarafından yapılan çalışmada depozitin, yanma odası parçalarının yüzeylerinde ve motorun segman oluklarında hasara neden olduğunu bildirmiştir. Ayrıca yüzeylere yapışan birikintinin ısı transferini azaltmasıyla iç sıcaklığı artırdığından dolayı gaz

motorlarında krank yataklarına zarar veren ve piston başı malzemesinin eriyip kaynaşmasına neden olan vuruntu olayını ürettiği vurgulanmıştır. Böyle bir durumda herhangi bir arıza ve iç hasardan motoru korumak ve enerji üretim tesisinin işletme maliyetini azaltmak için depozitlerin temizlenmesi amacıyla motor erken bakıma alınmaktadır [Storey et al., 2014]. Bu nedenle, yabancı maddelerden korunması için içten yanmalı motorların performans parametreleri dikkatle takip edilmelidir [Tansel and Surita, 2019].

2.5. Depo Gazındaki Safsızlıkların Giderilmesine Yönelik Çalışmalar

Depozit oluşumunu azaltmak için depo gazındaki eser bileşiklerin miktarının motor çalışma prensibi açısından kabul edilebilir konsantrasyon seviyelerine azaltılması gerekmektedir [Calbry-Muzyka et al., 2019]. Literatürde, gaz motorlarında depozit oluşumunu azaltmak için depo gazı arıtımı hakkında sınırlı sayıda rapor edilmiş çalışma bulunmaktadır. Enerji üretiminden önce depo gazının safsızlıklardan arıtılması şu yöntemlerle gerçekleştirilmektedir: adsorpsiyon [Sevimoğlu and Tansel, 2013b], absorpsiyon [Ghorbel et al., 2014], soğutma [Ajhar et al., 2010] ve biyolojik prosesler [Popat and Deshusses, 2008]. Ancak bu ön arıtma uygulamaları enerji üretim maliyetini arttırmaktadır [Kymäläinen et al., 2012], [Liamsanguan et al., 2008]; [Urban et al., 2009]. Bununla birlikte depo gazı motoru üreticileri, depo gazındaki siloksanlar ve süllüfürlü bileşikler için bir sınır talep etmektedir [Tansel and Surita, 2014]. Çoğunlukla motor üreticileri, arıtılmamış depo gazının sınır değerini aşması durumunda motor için hiçbir garanti vermemektedir. Ön arıtma için gerekli maliyet tasarrufu yaparak risk almanın tehlikeli teknik ve mali sonuçları olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Birçok araştırmacı depo gazı motorlarındaki depozit probleminin önemli bir kısmının siloksanlardan kaynaklandığını öne sürerek siloksanların gazdan uzaklaştırılmasının bu problemin çözümünde kritik olduğunu vurgulamıştır. Tablo 2.7’de depo gazındaki siloksanların uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları verilmiştir [Huppmann et al., 1996], [Wheless et al., 2004], [Schweigkofler and Niessner, 2001]. Siloksanlar parçacık formunda olmadıkları için filtre edilememektedir. Bundan dolayı siloksanlar absorpsiyon, adsorpsiyon ve soğutma gibi yöntemler kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Soğutma ile

siloksanların uzaklaştırılmasının hem pahalı olduğu hem de etkin bir yöntem olmadığı gerekçesiyle çok fazla tercih edilmediği anlaşılmıştır. Ayrıca absorpsiyon yöntemi ile siloksanların tamamen uzaklaştırılmasının zor olması nedeniyle siloksanların giderilmesi için önerilen en uygun bertaraf yönteminin katı adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon yöntemi olduğu belirtilmiştir.

Tablo 2.7: Siloksanları depo gazından uzaklaştırma metotları.

Kullanılan metot	Avantajları	Dezavantajları
Aktif karbon ile adsorpsiyon	- Aktif karbon ucuz ve çeşitliliği fazla - Gaza ön kurutma yapıldığında uzaklaştırma veriminde artış olmakta	- Endüstriyel uygulamalarda aktif karbonun değiştirilmesinden kaynaklı aksaklık ve ek maliyet oluşmakta - Depo gazı için düşük adsorpsiyon kapasitesi - Yaygın olarak kullanımı az
Silika jel ile adsorpsiyon	Tekrar kullanılabilirlik	- Uçucu siloksanların desorpsiyonu mümkün - Kimyasal absorpsiyona göre düşük etkinlik - Güvenlik ve korozyon kaygıları - İnsan sağlığı ve çevre üzerine olumsuz etki - Düşük sıcaklıklarda uzaklaştırma etkinliği az - Kullanılan bazların karbonat oluşturması sonucu ekipmanlarda hasar oluşumu
Fiziksel absorpsiyon	Düşük toksik etki ve kolay uygulanabilirlik	Sadece düşük derişimdeki uçucu metil siloksanların uzaklaştırılmasında etkin
Kimyasal absorpsiyon	Kullanılan güçlü asit ve bazlar ile yüksek sıcaklıklarda siloksanların tamamen uzaklaştırılması mümkün	- Daha fazla araştırma gerekli - İşlem esnasında büyük oranda metan kaybı - Siloksanların giderimi için daha fazla araştırma gerekli - Yüksek enerji tüketiminden dolayı maliyeti fazla - Kirliliklerin giderilmesinde yetersiz
Biyolojik prosesler	- Düşük maliyet - Gazın koku kontrolü ve H₂S'in uzaklaştırılması için uygun	
Katalitik prosesler	Biyogazın ön arıtımı için uygun	
Membran prosesler	İşletimi kolay ve maliyeti düşük	
Soğutma	Biyogazdan hem su hem de siloksanların uzaklaştırılması mümkün	

Siloksanları tutma özelliğine sahip malzemelerden oluşan yüzeyler kullanılarak, siloksanların biyogazdan uzaklaştırıldığı adsorpsiyon yöntemi bilinen en yaygın yöntem olmasının yanı sıra birtakım dezavantajlara sahiptir. Bunların başında kullanılan adsorbentin tekrar kullanılabilirliğinin olmaması gelmektedir. Katı adsorbent olarak aktif karbonun kullanıldığı sistemler laboratuvar ölçeğinde iyi sonuçlar vermesine rağmen saha ölçeğinde uygulanmasının bazı sorunlar yarattığı vurgulanmıştır. Bu sorunların başında; i) aktif karbonun kükürt salmasından dolayı birikintideki kükürt miktarının artması, ii) turbo şarj gibi motor parçalarının zarar görmesi, iii) aktif karbonun değiştirilmesi esnasında sistemde aksama ve motorlarda oluşan ilave bakım masrafları, iv) aktif karbon uygulamasından dolayı fazladan maliyet ve işçilik gelmektedir [Sevimoğlu and Tansel, 2013b].

Depo gazındaki siloksanları uzaklaştırmak amacıyla kullanılan mevcut teknolojilerde karşılaşılan sorunlar neticesinde, biyolojik, membran ve katalitik prosesler gibi yeni teknolojiler geliştirilmiştir. 2022 yılında Rivera-Montenegro ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, siloksanların uzaklaştırılması için ticari ölçekte mevcut olan fiziksel-kimyasal teknolojilerin yanı sıra alternatif biyolojik işlemlerin de uygulandığı ancak bu proseslerin verimli ve uygun maliyetli hale getirilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Biyolojik proseslerdeki ana zorluk, biyogazdaki siloksanların mikrobiyal topluluğun bulunduğu sulu faza kütle transferinin iyileştirmesidir [Rivera-Montenegro et al., 2022]. Dolayısıyla, laboratuvar ölçeğinde olan bu yöntemlerin saha ölçeğinde uygulanabilirliğinin olması için daha ileri araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır [Östürk and Sevimoğlu, 2017].

2.6. Depozit Analizinde Kullanılan Yöntemler

Oksitlenmiş elementler motorun yanma odası iç yüzeyindeki depozit oluşumunda önemli bir role sahiptir. Depozit oluşumunun hem fiziksel hem de kimyasal olarak derinlemesine araştırılması gerekmektedir. Depo gazından enerji üretiminde kullanılan gaz motorlarında ve diğer yanma motorlarında oluşan depozitlerin araştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar Tablo 2.8’de verilmiştir.

Tablo 2.8: Yakıt motorlarında oluşan depozitin araştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar.

Kullanılan motor türü	Analiz yöntemi	Bulgular	Referans
LFG motoru	XRF ICP-AES	Depozitte P, As, Sb ve Sn gibi toksik elementler vardır.	Glindemann et al., 1996
Otomotiv motoru	SEM-EDS XRD XPS XAS XPS GDMS	- Depozit yığını Ca-sülfat, Mn-fosfat ve Mn-oksit karışımıdır. - Depozitin yüzeyi Mn-sülfat, Mn-fosfat ve Mn-oksit karışımıdır.	Nelson et al., 2002
Dizel otomotiv motoru	FT-IR XRD XPS FIB-STEM EDX	Motor yağındaki çözünmeyen katkı maddeleri oksitler ile tepkimeye girerek kalsiyum sülfat kristallerini oluşturmaktadır.	Smith et al., 2002
Kamyon motoru	SEM EDAX	Depozitteki C, O ve S yağ ve yakıttan, Ca ve Mg deterjandan, Zn ve P aşınma önleyici katkı maddesinden, K ve Si bazı kirleticilerden kaynaklanmaktadır.	Dimkovski et al., 2011
Doğal gaz kullanılan yanma fırını	SEM	Depozit kompakt bir alt tabakadan ve daha gözenekli ve daha az yoğun bir tabakadan oluşur.	Nair et al., 2012
LFG motoru	ICP-OES	- AK ile arıtılmayan LFG kullanıldığında oluşan depozitteki ana elementler Si, Ca ve S'dir. - AK arıtımı sonucunda depozitteki Si ve Ca miktarında düşüş, S miktarında artış vardır.	Sevimoğlu and Tansel, 2013b
LFG motoru	SEM-EDS	Depozitte tespit edilen elementler O, Ca, C, S, P ve Zn'dir.	Surita and Tansel, 2015
LFG engine	SEM-EDS IR	- Yanma odası ekipmanlarında silika tespit edilmiştir. - Yanma odasında oluşan hasar, LFG'deki siloksanlarla ilişkilidir. - Depozitte tespit edilen elementler C, O, Si, S, Ca ve Fe'dir.	Florez-Alvarez and Egusquiza, 2015

Tablo 2.8: Devam.

LFG motoru	SEM-EDS XRD ICP-OES WDXRF	- Depozitin alt yüzeyi kompakt ve düz, üst yüzeyi pürüzlü ve gözeneklidir. - Depozitte çeşitli fazlarda Ca, S, Fe ve O içeren kristaller vardır. - Depozitteki ana elementler Si, S ve Ca'dır.	Östürk ve Sevimoğlu, 2020
LFG motoru	SEM-EDS	- Depozitin alt yüzeyindeki ana elementler S (%41), Si (%34) ve Al (%17)'dir. - Depozitin üst yüzeyinde S (%32), Si (%14) ve Ca (%52)'dir.	Stanuch et al., 2020
LFG motoru	XRD XRF	- Uçucu silika bileşiklerinin yanması sırasında silikon birikintileri oluşur. - Depozitteki Bi rulmanların bozulmasından, Zn ve Ca yağlama yağındaki katkı maddelerinden, Pb, Al, Cu, Ni, Fe ve Cr motor aşınmasından kaynaklanır.	Konkol et al., 2020
Dizel yakıt motoru	Elektron mikroskobu teknikleri (SEM, STEM, EDS, FİB)	- Depozit yığınındaki ana elementler C, O, Zn, Fe ve eser elementler Ca, S, Si'dir. - Depozitin kesiti boyunca yapı ve kimyasal oluşum yüzeyden oldukça farklıdır.	McGilvery et al., 2020
LFG motoru	SEM-EDS FİB-SEM WDXRF	- Depozitin alt ve üst yüzeyindeki element dağılımı farklıdır. - Üst yüzeyden alt yüzeye Si miktarında artış, Ca ve S miktarında düşüş vardır.	Östürk ve Sevimoğlu, 2021
LFG motoru	SEM-EDS XRD	- Depolama sahası biyogazındaki en yaygın kirleticiler, uçucu silikon, kükürt, fosfor ve klor bileşikleridir. - Depozitin elementel içeriği örnekleme alanlarının konumuna, biyogaz kirleticilerine ve farklı yağ katkı maddelerine bağlıdır. - Depozitteki P yağlama yağındaki katkı maddelerinden ve depo gazındaki fosfinlerden kaynaklanır.	Konkol et al., 2022

Dizel yakıt motorunda oluşan depozit katmanındaki elementleri belirlemek için elektron mikroskobu teknikleri kullanılarak mikro ölçekte kesitsel depozit yapısı araştırılarak FİB-SEM analizi yüzey bileşimi hakkında büyük oranda bilgi verilmiştir. [McGilvery et al., 2020]. Buna göre, incelenen iki numunenin SEM verilerinde benzer morfoloji ve kimyaya sahip gibi görünmesine rağmen, numunenin kesiti boyunca yapı ve kimyasal oluşumun oldukça farklı olduğu bulunmuştur. 2015 yılında Surita ve Tansel tarafından yapılan çalışmada, SEM-EDS kullanılarak morfolojik ve elementel bileşimlerinin belirlenmesi için analiz edilen depozitin sadece üst yüzeyine odaklanılmış ve depozitte O, Ca, C, S, P ve Zn elementleri bulunmuştur.

SEM analizi sonuçlarından depozitin, altındaki metal motor yüzeyine kuvvetle yapışan kompakt bir alt tabakadan ve yüzeyden kolayca pul pul dökülen daha gözenekli ve daha az yoğun bir yapıya sahip bir üst tabakadan oluştuğu raporlanmıştır [Nair et al., 2012]. Depozitin bu kompakt yüzeyi, yanma odasındaki parçacıkların yüzeye çarptıktan sonra erimesi ve yapışması sonucunda oluşmaktadır [Wang et al., 2017], [Liu et al., 2019]. Burada yüzey sıcaklığı ve parçacıkların erime noktası kritik öneme sahiptir. Depozitin oluştuğu bölgeler, motorun en sıcak bölgelerdir. [Dimkovski et al., 2011], [Piechota et al., 2013]. Erime noktası, motorun yüzey sıcaklığından düşük olan parçacıklar bu yüzeye temas ettiğinde eriyerek kendi formlarını kaybetmekte ve kompakt bir yüzey oluşumuna neden olmaktadır. Diğer parçacıklar bu kompakt yüzey üzerine rastgele tutunarak birikmektedir. Depozitin üst yüzeyi çok sayıda küçük parçacığın bir araya gelerek kümeleşmesi sonucunda daha gözenekli ve pürüzlü bir yapıda oluşmaktadır [Wang et al., 2017].

Diğer araştırma çalışmaları, motor bileşenlerinde depozit oluşumunun neden olduğu hasarın, Si, S, Ca, O, Sn, Sb [Östürk and Sevimoğlu, 2020] ve C, O, Si, S, Ca, Fe [Florez-Alvarez and Egusquiza, 2015] gibi ana unsurlarla meydana geldiğini göstermiştir. Bu nedenle, depozitin alt ve üst yüzeyinin yanı sıra iç kesit alanının analizi, depozit oluşumundan sorumlu elementlerin tespit edilmesi ve depozit oluşum mekanizmasının belirlenmesi için de önemlidir. SEM-EDS sistemi, depozitin iç kesit alanının yapısal ve elementel özelliklerini belirlemenin bir yoludur [Östürk and Sevimoğlu, 2021]. 2020 yılında Stanuch ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada biyogaz motorunda oluşan mineral depozit katmanlarının elementel bileşimi SEM-EDS ile incelenerek tespit edilen baskın elementler göz önüne alındığında, motorun çalışmasının ilk periyodunda, silisyum bileşiklerin metalik motor elemanları üzerinde kalsiyum sülfatlardan daha kolay biriktiği vurgulanmıştır. Depozitlerin kimyasal

bileşiminde diğerlerinin yanı sıra fosfor varlığı ifade edilerek biyogazdaki uçucu fosfor bileşiklerinin içeriğinin belirlenmesinin önemi belirtilmiştir.

1996 yılında Glindemann ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, depo gazının yakıldığı motorlarda oluşan depozitin P, As, Sn ve Sb gibi uçucu toksik elementleri içerdiği XRF ve ICP-AES analiz teknikleriyle belirlenmiştir. 2013 yılında Sevimoğlu ve Tansel tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon ile arıtılmayan LFG kullanıldığında oluşan depozitteki elementler ICP-OES yöntemi ile analiz edilerek depozitlerin Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Pb, Cd ve S elementlerini içerdiği belirtilmiştir. Depozitteki esas elementlerin dağılımının ise %21,3 Si, %8,3 Ca, %4,2 S ve %2,2 Zn şeklinde olduğu vurgulanmıştır. Depo gazının aktif karbon ile arıtılmasından sonra gaz motorlarında yakılması neticesinde oluşan depozitlerde silisyum ve kalsiyum oranı önemli ölçüde azalmasına rağmen depozitlerin daha yüksek seviyelerde sülfür içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca depozitlerdeki alüminyum miktarının artmasının motor aşınmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır.

2021 yılında Östürk ve Sevimoğlu tarafından yapılan çalışmada, gaz motorunun yanma odasının egzoz valfi, piston başı ve silindir başında oluşan depozitlerin ICP-OES analizi yapılarak depozitlerin Si, S, Ca, Sn esas elementlerini içerdiği belirtilmiş ve bu elementlerin miktarlarının bu üç depozitte %10-22 arasında değiştiği vurgulanmıştır. Ayrıca depozitlerde Fe, Al, Cu, K, Mg, Zn, Cr, Ni, Sr, Co, Pb ve Na eser elementleri bulunmuştur. Öte yandan, XRF analizi neticesinde depozitlerde O, Si, S, Ca, Sn, Fe, Al, Cu, K, Mg, Zn, Cr, Ni, Co, P, Cl, Mn, Na, Cl, Ti elementlerinin varlığı raporlanmıştır. 2020 yılında Konkol ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, depolama sahası biyogazıyla (LFG) çalışan motorun bujisinden toplanan depozitlerin XRF ile analizi sonucunda yüksek miktarda Si, Ca, P, S ve Zn içerdiği belirtilmiştir. Depozitteki Si'nin uçucu siloksan bileşiklerinin yanması sırasında oluştuğu ve ayrıca depozitteki Bi'nin rulmanların bozulmasından, Zn ve Ca'nın yağlama yağındaki katkı maddelerinden ve Pb, Al, Cu, Ni, Fe ve Cr'nin motor aşınmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır.

Depozitlerin XRD ile analizleri neticesinde bünyesinde kristal oluşumlarının varlığı tespit edilmiştir. 2002 yılında Nelson ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, benzin kullanılarak çalıştırılan bir GM3800 motorunun silindir kapaklarında ve piston üstlerinde bulunan yanma odası depozitlerinin kristal fazının CaSO_4 (Anhidrit), Mn_3O_4 (Hausmannite) ve Mn-fosfat (Hureaulite) karışımı olabileceği ifade edilmiştir.

2002 yılında Smith ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, ağır yük dizel motorunun pistonunda oluşan depozitlerin mikro ölçekte karakterizasyonu sonucunda CaSO_4 (Anhidrit) ve $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (Basanit) kristallerini içerdiği belirtilmiştir. XRD paterninde görülen ilave piklerin kesin olarak tayin edilmesinin zor olduğu ancak olasılıklar arasında CaCO_3 (vaterit), $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ve $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ gibi kalsiyum veya çinko fosfatların, kristal karbon veya alüminyum oksitlerin kombinasyonlarının bulunduğu ifade edilmiştir. Bu kristallerin, motor yağındaki çözünmeyen katkı maddeleri ile yanma odasındaki oksitlerin tepkimeye girmesiyle oluştuğu ifade edilmiştir.

Literatürde depozitlerin analiz edildiği çalışmaların sonuçlarına göre, bu depozitlerin ağırlıklı olarak O, Si, Ca, S, C elementlerini içerdiği görülmektedir. Depozitte tespit edilen silisyumun depo gazından gelen siloksanlardan ve sülfürün H_2S 'den ve diğer sülfürlü organik bileşiklerden geldiği bilinmektedir [Nair et al., 2012], [Sevimoğlu and Tansel, 2013b], [Surita and Tansel, 2015]. Ancak depozitteki kalsiyum kaynağı kesin bir şekilde belirtilmemekle beraber kalsiyumun motor yağındaki katkı maddelerinden gelebileceği vurgulanmıştır [Sevimoglu and Tansel, 2013b], [Dimkovski et al., 2011], [Konkol et al., 2020], [Konkol et al., 2022]. 2015 yılında Surita ve Tansel tarafından yapılan çalışmada depozitteki karbonun, depo gazının yanması esnasında karbonlu bileşiklerin bazı bağlarının kırılmamasından dolayı tam yanmadığı ve motor yüzeyinde biriktiği vurgulanmıştır.

2.7. Depozit Oluşum Mekanizması

Depo gazıyla çalıştırılan gaz motorunun yanma odasında oluşan oksitlerin ve kristal fazların yanma odası yüzeylerinde birikerek meydana getirdiği depozitin oluşum mekanizması sınırlı sayıda araştırmacı tarafından belirlenmiştir. 1994 yılında Cheng tarafından yapılan çalışmada, yanma odasındaki depozit oluşumu için fiziksel mekanizma belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre yanma odasındaki depozitlerin oluşumunda en önemli fiziksel parametre yüzey sıcaklığıdır. Yüksek yüzey sıcaklığında yanma odası depozitleri daha erken karalılık seviyesine ulaşmakta ve depozit kalınlığı buna bağlı olarak daha az olmaktadır. Yüzey sıcaklığı, kritik yüzey sıcaklığına ulaştığında depozit kalınlığı en yüksek seviyededir ve sonrasında yeni depozit oluşmamaktadır. Ayrıca, yakıt türevli depozitler için kritik yüzey sıcaklığı

310°C iken, yağ türevli depozitler için bu değerin yaklaşık 60°C daha fazla olduğu ve motorda yağ kullanıldığı durumda oluşan depozit miktarının attığı ifade edilmiştir.

2001 yılında O'Brien tarafından yapılan çalışmada, benzinli motorların yanma odasındaki depozit oluşumunun reaksiyon, difüzyon ve konvektif taşınım, yoğunlaşma ve buharlaşma ve depozit katmanıyla reaksiyonlar olmak üzere dört prosesin sonucunda oluştuğu belirtilmiştir. Depozit oluşum mekanizması hipotezine göre, makul sıcaklık bölgesinde yakıt bileşenlerinin yanmasıyla öncül depozit türlerinin oluştuğu ve konvektif taşınım ve difüzyonla öncül türlerin bazılarının motor duvarına doğru taşındığı ifade edilmiştir. Motor duvarında oluşan depozit katmanındaki kimyasal formların sürekli olarak yoğunlaştığı ve buharlaştığı belirtilerek depozit katmanında yoğunlaşan türlerin ileri reaksiyonlara maruz kalarak depozit yapısının bir parçası olabileceği ya da kimyasal veya mekanik proseslerle katmandan uzaklaşabileceği vurgulanmıştır. LFG motorlarında depozit oluşumuna neden olan öncül türlerin neler olabileceğini tanımlamak, benzinli veya dizel motorlara göre nispeten daha karmaşıktır. Yüzlerce safsızlık içeren LFG'nin yakılmasıyla oluşan yanma ürünlerinden hangilerinin öncül türler olduğunu tanımlamak güçtür. Ancak depozit oluşumunda etkin olan öncül türlerin hem düşük uçuculuğa hem de yüksek oksijen içeriğine sahip olan moleküllerden olması en olası durumdur. Moleküllerin oksijen içermesi, yüksek kaynama noktasına sahip olmasına neden olmaktadır.

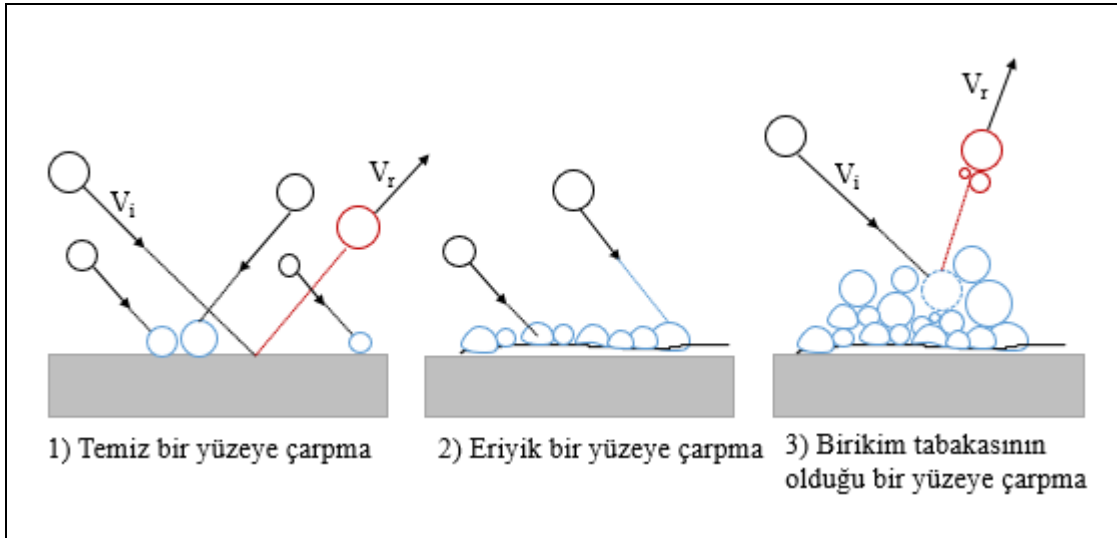
Depo gazının kullanıldığı motorların yanma odasında depozit oluşumu beş temel mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bunlar: (1) çarpma ve yapışmayı içeren eylemsiz taşıma, (2) Eddy çarpması, (3) termoforez, (4) yoğunlaşma ve (5) kimyasal reaksiyon şeklinde sıralanabilmektedir. Yanma odasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan metal oksit parçacıkları, yukarıdaki ilk dört mekanizma neticesinde motor durana kadar kalınlığı yaklaşık 2 mm olan depoziti oluşturmaktadır.

2.7.1. Çarpma ve Yapışmayı İçeren Eylemsiz Taşıma

2002 yılında Lee ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, atalet çarpmasının, depozit oluşumunda en baskın mekanizma olduğu ve gaz akış çizgilerini geçerek yüzey ile çarpışmak için yeterli ataletle sahip olan büyük parçacıkların çoğunluğunun bu mekanizma tarafından yüzeye taşındığı belirtilmiştir. Biriken parçacıkların boyutlarının depozit tabakasının kalınlığı ile artması gerçeği, bir parçacığın depozit

yüzeyi ile çoklu çarpma teorisiyle açıklanmıştır. Çarpan parçacıkların depozit yüzeyine yapışma olasılıklarının, depozit oluşumu için önemli faktör olduğu ve depozit oluşum hızının belirlenmesinde çoklu çarpmanın dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır.

Yanma odasında aşamalı tepkimeler sonucunda oluşan metal oksit parçacıklarının yanma odası yüzeyine çarptıklarında oluşabilecek durumlar Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Parçacığın temiz yanma odası yüzeyine çarpması durumunda bu yüzeye yapışması veya geri sıçraması söz konusu olmaktadır. İkinci olarak, sıcak motor yüzeyine çarpan parçacıklar eriyerek yüzeye yapışmaktadır [Kleinhans et al., 2019]. Piston ve silindir kapağı yüzeyine güçlü bir şekilde yapışan parçacıklar, diğer parçacıkların tutunması için temiz motor yüzeyinden farklı başlangıç depozit yüzeyi şeklinde yeni bir yüzey oluşturmaktadır. Bu yüzey üzerine çarpan parçacıklar ise kinetik enerjisine bağlı olarak ya bu birikinti tabakasında tutunmakta ya da dökülme olaylarının eşlik edebileceği şekilde parçacık geri tepme yapabilmektedir.



Şekil 2.1: Parçacık ve yanma odası yüzeyi arasındaki çarpma durumları.

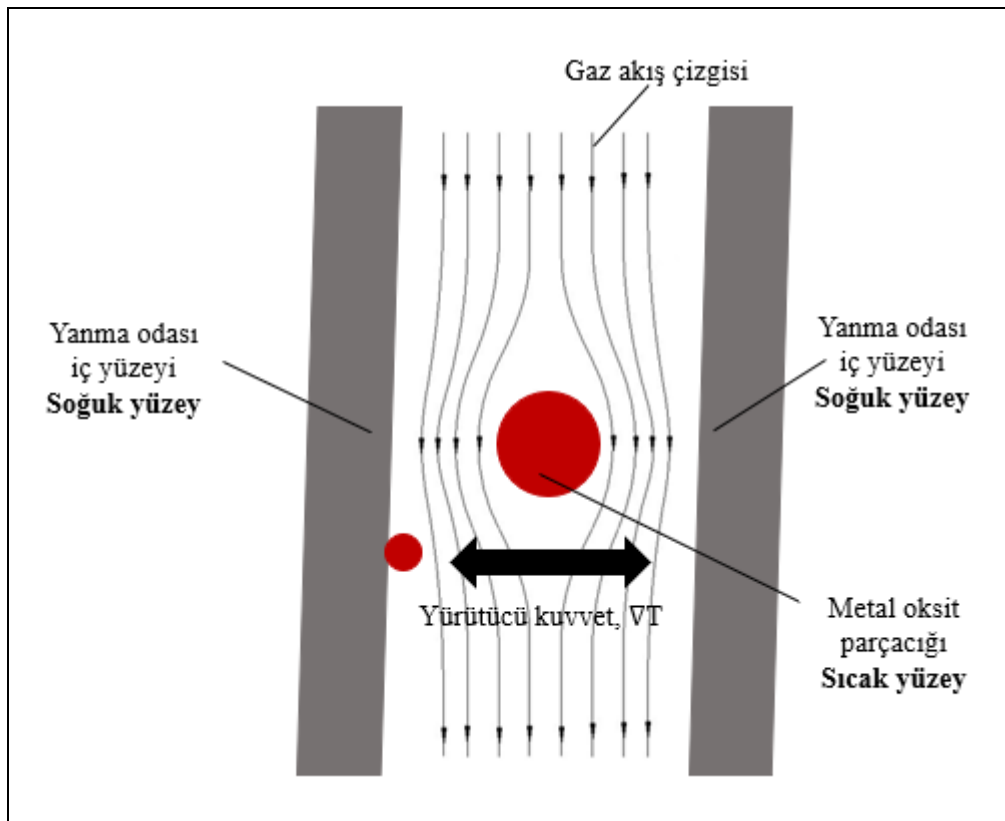
2.7.2. Girdap (Eddy) Çarpması

Girdap çarpması, parçacık birikimi üzerinde etkin olan bir başka mekanizmadır. 1-10 μm boyut aralığındaki parçacıklar ile difüzyon ve termoforez duyarlı parçacıklar üzerinde etkilidir. Bu parçacıkların yanma odası yüzeylerine çarpmak için yeterli ataleti olmamasına rağmen parçacıkların içinde sürüklendiği

türbülanslı girdaplar parçacıklara momentum ekleyerek motor yüzeyinin bazı noktalarında birikim oluşmasında etkin rol oynamaktadır.

2.7.3. Termoforez

Termoforez, (Soret etkisi veya termodifüzyon) kül parçacıkları, aerosoller veya benzerleri gibi küçük parçacıkların, sıcaklık gradyanı (∇T) bulunan bir gaz içinde süspanse edildiklerinde, ∇T 'nin tersi yönde bir kuvvete maruz kaldığı olgusunu tanımlayan terimdir [Talbot et al., 1980]. Şekil 2.2'de termoforez mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Bu olaya sıcaklık gradyanı neden olur ve böylece akışkan moleküllerinin sıcak bölgedeki hareketi ve bu bölgedeki yüksek enerji seviyeleri nanoparçacıkları soğuk bölgeye (yanma odası iç yüzeyi) doğru kaydırır. Böylece sıcak parçacıklar, sıcak bölgeden soğuk bölgeye taşınarak ısı transferi sürecini hızlandırır.



Şekil 2.2: Yanma odasında oluşan oksit parçacıklarının termoforez mekanizması vasıtasıyla yanma odası yüzeyinde birikimi.

Bir parçacığın bir çarpma yüzeyine ulaşma olasılığının bir ölçüsü olarak, parçacık çarpma etkinliği (η) parametresi kullanılmaktadır. Depo gazı motorlarındaki depozit oluşumu üzerinde etkin olan çarpma mekanizması için parçacık çarpma etkinliği, motorun yanma odasının iç yüzeyine çarpan parçacıkların sayısının yanma odasında oluşan tüm parçacıkların sayısına oranı olarak tanımlanır. 2017 yılında Yang ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, sadece atalet çarpmasının olduğu birinci durum ve hem atalet çarpması hem de termoforetik kuvvetin etkin olduğu ikinci durum koşulları altında parçacık çarpma etkinliği belirlenmiştir. Her iki durumda belirlenen parçacık çarpma etkinliğinin benzer bir varyans eğilimi gösterdiği ancak ikinci durumda elde edilen etkinliğin daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. İki durum arasındaki fark, depozit yüzey sıcaklığındaki artışla kademeli olarak azalmıştır. Bunun nedeni, depozit yüzeyi yakınındaki termal gradyan tarafından yürütülen termoforetik kuvvetin parçacıklar üzerindeki etkisinin depozit yüzey sıcaklığındaki artışın bir sonucu olarak azalmasıdır.

Yanma odasında oluşan metal oksit parçacıkları yüzeye çarptığında yüzeye yapışmaktadır. Parçacık yapışması olarak bilinen bu mekanizmada yanma odası parçacıkları yüzeye van der Waals kuvvetleri, difüzyon, mekanik etkileşim ve elektrostatik çekimi içeren temel mekanizmalar ile yapışmaktadır [Kleinhans et al., 2018]. Bu mekanizmada yapışma yüzeyinin sıcaklığının etkisi büyüktür. Özellikle yapışma verimini tahmin etmeye yönelik modeller, depozit viskozitesi, kinetik enerji ve uçucu depozit parçacıklarının erime derecesi gibi temellere dayanır.

2.7.4. Doğrudan Alkali Yoğunlaşması

Yoğunlaşma, buharların gaz akımından soğuk bir yüzey üzerinde toplandığı mekanizmadır. Nispeten soğuk yüzey sıcaklığındaki bir buharın kısmi basıncı, buhar basıncını aşarsa, buhar bu yüzey üzerinde yoğunlaşır. Biyokütle ve düşük dereceli kömür gibi diğer yakıtlara kıyasla depo gazı gibi buharlaşabilen formda daha yüksek oranda inorganik malzeme içeren yakıtlarda yoğunlaşabilen maddeler (kondensatlar) yaygındır. Yanma odasındaki inorganik maddelerin kimyasal tepkimeleri neticesinde oluşan uçuculuğu düşük alkali buharları, yoğunlaşma yoluyla motor yüzeyinde birikebilir. Bu mekanizmada yanma odası sıcaklığının etkisi büyüktür. Yanma odasındaki sülfürlerin ve klorürlerin, ağır metaller (Pb, Al, As, Cd, Cr, Ni), alkali

metaller (Li, Na, K) ve toprak alkali metallere (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) reaksiyonundan oluşan alkali tuzları yoğunlaşma ile yanma odası yüzeylerinde ve/veya depozit yüzeyi üzerinde birikebilmektedir. Alkali metaller, yanma odası yüzeylerinde yoğunlaşma sonucu oluşan depozit birikintileri ile yaygın olarak ilişkilidir [Materazzi et al., 2015]. 2007 yılında Zhou ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, KCl yoğunlaşmasının kül birikintisinin başlamasına katkı sağlayan temel mekanizma olduğu ve parçacık çarpmasının, başlangıç depozit tabakasının oluşumundan sonra birikintinin büyümesinden sorumlu ana etken olduğu ifade edilmiştir.

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Depo Gazından Enerji Üretim Tesislerinin Seçimi

Tez çalışmasında depozit oluşumunu incelemek üzere seçilen tesisler, İstanbul'un Avrupa Yakası'nda kurulu olan Odayeri Tesis ile İstanbul'un Anadolu Yakası'nda kurulu olan Kömürcüoda Tesis ve Kocaeli'nin İstanbul sınırına yakın olan Dilovası Tesisidir. İstanbul metropol bir şehir olması nedeniyle Türkiye'nin sentezi niteliğinde nüfus yoğunluğuna sahiptir. Bu sebeple İstanbul Katı Atık Depolama Sahalarına farklı niteliklere sahip atıklar depolanmaktadır. Dilovası sahasına ise her ne kadar evsel atık alınsa da sanayi kuruluşlarının ortasında kalması nedeniyle endüstriyel atık alımı da mevcuttur. Depolama sahalarına gelen atıkların miktarı ve bölgesel kompozisyon farklılıklarından dolayı oluşan depo gazı da hem miktar olarak hem de içerik olarak farklılık göstermektedir. Bütün bu farklılıklara rağmen aynı enerji üretiminin uygulanmasıyla farklı özelliklerde depozit oluşmaktadır.

3.1.1. İstanbul Odayeri Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesis

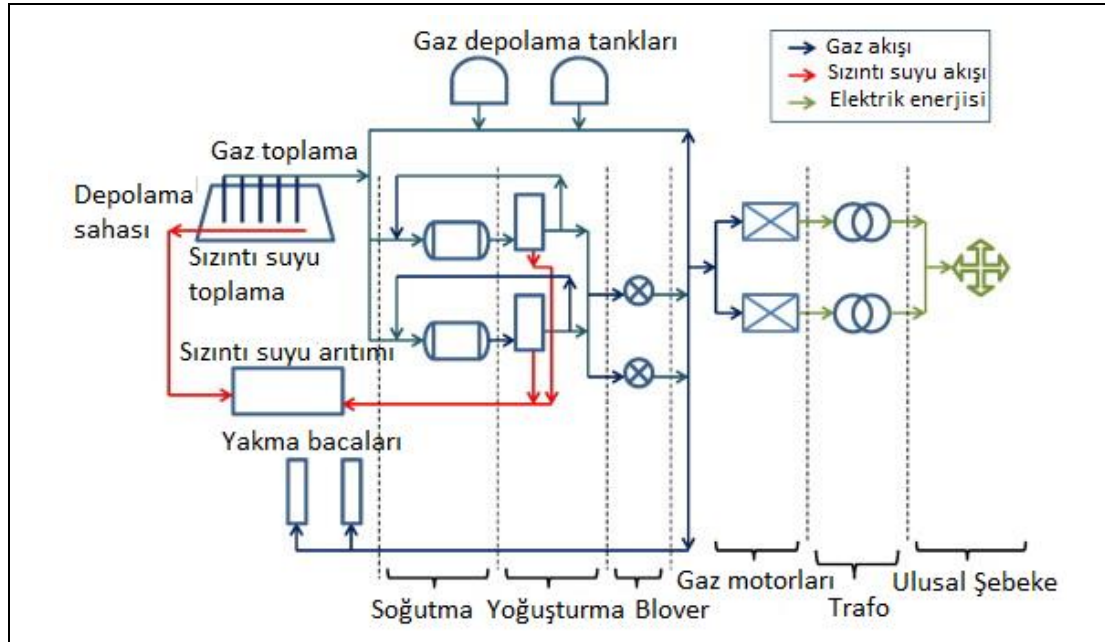
Şekil 3.1'de gösterilen İstanbul ilinin Avrupa Yakası'nda konumlandırılan Odayeri Düzenli Depolama Sahasında Avrupa Yakası'nın evsel atıkları bulunmaktadır. Bu saha toplam 266 hektar alana sahip olup 1995-2012 yılları arasında depolanan evsel atığın miktarı 55 milyon tondur. Depolanan atıkların ayrışması sonucunda oluşan depo gazının elektrik enerjisi üretiminde kullanılması amacıyla kurulu gücü 33,8 MW olan depo gazından enerji üretim tesisi 2008 yılında hizmete alınmıştır.

Depo gazının sahadan toplanması, depolanması, ön işlemlerin uygulanması, elektrik enerjisi üretimi ve ihtiyaç durumunda yakılmasını kapsayan akım şeması Şekil 3.2'de gösterildiği gibidir. Enerji üretim tesisinin ilk kurulduğu yıllarda depo gazı 520 kuyudan toplanırken daha sonra bu sayı arttırılmıştır. Kuyulardan yaklaşık 40-50 mbar vakum ile emilen depo gazı, kuyuların bağlı olduğu manifold adı verilen toplama ünitelerine, oradan da daha büyük borular vasıtasıyla tesisin gaz ön arıtma ve soğutma bölümüne gönderilerek gaz motorlarında kullanıma uygun hale getirilmesi

sağlanmaktadır. Sonrasında depo gazı, gaz motorlarına gönderilerek elektrik üretilmekte ve trafolar vasıtasıyla üretilen elektrik ulusal şebekeye verilmektedir.



Şekil 3.1: İstanbul Odayeri Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesisi (Avrupa).



Şekil 3.2: Proses akım şeması.

Depo gazının gaz motorlarında kullanıma uygun hale getirilmesi amacıyla depo gazına ön arıtma ve soğutma işlemleri uygulanmaktadır. Sonrasında Şekil 3.3'te gösterilen basınçlı hava üfleyiciler (*blower*) vasıtasıyla depo gazı gaz motorlarına gönderilmektedir.



Şekil 3.3: Odayeri basınçlı hava üfleyici (*blower*) ve yakma bacası.

Depo gazından elektrik enerji üretimi, Şekil 3.4'te gösterilen ünite de gerçekleştirilmektedir. Bu ünite de, 1415 kW kapasiteli 21 adet ve 1364 kW kapasiteli 3 adet gaz motoru olmak üzere toplam 24 adet gaz motoru bulunmaktadır. Depolama sahasından enerji üretimi için gerekli miktarın üzerinde toplanan veya motorların bakımı ve arızası durumunda kullanılamayan gazın sonradan kullanımını sağlamak üzere depolamak amacıyla 2 adet 16000 m³ kapasiteli gaz depolama balonu mevcuttur. Ayrıca, bu balonların kapasitelerinin yeterli olmadığı durumda çıkarılan gaz, her biri 2500 m³/saat kapasiteli 2 adet yakma bacasında (*flare*) yakılarak bertaraf edilmektedir. Dolayısıyla depo gazından enerji üretim tesisinin çalışmadığı durumlarda, depolama sahasından çıkarılan gazın atmosfere salınımının önüne geçilerek sera gazı emisyonlarının azaltılması sağlanmaktadır.



Şekil 3.4: Odayeri Enerji Üretimi Bölümü.

3.1.2. İstanbul Kömürcüoda Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesisi

Şekil 3.5'te gösterilen İstanbul ilinin Anadolu Yakası'nda konumlandırılan Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahasında Anadolu Yakası'nın evsel atıkları kabul edilmektedir. Bu saha toplam 40 hektar alana sahip olup 1995-2012 yılları arasında depolanan evsel atığın miktarı 25 milyon tondur. Depolanan atıkların ayrışması sonucunda oluşan depo gazının elektrik enerjisi üretiminde kullanılması amacıyla kurulu gücü 16,9 MW olan depo gazından enerji üretim tesisi 2008 yılında kurulmuştur. Depo gazı, enerji üretim tesisinin ilk kurulduğu yıllarda 152 kuyudan toplanırken daha sonra bu sayı arttırılmıştır.



Şekil 3.5: İstanbul Kömürcüoda Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji Üretim Tesisi (Asya).

Kuyulardan çekilen depo gazı, yukarıda anlatılan Odayeri Enerji Üretim Tesisindeki işlemlerin ardından Şekil 3.6'da gösterilen enerji üretim ünitesine iletilmektedir. Tesiste bulunan 1415 kW kapasiteli 17 adet gaz motorunda depo gazının yakılmasıyla yukarıda anlatıldığı gibi elektrik enerjisi üretilmektedir. Depolama sahasından, motorların kullanabileceği gaz kapasitesinin üzerinde toplanan veya motorlarının bakımı ve arızası durumunda kullanılamayan gazın sonradan kullanılmak üzere depolanabildiği 1 adet 14000 m³ kapasiteli gaz depolama balonu bulunmaktadır. Ayrıca, balonun kapasitesinin yeterli olmadığı durumda çıkarılan depo gazı, 2500 m³/saat kapasiteli 1 adet yakma bacasında yakılarak bertaraf edilmekte ve böylelikle gazın atmosfere direkt salınımının önüne geçilmektedir.



Şekil 3.6: Kömürcüoda Enerji  retimi Bölümü.

3.1.3. Kocaeli Dilovası Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji  retim Tesisi

Şekil 3.7’de gösterilen Kocaeli ilinde konumlandırılan Dilovası Düzenli Depolama Sahasında bu bölgenin atıkları bulunmaktadır. Düzenli depolama sahası toplam 6,7 hektar alana sahip olup 2007-2013 yılları arasında depolanan atığın miktarı 1,5 milyon tondur. Depolanan atıkların ayrışması sonucunda oluşan depo gazının elektrik enerjisi üretiminde kullanılması amacıyla kurulu gücü 2,1 MW olan depo gazından enerji üretim tesisi 2013 yılında kurulmuştur.



Şekil 3.7: Kocaeli Dilovası Katı Atık Depolama Sahası ve Enerji  retim Tesisi.

125 kuyudan çekilen depo gazı, yukarıda anlatılan Odayeri Enerji Üretim tesisindeki işlemlerin ardından enerji üretim ünitesine iletilmektedir. Tesiste bulunan Şekil 3.8'deki 1063 kW kapasiteli 2 adet gaz motorunda depo gazının yakılmasıyla yukarıda anlatıldığı gibi elektrik enerjisi üretilmektedir. Kullanılmayan gazın sonradan kullanılmak üzere depolanabildiği 1 adet gaz depolama balonu bulunmaktadır. Ayrıca depolama balonunun yetersiz kaldığı durumda depo gazı 500 m³/saat kapasiteli 1 adet yakma bacasında yakılarak bertaraf edilmektedir.



Şekil 3.8: Dilovası Tesisi enerji üretiminde kullanılan gaz motorları ünitesi.

3.2. Depo Gazından Elektrik Enerjisi Üretimi

3.2.1. Depo Gazı

Depo gazındaki uçucu organik bileşiklerin nitel ve nicel analizi Türkiye’de yapılamadığı için Odayeri ve Kömürcüoda tesislerini işleten enerji üretim şirketi, ilk açıldığı yıllarda motor firmasının isteği üzerine depo gazını yurt dışında bulunan laboratuvarlarda analiz ettirmiştir. Daha sonraki yıllarda şirket gaz analizi yaptırmamıştır. Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait gazın analizi yapılmamıştır.

2011 yılında alınan Odayeri ve Kömürcüoda Katı Atık Depolama Sahalarına ait depo gazı numunelerinin Almanya’daki RUK firmasında analiz edilmesi neticesinde

elde edilen depo gazı bileşimi Tablo 3.1’de verilmektedir. Buna göre, her iki depo gazındaki ana bileşikler CH₄, CO₂, O₂ ve N₂ olmakla birlikte daha düşük oranlarda inorganik eser gazlar (H₂S ve H₂) bulunmaktadır. Tesislerin CH₄ içeriğinin birbirine yakın olduğu ancak diğer ana bileşiklerin oranlarına bakıldığında Kömürcüoda tesisine ait depo gazı numunesi alınırken bir miktar havanın da çekilmiş olması sebebiyle N₂ miktarının fazla olduğu görülmektedir. H₂S miktarına göre Odayeri Tesisine ait depo gazının sülfür içeriği daha yüksektir. Bunlara ilaveten depo gazında, silisyum bileşikleri (siloksanlar), uçucu halojenli hidrokarbonlar (UHH), BTEX, alkanlar ve ilave bileşikler bulunmaktadır. Depo gazlarında 8 farklı silisyumlu organik bileşik mevcuttur. Bu bileşikler arasında TMS, D4, D5 ve L2’nin baskın olduğu görülmektedir. Odayeri tesisine ait gaz Kömürcüoda tesisine ait gazdan yaklaşık 2 kat fazla silisyumlu organik bileşik içermektedir. Depo gazlarındaki UHH grubu altındaki bileşiklere bakıldığında, vinil klorür, cis-1,2-dikloroeten, trikloroeten ve tetrakloroeten bileşikleri baskın olduğu görülmektedir. Depo gazında tespit edilen diğer bileşikler arasında BTEX grubu, limonen ve trimetilbenzen bileşikleri öne çıkmaktadır.

Tablo 3.1: Odayeri ve Kömürcüoda Enerji Üretim Tesislerine ait depo gazının bileşimi.

Parametre	Birim	Odayeri	Kömürcüoda
Ana bileşikler			
Oksijen	% (v/v)	0,9	0,6
Nitrojen	% (v/v)	4,0	7,7
Karbon dioksit	% (v/v)	40,0	37,0
Metan	% (v/v)	55,1	54,6
İnorganik eser gazlar			
Hidrojen	ppm	72	42
Hidrojen sülfür	mg/m ³	406	122
Silisyum bileşikleri			
Tetrametilsilan	mg/m ³	<0,1	<0,1
Trimetilsilanol (TMS)	mg/m ³	13,1	5,8
Dekametiltetrasiloksan (L4)	mg/m ³	<0,1	<0,1
Dekametilsiklopentasiloksan (D5)	mg/m ³	2,3	2,6
Hekzametildisiloksan (L2)	mg/m ³	2,3	0,6
Hekzametilsiklotrisiloksan (D3)	mg/m ³	0,3	0,1
Oktametilsiklotetrasiloksan (D4)	mg/m ³	6,8	4,3
Oktametiltrisiloksan (L3)	mg/m ³	0,1	<0,1
Toplam silisyum bileşiği	mg/m³	24,9	13,4
Toplam silisyum	mg/m³	8,5	4,7
Halojenli hidrokarbonlar			
Trikloroflorometan (F11)	mg/m ³	<0,1	0,1
Diclorodiflorometan (F12)	mg/m ³	0,4	0,4
Dikloroflorometan	mg/m ³	0,2	0,3

Tablo 3.1: Devam.

Clorodiflorometan	mg/m ³	0,5	0,4
1,1,2-Tricloro-1,2,2triflorometan	mg/m ³	<0,1	<0,1
Vinil klorür	mg/m ³	4,6	2,7
Diklorometan	mg/m ³	<0,1	<0,1
1,1-Dikloroetan	mg/m ³	<0,1	<0,1
1,2-Dikloroetan	mg/m ³	0,1	<0,1
1,1-Dikloroeten	mg/m ³	0,3	0,1
Cis-1,2-Dikloroeten	mg/m ³	26,9	10,5
Trans-1,2-Dikloroeten	mg/m ³	0,2	<0,1
Triklorometan	mg/m ³	<0,1	<0,1
1,1,1-Trikloroetan	mg/m ³	<0,1	<0,1
1,1,2-Trikloroetan	mg/m ³	<0,1	<0,1
Trikloroeten	mg/m ³	2,0	0,7
Tetraklorometan	mg/m ³	<0,1	<0,1
Tetrakloroeten	mg/m ³	2,1	0,6
1,1,1,2-tetrakloroetan	mg/m ³	<0,1	0,1
Toplam HCFC	mg/m³	1,0	1,2
Toplam VHH	mg/m³	36,1	14,7
Toplam flor	mg/m³	4,9	2,9
Toplam klor	mg/m³	24,9	13,0
BTEX			
Benzen	mg/m ³	5,1	3,5
Tolüen	mg/m ³	518	204,9
Etilbenzen	mg/m ³	36,0	38,2
m-/p-Ksilen	mg/m ³	59,1	62,4
o-Ksilen	mg/m ³	15,3	16,3
İlave bileşikler			
Kümen	mg/m ³	4,6	3,4
Limonen	mg/m ³	100,2	57,7
Stiren	mg/m ³	2,1	1,3
Mesitilen	mg/m ³	6,3	5,3
1,2,3-Trimetilbenzen	mg/m ³	19	11,1
1,2,4-Trimetilbenzen	mg/m ³	20,7	15,2
Alkanlar			
Etan	%(v/v)	<0,1	<0,1
Propan	%(v/v)	<0,1	<0,1
i-bütan	%(v/v)	<0,1	<0,1
n-bütan	%(v/v)	<0,1	<0,1
neo-pentan	%(v/v)	<0,1	<0,1
i-pentan	%(v/v)	<0,1	<0,1
n-pentan	%(v/v)	<0,1	<0,1

Depo gazı örnekleme işlemi, depolama sahalarındaki çok sayıda kuyudan çekilen depo gazının ana boruda toplanmasından sonra yapılmasına rağmen bir sonraki örneklemede alınan depo gazının bileşimi nitel olarak farklılık gösterebilmektedir. Depolama sahaları heterojen bir yapıda olduğu için bu sahalarda oluşan ve anlık olarak çekilen depo gazının içeriğinin de zaman zaman farklılık göstermesi olağandır. Ancak

depo gazındaki bileşiklerin (özellikle ana bileşikler olarak) nitel ve nicel olarak tanımlanması, depolama sahaları açısından genellikle temsil edicidir.

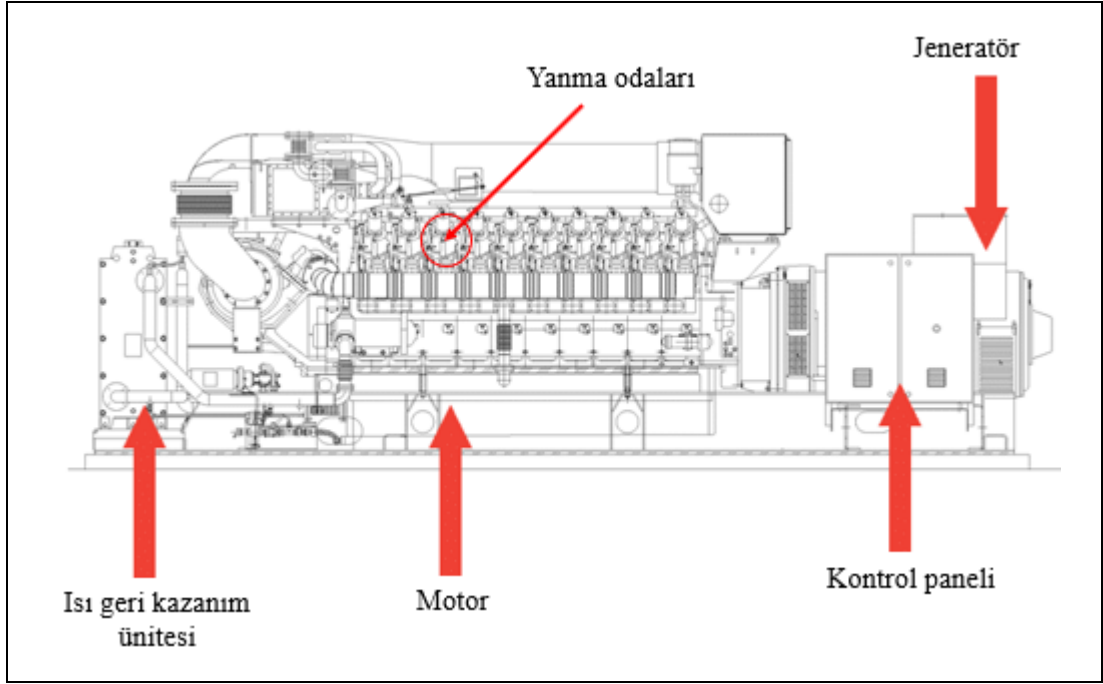
3.2.2. Gaz motoru

Depo gazından enerji üretimi tesislerinde Şekil 3.9'da gösterilen Jenbacher marka motor ve jeneratör setleri kullanılmaktadır. Gaz motorları 20 silindirli olup 4 zamanlı motor prensibine göre çalışmaktadır.

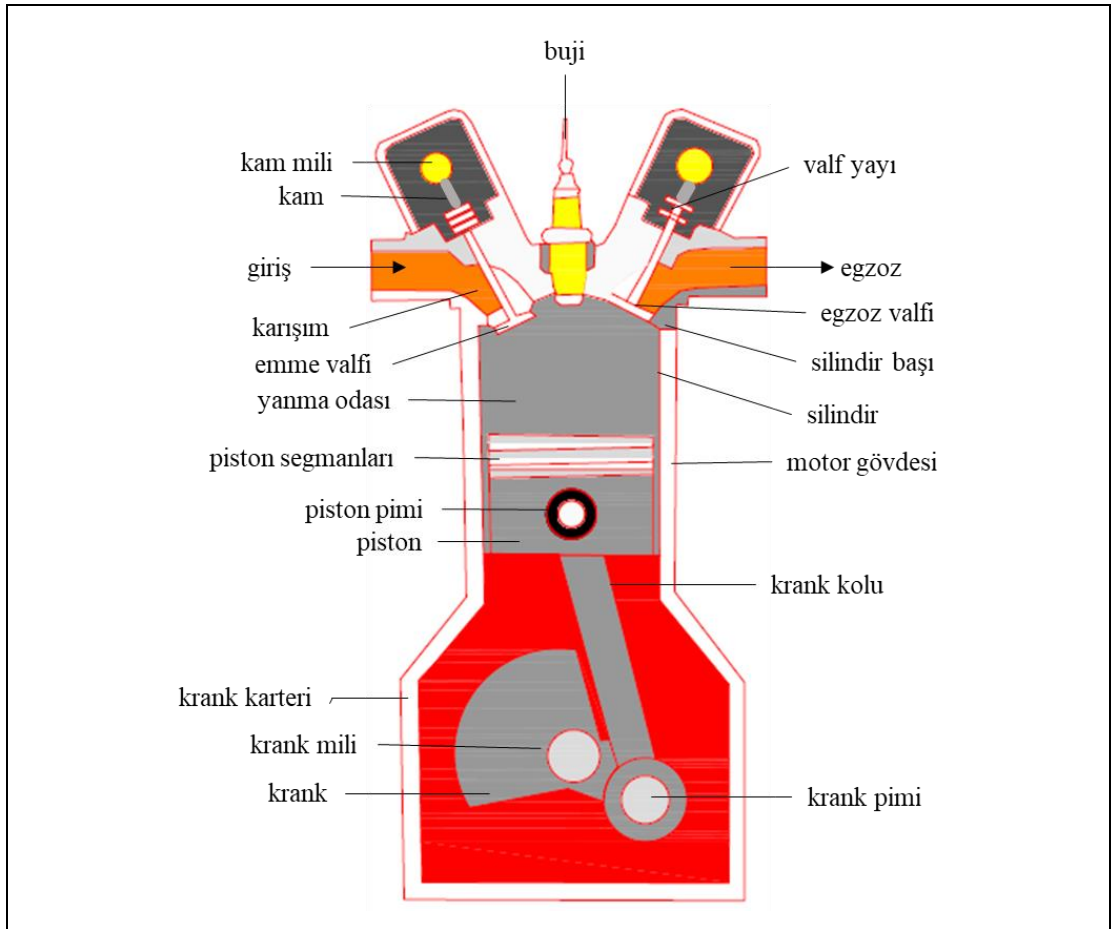


Şekil 3.9: Jenbacher marka depo gazı motoru.

Şekil 3.10'da elektrik üretimi için kullanılan gaz motoru ve jeneratör setinin temel parçaları gösterilmektedir. Buna göre gaz motoru ısı geri kazanım ünitesi, motor, kontrol paneli ve jeneratör olmak üzere dört ana bileşenden oluşmaktadır. Bu sisteme kojenerasyon yani Kombine Isı ve Enerji sistemi (CHP) denilmektedir. Bu sistem sayesinde elektrik enerjisi esnasında oluşan ve geleneksel proseslerde boşa harcanmakta olan ısı, geri kazanılarak tesiste sıcak su ve ısıtma şeklinde kullanılmaktadır. Jeneratörün etkin bir şekilde çalışmasını sağlayan gelişmiş kontrol sistemleri bulunmaktadır. Motorlara entegre çalışan jeneratörler vasıtasıyla elektrik enerjisi elde edilmektedir. Şekil 3.11'de gösterildiği üzere yanma odası, giriş ve çıkış valfleri ile ateşleme bujisinin olduğu silindir kapağından ve pistondan oluşmaktadır. Krank kolu vasıtasıyla krank mili pistonla bağlıdır. Motorun yanma odasında piston tarafından sıkıştırılan depo gazı-hava karışımı silindirlerde yandığında açığa çıkan kuvvet motor içindeki krank milini döndürmekte ve krank milinin de bağlı olduğu jeneratörü döndürmesiyle elektrik üretimi gerçekleşmektedir.



Şekil 3.10: Elektrik üretimi için kullanılan gaz motoru ve jeneratör setinin temel parçaları.



Şekil 3.11: Depo gazı motorunun yanma odası.

3.2.3. Elektrik Enerjisi Üretimi

Düzenli depolama sahasına açılan çok sayıda kuyudan çıkarılan depo gazı ana boruda birleştirilerek öncelikle gaz depolama balonlarına gönderilmekte ve böylelikle daha homojen bir gaz sağlanmaktadır. Gaz motorlarında korozyonu azaltmak, ekipman ve sistemlere zarar gelmesini önlemek ve kojenerasyon ünitesi verimliliğini artırmak için depo gazı motorlarda yakıt olarak kullanılmadan önce ön işlemlere tabi tutulmaktadır. Su buharının giderilmesi amacıyla ilk olarak depo gazı soğutuculardan (*chiller*) geçirilmekte ve ardından yoğunlaşmış su, bir ayırıcı vasıtasıyla ayrılarak uzaklaştırılmakta ve böylece nem giderme işlemi yapılmaktadır. 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. Son aşamada, depo gazı sıcaklığı yaklaşık olarak 32°C'a getirildikten sonra basınçlı hava üfleyicileri (blower) vasıtasıyla elektrik enerjisi üretmek amacıyla CHP sistemine gönderilmektedir. Bu sistemde, geri kazanılan ısının termal enerjiye dönüştürülmesi neticesinde hem elektrik hem de ısı enerjisi birlikte üretildiği için klasik yöntemlerle kıyaslandığında daha verimlidir.

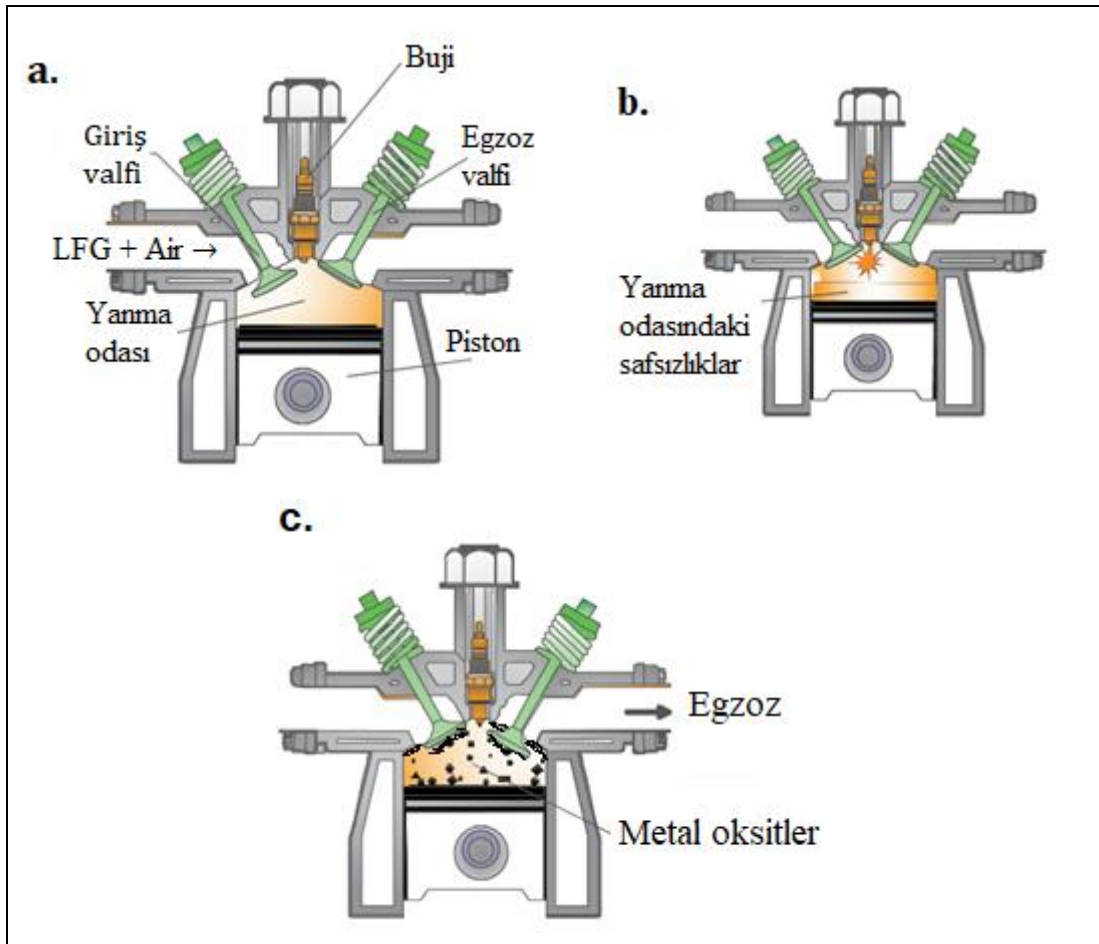
Tablo 3.2'de verilen özelliklere sahip depo gazı yanma odasına girmeden önce hacimce 1:7,5 oranında (v/v) hava ile karıştırılmaktadır. Bu karışım pistonun aşağı hareketi ile ortaya çıkan vakumun etkisiyle giriş valflerinden yanma odasına alınmakta (emme zamanı) ve pistonun yukarı hareketiyle sıkıştırılmaktadır (sıkıştırma zamanı). Sıkıştırma işleminin son aşamasında buji ateşleme yaparak karışımın yüksek sıcaklık ve basınç altında yakılmasını (güç zamanı) sağlamaktadır. Bu ateşlemenin etkisiyle piston aşağı hareket etmekte ve depo gazındaki metanın yanması sonucunda açığa çıkan enerji krank milini döndürmektedir. Son olarak pistonun yukarı hareketi ile egzoz valfi açılmakta ve egzoz gazları silindirden çıkarılmaktadır (egzoz zamanı). Dört zamanlı döngüde (emme, sıkıştırma, güç ve egzoz zamanı) çalışan gaz motoru böylelikle bir çevrimini tamamlayarak sonraki döngüyü başlatmakta ve işlemler aynı şekilde devam ederek yinelenmektedir. Depo gazının yanmasıyla açığa çıkan enerji jeneratörler vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülerek şebekeye verilmektedir.

Tablo 3.2: Depolama gazının özellikleri.

Depo gazı akış hızı	755 m ³ /sa
Depozit numunelerinin alındığı motorun çalışma süresi	1600 sa
Gaz sıcaklığı	32,1 °C
Basınç	2014 mbar

3.2.4. Depozit Oluşumu

Şekil 3.12’de şematik olarak gösterilen LFG motorunun yanma odasındaki depozit formasyonu aşağıdaki adımlar neticesinde oluşmaktadır.



Şekil 3.12: a) Depo gazının yakıldığı gaz motorunun yanma odası parçaları, b) Yanma odasına gelen safsızlıkların yanması, c) Yanma prosesinden sonra oluşan egzoz gazları ve katı formdaki bileşikler.

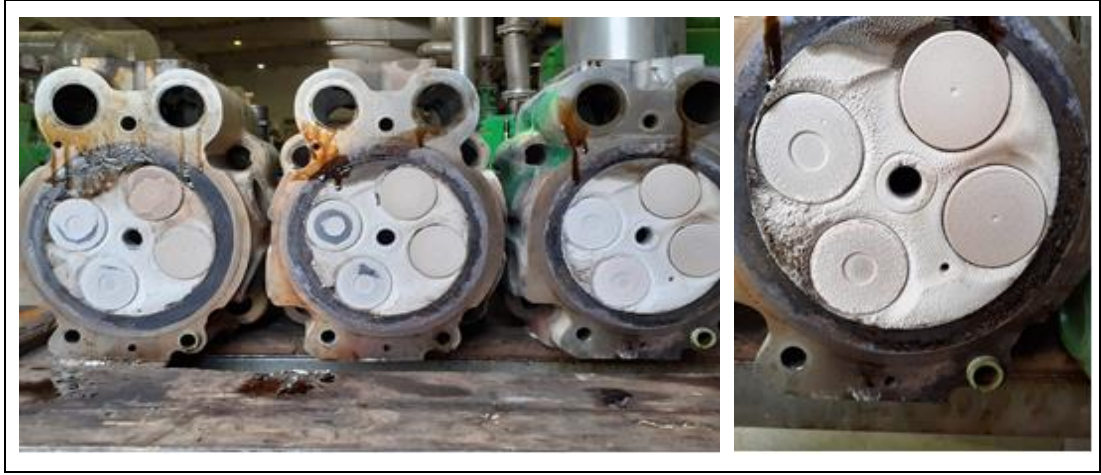
- Şekil 3.12.a)’dan görüldüğü üzere LFG–hava karışımı yanma odasına giriş valflerinden gönderilmektedir.

- Şekil 3.12.b)'de, buji ateşlemesiyle yanma süreci başlatılmaktadır.
- Yaklaşık %50 oranında CH₄ içeren depo gazının gaz motorlarında yakılmasıyla enerji üretilmesi işleminde sadece metan gazı değil aynı zamanda depo gazında bulunan diğer bileşikler de (H₂S, siloksanlar, sülfürlü organik bileşikler, diğer organometalik bileşikler, hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar) yanmaktadır. İlaveten, pistonun çalışma prensibine göre yanma odasına az miktarda sızan motor yağının içerisinde bulunan bileşikler de yanmaktadır. Bu bileşiklere **safsızlıklar** denilmektedir.
- Şekil 3.12.c)'den görüldüğü üzere, yanma odasında eser miktarda bulunan safsızlıkların yanması esnasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucunda yanma ürünleri (egzoz gazları ve metal oksit parçacıkları) oluşmaktadır.
- Bu ürünlerin bir kısmı egzoz valfinden yanma odasını terk ederken, bir kısmı yanma odası parçalarının yüzeylerinde (giriş ve egzoz valflerinin bulunduğu silindir kapağı ile piston başı) birikmektedir.

Yanma odasında oluşan metal oksitlerin, piston başlarında ve silindir kapaklarında birikimi neticesinde meydana gelen depozit ile kaplanmış parçalar sırasıyla Şekil 3.13 ve 3.14'te gösterilmektedir. Metal oksit parçacıklarının bu yüzeyleri tamamen kapladığı görülmektedir. Silindir kapağındaki depozit oluşumuna bakıldığında, valflerin çeperlerinde daha fazla birikim olduğu göze çarpmaktadır. Kapak yüzeyinin kenarlarındaki siyah oluşumlar, yağlama yağının sızmasıyla oluşmaktadır.



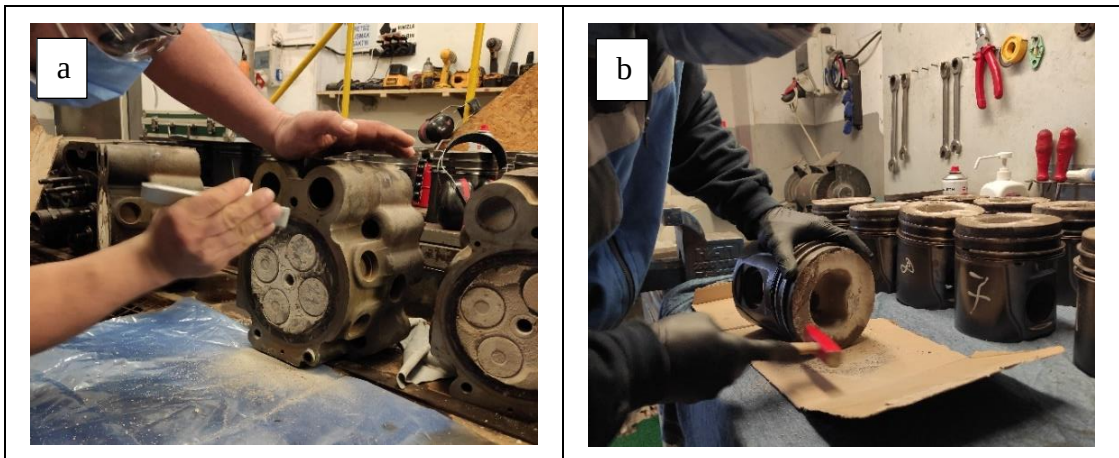
Şekil 3.13: Depozitle kaplı motorun piston başları.



Şekil 3.14: Depozitle kaplı motorun silindir kapakları.

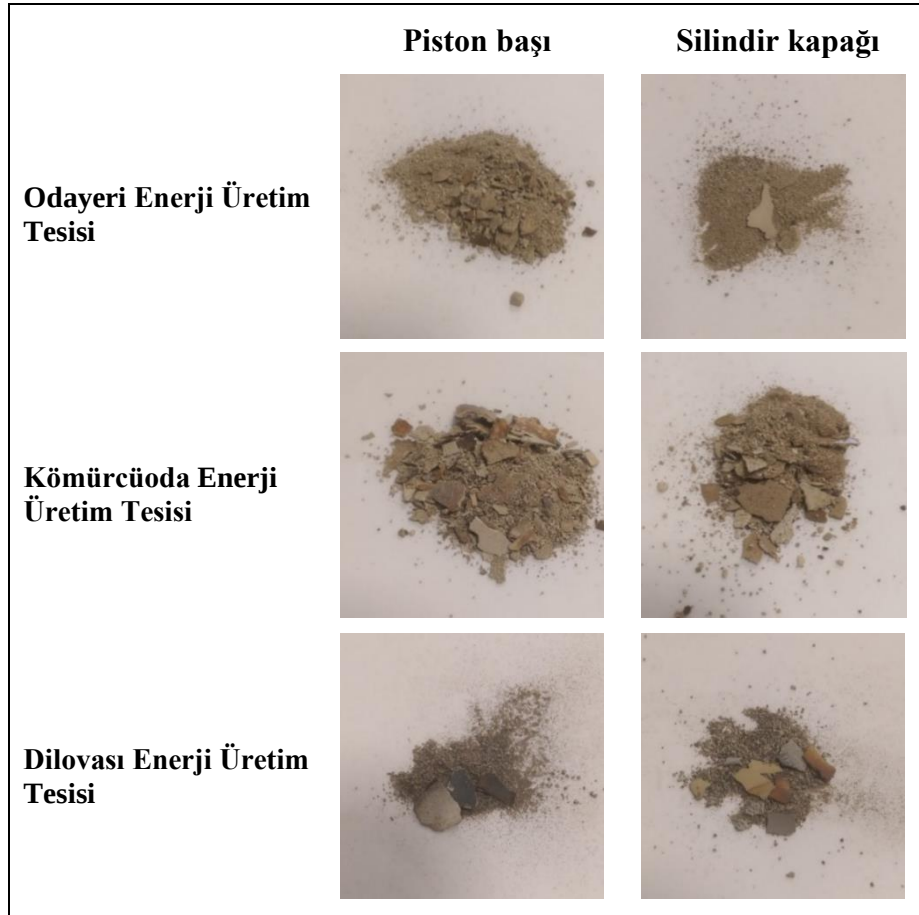
3.4. Numune Alma

Tez kapsamında analizi yapılan depozit numuneleri, Dilovası, Kömürcüoda ve Odayeri Katı Atık Depolama Sahalarında bulunan gaz motorlarından temin edilmiştir. Enerji üretim tesislerinde çalıştırılan gaz motorlarının yanma odası parçalarında (silindir kapağı ve piston başı) oluşan depozit numuneleri, motorların bakım amacıyla durdurulması esnasında alınmıştır. Şekil 3.15'ten görüldüğü üzere yanma odasının silindir kapağı ve piston başında oluşan depozitler mekanik yöntemler kullanılarak çıkarılmış ve ayrı bir şekilde paketlenerek numune kaplarına konulmuştur. Depozit numunelerinin alınması esnasında SEM-EDS analizi için gerekli olan numunelerin alt ve üst yüzeylerine zarar verilmeden alınmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 3.15: Depozitlerin mekanik yöntemler kullanılarak yanma odası parçalarından çıkarılması, a) Silindir kapağı, b) Piston başı.

Dilovası, Kömürcüoda ve Odayeri Enerji Üretim Tesislerinden alınan depozitler Şekil 3.16’da gösterilmektedir. Buradan da görüldüğü üzere, Kömürcüoda ve Odayeri depozitlerinin fiziksel görünümü hemen hemen aynıyken Dilovası Tesisine ait depozitlerin görünümü bu depozitlerden farklıdır. Söz konusu bu fiziksel farklılık parametreleri depozitin rengi ve dokusuyla ilgilidir. Burada, Kömürcüoda ve Odayeri depozitlerinin rengi açık kahverengiyken Dilovası depozitleri, özellikle piston başına ait depozitler, gri renktedir.



Şekil 3.16: Enerji üretim tesislerinde çalıştırılan gaz motorlarının piston başı ve silindir kapağından alınan depozitler.

3.5. Analiz Metotları

Depozit numunelerinin morfolojik ve elementel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ileri analiz yöntemleri kullanılmıştır. Depozitlerin morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Depozitlerde bulunan elementlerin tespit edilmesi ve kütle oranlarının belirlenmesi için Enerji Dağılımlı

Spektrometre (EDS), İndüktif Eşleşmiş Plazma spektrometreleri (ICP) ve X-ışını Floresan (XRF) Spektrometresi olmak üzere üç yöntem kullanılarak sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Depozitlerin kristal yapı analizleri ise X-Işınları Difraksiyonu (XRD) analizi ile belirlenmiştir.

Depozitlerin yoğunluk değerleri helyum piknometresi yöntemi kullanılarak belirlenerek gaz motorunda oluşan depozitin miktarının hesaplanması amacıyla kullanılmıştır.

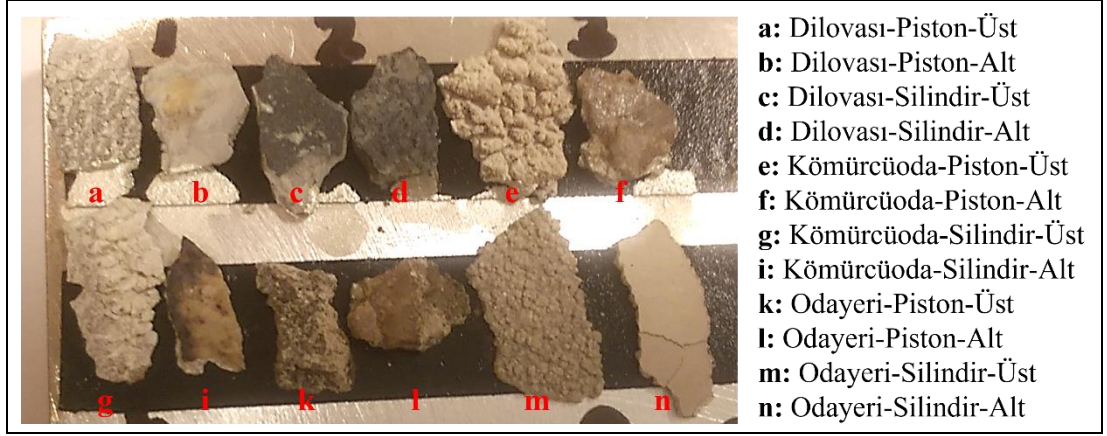
Depozit oluşumuna katkı sağlayan motor yağlama yağının elementel analizi kapsamında optik emisyon cihazı ile element analizi yapılmıştır.

3.5.1. SEM-EDS Analizi

Depozitlerin morfolojik analizi SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM’de, depozitlerin Şekil 3.17’de gösterilen hem alt yüzeyinin hem de üst yüzeyinin analizi yapılarak yüksek sıcaklık ve basınç altında oksitlenen elementlerin motor parçalarında birikmesi neticesinde oluşmuş formlarının görüntü ve yapıları incelenmiştir. Depozitlerin alt ve üst yüzeyi Şekil 3.18’de gösterildiği gibi metal plakaya yerleştirilerek SEM analizi için hazırlanmıştır. Numunelerin iletkenliğinin artırılması amacıyla depozitler altın kullanılarak ince ve iletken bir tabaka ile kaplanmıştır.



Şekil 3.17: Gaz motorunda oluşan depozitin alt ve üst görünümü.



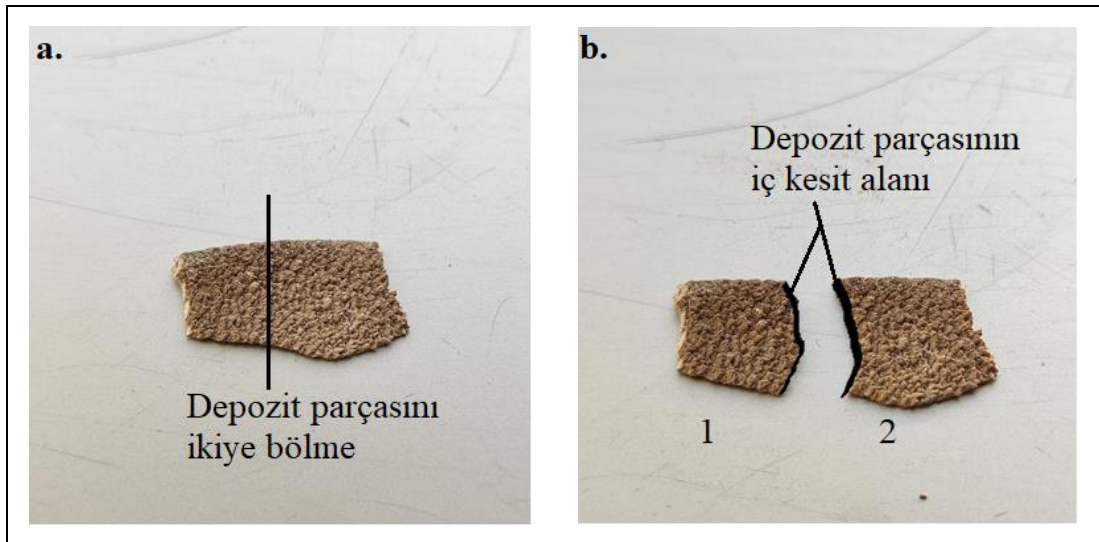
Şekil 3.18: SEM analizi için hazırlanan depozit numuneleri.

SEM analizleri, Şekil 3.19’da gösterilen Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Z44 Taramalı Elektron Mikroskop Laboratuvarı’nda (SEUM) çalıştırılan Philips XL30 SFEG model elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri, 250X, 2000X ve 20000X olmak üzere üç büyütmede elde edilmiştir.

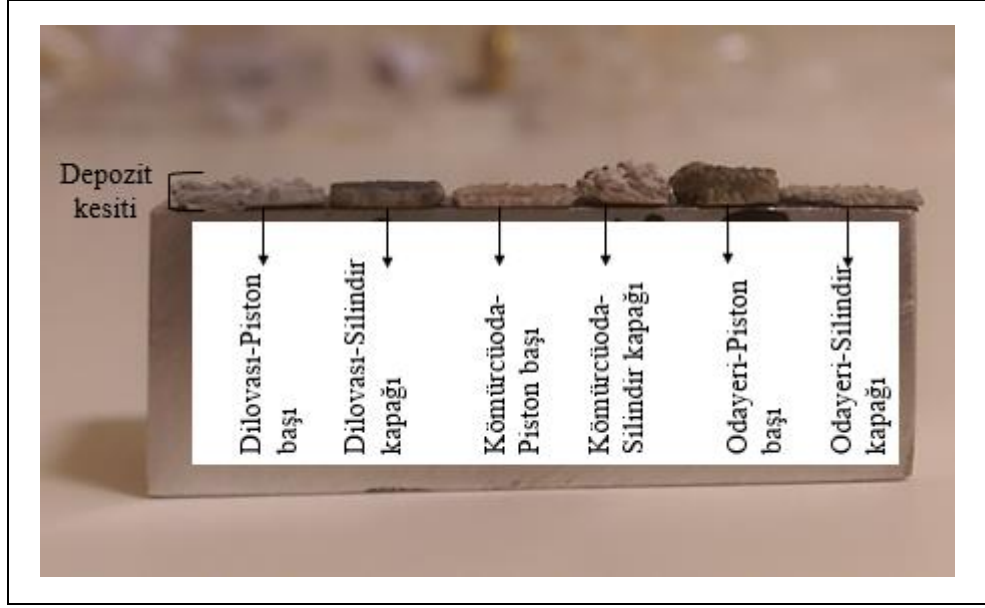


Şekil 3.19: SEM-EDS cihazı.

SEM ile bütünleşik çalıştırılan EDS kullanılarak gaz motorlarının piston başları ve silindir kapaklarından alınan depozitlerin alt, üst ve kesit alanlarının elementel içeriği incelenmiştir. Depozitin iç kesit yüzeyi, Şekil 3.20.a)'da gösterilen bir depozit parçası ikiye bölünerek elde edilen Şekil 3.20.b)'deki birinci veya ikinci parçanın siyah renkte işaretlenen yüzeyleridir. Bu şekilde elde edilen kesit numuneleri, Şekil 3.21'de gösterildiği gibi metal plaka üzerine konumlandırılmıştır. EDS spektrumunda altın ile sülfür aynı keV değerinde pik verdiği için numunenin altın ile kaplanması sülfür pikinin şiddet değerini etkileyerek doğru ve hassas ölçüm yapılmasını engellemektedir. Bundan dolayı, SEM analizleri için hazırlanan Şekil 3.18'deki depozit numunelerine altın kaplama yapılmadan önce alt ve üst yüzeylerin EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Sülfür içeriği yüksek numunelerin altın ile kaplanmadan EDS'de analiz edilmesinin daha uygun bir metot olduğu değerlendirilmiştir. Depozit numunelerinin üç yüzeyinde (alt, üst ve kesit) EDS ile Al, C, Ca, Fe, Mg, N, Na O, S, Sb, Si ve Sn olmak üzere 12 element analiz edilmiştir. Bu elementlerin belirlenmesinde diğer elementel analiz yöntemlerinin sonuçları etkin rol oynamıştır. Özellikle XRF yöntemiyle depozitte yüksek miktarda tespit edilen elementler seçilmiştir. Ayrıca XRF, ICP-MS, ICP-OES analiz yöntemleriyle miktarı belirlenemeyen C ve N elementleri de seçilerek depozitin geniş aralıkta elementel analizinin yapılması sağlanmıştır.



Şekil 3.20: Depozitin iç kesit alanının oluşturulması.



Şekil 3.21: SEM-EDS’de analiz edilen depozit kesitleri.

Numunelerin EDS analizi genellikle SEM ile belli büyüklükte alınan görüntü üzerinde seçilen noktaların, alanların veya tüm görüntü alanının taranması şeklinde yapılmaktadır. Bu çalışmada, depozit numunesindeki elementlerin ağırlık oranlarının belirlenmesinde oluşabilecek sapmaları en aza indirmek amacıyla SEM görüntüsü üzerinde farklı büyüklükte seçilen alanların sonuçlarının ortalamasının alınması şeklinde bir metot geliştirilmiştir. Buna göre bir yanma odası depozitinin SEM görüntüsü üzerinde altı farklı aralıkta seçilen alanlardaki Al, C, Ca, Fe, Mg, N, Na, P, O, S, Sb, Si ve Sn elementlerinin ağırlık yüzdeleri belirlenmiş ve bu sonuçların ortalaması alınarak standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Karmaşık bir yapıya sahip olan yanma odası depozitlerinin SEM-EDS analizleri, farklı büyüklükte birçok okuma alanı seçilmesi ve bu alanlardan elde edilen sonuçların ortalamasının alınması şeklinde yapılarak sonuçlar sunulmuştur.

3.5.2. ICP-MS ve ICP-OES Analizleri

Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V ve Zn elementlerinin analizi için ICP spektrometresi yöntemleri kullanılmıştır. Depozit numunesindeki miktarı fazla olan elementlerin (Ca, S, Sb ve Si) analizi ICP-OES kullanılarak yapılırken depozitte eser miktarda bulunan diğer elementlerin analizi ICP-MS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Depozitlerin ICP-MS ve

ICP-OES analizleri, YTÜ Merkez Laboratuvarında kurulu Elementel Tayin Laboratuvarında çalıştırılan Agilent 7700 ICP-MS ve Shimadzu ICPE 9000 ICP-OES kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki analiz içinde aynı numune hazırlama prosedürü uygulanmıştır. Toz haline getirilen numunelerden belli bir miktar tartılarak üzerine 3:1:1 oranında hazırlanan HNO₃: HF: H₂O₂ karışımından 10 ml eklenerek numuneler teflon (PTFE) kaplara transfer edilmiştir. Asit karışımı içerisindeki depozit numunelerinin, Milestone Ethos Easy mikrodalga sisteminde parçalanması sağlanmıştır. Mikrodalga sisteminde uygulanan sıcaklık programı Tablo 3.3'te verilmiştir. Çözdürülen numuneler 25 ml'lik balon jojelere alınarak ultra saf su ile hacimleri tamamlanarak depozit numuneleri analizlere hazır hale getirilmiştir.

Tablo 3.3: Mikrodalga parçalama işleminde uygulanan sıcaklık programı.

t, dk	T, °C	Güç, W
0-5	140	1400
5-10	140	1400
10-15	180	1400
15-25	180	1400
25-30	200	1400
30-40	200	1400

3.5.3. XRF Analizi

Depozitlerin elementel analizi için kullanılan bir başka yöntem XRF Spektrometresidir. Depozitlerin XRF analizleri ilk olarak Yıldız Teknik Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Merkezi X-Işınları Laboratuvarında yapılmıştır. Pellet haline getirilen numuneler PANalytical marka Minipal model enerji dağılımlı XRF (EDXRF) spektrometre ile standartsız analiz yöntemi kullanılarak içerik tayini yapılmıştır. Kullanılan XRF spektrometresinin yarı kantitatif analizinde, Sodyum-Uranyum arasındaki elementler yüzde olarak belirlenmiştir. Ancak SEM-EDS analiziyle depozit kütlelerinin yaklaşık yarısını oluşturduğu belirlenen oksijenin EDXRF ile belirlenememesi, elde edilen ağırlıkça yüzde dağılımın eksik olmasına neden olmuştur. Bundan dolayı analizler, TÜBİTAK-MAM'da bulunan X-ışınları Laboratuvarı'nda çalıştırılan Philips PW-2404 model Dalgaboyu Dağılımlı XRF

(WDXRF) yöntemi ile tekrarlanmıştır. Analizler, Rodyum X-ışını tüpü kullanılarak ve maksimum 60 kV voltaj, 125 mA akım ile 3600 W güce ulaşılarak yapılmıştır. Kullanılan detektörler; akış ve sintilasyon detektörleri olup 150, 550, 4000 mm'lik üç çeşit ışın yönlendirici mevcuttur. XRF ile analiz yönteminin prensibi, PW 2404 WDXRF Spektrometresi sistemi içerisinde var olan yedi standart analiz kristali yardımıyla, kalitatif element analizlerinde Oksijen-Uranyum arasındaki tüm elementlerin kendilerine özgü dalga boylarından “Omnian” programında karşılaştırmalı olarak belirlenmesidir. Yapılan yarı kantitatif element analizi sonucunda depozitlerin içerisinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımı elde edilmiştir.

3.5.4. XRD Analizi

XRD analizleri GTÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Mikroyapısal Analiz Laboratuvarları'nda çalıştırılan Bruker D-8 Advance X-Ray model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22: Kullanılan XRD cihazı.

İnorganik maddelerde kristal yapıları karakterize etmek için X-Işınları Difraksiyonu (XRD) kullanılmaktadır. XRD yöntemi ile analizi yapılan örneğin

içeriğinde bulunan 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, depozit numunelerinde bulunan kristal fazlar, XRD tekniği ile tespit edilmiştir. XRD analizi için, depozit numuneleri toz haline getirilerek pelet oluşturulmuştur. Bu peletler 40kV ve 40mA koşullarındaki (Cu radyasyonlu, $\lambda=0.154$ nm) ve $2^\circ/\text{dk}'lık$ bir tarama hızındaki difraktometre ile 2θ açısı $10^\circ-90^\circ$ aralığında olacak şekilde taranmıştır. Paternlerde ortaya çıkan kırınımın tepe noktaları, elde edilen veriler ile standart JCPDS dosyalarının özel bir yazılım aracılığıyla karşılaştırılması neticesinde çözümlenmiştir.

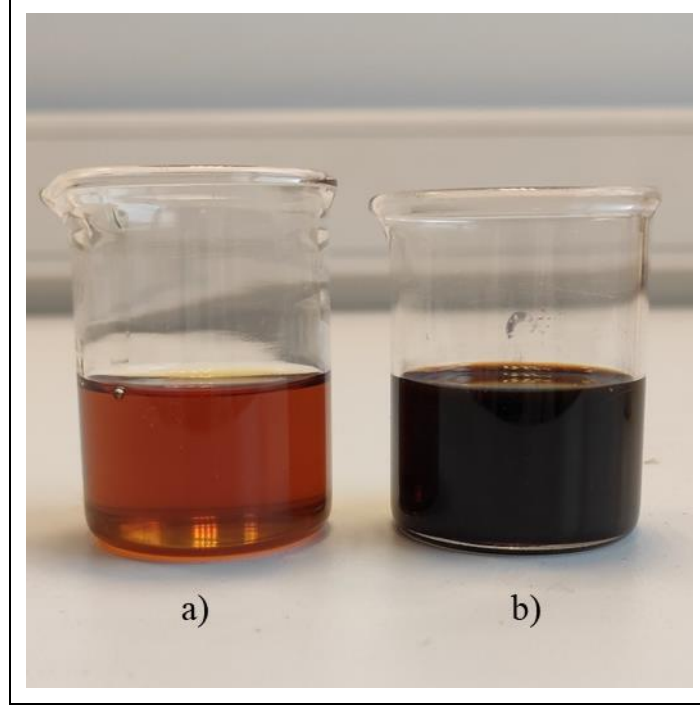
3.5.6. Depozitlerin Yoğunluk Analizi

Depozitlerin yoğunlukları gaz piknometresi yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Gaz piknometresi, bir katının gerçek yoğunluğunu ölçmek için kullanılan bir tekniktir. Kütlesi bilinen bir numune, sabit bir sıcaklıkta tutulan ve hacmi bilinen bir hazneye yerleştirilir. Daha sonra sisteme helyum gazı verilerek ortaya çıkan denge basınçları ideal gaz yasasıyla birlikte kullanılarak parçacıkların yoğunluğu belirlenmektedir. Ölçümler GTÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Mekanik Test Laboratuvarı'nda çalıştırılan Helyum Piknometresi Ultrapycnometer 1000 Quantachrome cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ultrapycnometer 1000, farklı hacimlerdeki ($4,5-131,7 \text{ cm}^3$) üç hücreye sahip küçük bir sistemdir. Toz haline getirilen depozit numunelerinin ağırlıkları belirlenerek cihazın numune hücresine yerleştirilmiş ve cihaz içerisindeki programa tartılan ağırlıklar manuel olarak girilmiştir. Yaklaşık 10 dakika süren analiz neticesinde numunenin hacmi ve yoğunluğu cihaz tarafından ölçülmüştür.

3.5.7. Motor Yağlama Yağının Elementel Analizi

Gaz motorunun piston segmanlarının yağlanması amacıyla kullanılan yağlama yağı, motorun çalışma prensibine bağlı olarak bir miktar yanma odasına sızmakta ve burada okside olarak depozit oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte, motorun yanma odasında oluşan metal oksitlerin de bir kısmı yağlama yağında birikmektedir. Bundan dolayı Şekil 3.23'te gösterilen hem temiz (kullanılmamış) motor yağının hem de kullanılmış motor yağının elementel analizi yapılarak depozit

oluşumuna katkısı incelenmiştir. Yağlarda element belirleme analizleri, TÜBİTAK-MAM’da kullanılan optik emisyon cihazı ile element tayin edilmiştir.



şekil 3.23: Analizi yapılan yağ numuneleri, a) Kullanılmamış yağ, b) Kullanılmış yağ.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Depozit Analizleri ve Depozit Karakterizasyonu

4.1.1. Depozitlerin Yoğunluğu

Depozitlerin helyum piknometresi yöntemi kullanılarak ölçülen yoğunluk değerleri Tablo 4.1’de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında depozitlerin yoğunlukları, enerji üretimi sahasına ve depozitin olduğu yanma odası parçasına göre farklılık göstermektedir. Kömürcüoda tesisinde çalıştırılan gaz motorunun yanma odasının iki parçasında da yaklaşık aynı yoğunlukta depozit olduğu görülmektedir. Ancak Odayeri ve Dilovası tesislerinde piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin yoğunlukları az da olsa farklıdır. Bu tesislerde silindir kapağında oluşan depozitlerin yoğunluğu piston başında oluşan depozitlerin yoğunluğundan sırasıyla %5,9 ve %5,7 oranında daha yüksektir. Bu sonuçtan, maddenin fiziksel bir ölçütü olan yoğunluğun, bir maddenin kütlesinin hacmine oranı olmasından dolayı yanma odasının piston başı ve silindir kapağında oluşan depoziti oluşturan metal oksit parçacıklarının aralarındaki moleküller arası çekim kuvveti nedeniyle birbirlerine yakınlık derecelerinin farklı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.1: Depozitlerin yoğunluk değerleri.

Numune	Yoğunluk (g/cm ³)	Standart sapma
Odayeri – Piston başı	2,695	0,027
Odayeri – Silindir kapağı	3,034	0,030
Kömürcüoda – Piston başı	2,692	0,011
Kömürcüoda – Silindir kapağı	2,638	0,021
Dilovası – Piston başı	1,972	0,057
Dilovası – Silindir kapağı	2,210	0,034

Tablo 4.1’deki yoğunluk değerleri kullanılarak bir yanma odasında oluşan depozitin miktarı hesaplanmıştır. İlk olarak, silindir kapağı ve piston başı yüzey alanları belirlendikten sonra, yüzeyin 2 mm kalınlığında bir depozit katmanıyla

tamamen kaplandığı varsayımıyla depozitin hacmi bulunmuştur (Eşitlik 4.2 ve 4.3). Sonrasında, depozitin ölçülen yoğunluk değerleriyle bulunan hacim değeri çarpılarak silindir kapağında 178,4 g (Eşitlik 4.5) ve piston başında 108,4 g (Eşitlik 4.6) olmak üzere gaz motorunun bir yanma odasının yüzeyinde toplam 286,8 g (Eşitlik 4.8) depozit biriktiği hesaplanmıştır. Üç tesiste de kullanılan gaz motoru 20 silindirli olduğuna göre, bir yanma odasında (silindir) oluşan depozit miktarının 20 katı kadar depozitin (5734,8 g) bir gaz motorunda oluştuğu elde edilmiştir. Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitler için örnek hesaplama aşağıda sunulmuş olup diğer tesislerin depozit miktarları da burada gösterildiği gibi hesaplanarak Tablo 4.2’de verilmiştir. Buradan görüldüğü üzere, tesislerde oluşan depozitin miktarı Odayeri>Kömürcüoda>Dilovası şeklinde sıralanmaktadır.

Oluşan depozitin hacmi;

$$V_D = (\text{Yanma odası parçasının yüzey alanı}) \times (\text{Depozit kalınlığı}) \quad (4.1)$$

$$V_{D,\text{Silindir kapağı}} = (0,0294 \text{ m}^2) \times (0,002 \text{ m}) = 5,88 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \quad (4.2)$$

$$V_{D,\text{Piston başı}} = (0,0201 \text{ m}^2) \times (0,002 \text{ m}) = 4,02 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \quad (4.3)$$

Oluşan depozitin kütlesi;

$$m_D = (V_D) \times (\rho_D) \quad (4.4)$$

$$m_{D,\text{Silindir kapağı}} = (5,88 \times 10^{-5} \text{ m}^3) \times (3,034 \times 10^6 \text{ g/m}^3) = 178,4 \text{ g} \quad (4.5)$$

$$m_{D,\text{Piston başı}} = (4,02 \times 10^{-5} \text{ m}^3) \times (2,695 \times 10^6 \text{ g/m}^3) = 108,4 \text{ g} \quad (4.6)$$

Motorun yanma odasında oluşan toplam depozit miktarı;

$$m_T = m_{D,\text{Silindir kapağı}} + m_{D,\text{Piston başı}} \quad (4.7)$$

$$m_T = 178,399 \text{ g} + 108,339 \text{ g} = 286,8 \text{ g} \quad (4.8)$$

Tablo 4.2: Enerji üretim tesislerindeki gaz motorlarında oluşan depozit miktarı.

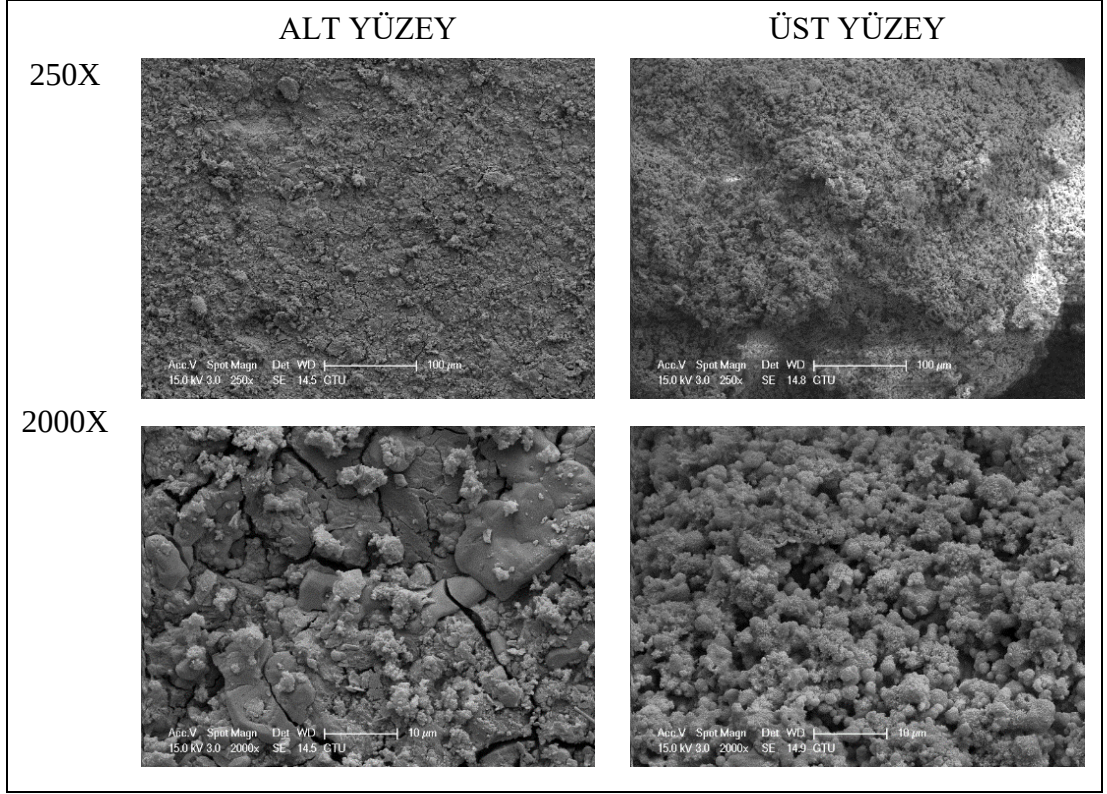
Tesis	Silindir kapağı (g)	Piston başı (g)	Bir yanma odası (g)	Bir gaz motoru (g)
Odayeri	178,4	108,4	286,7	5734,8
Kömürcüoda	155,1	108,2	263,3	5266,6
Dilovası	129,9	79,27	209,2	4184,4

4.1.2. Depozitlerin Morfolojik Özellikleri

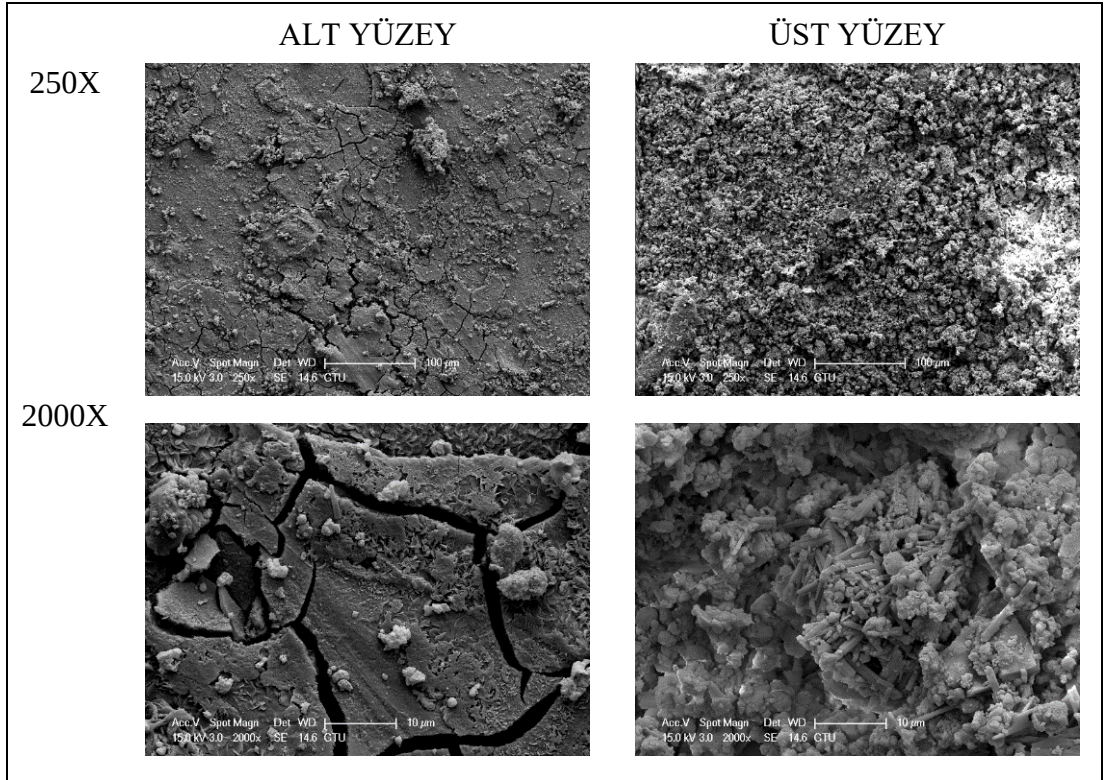
4.1.2.1. Depozit Tabakasının Metale Yapışma Yüzeyinin (Alt) ve Son Birikim Yüzeyinin (Üst) SEM Sonuçları

Depozitlerin yapısal özellikleri, alınan numunelerin hem motora yapışan yüzeyi (alt yüzey) hem de motor yüzeyinde oluşan tabakanın nihai yüzeyi (üst yüzey) SEM ile incelenerek belirlenmiştir. SEM görüntüleri 250X, 2000X ve 20000X olmak üzere üç büyütmede elde edilmiştir.

Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozit numunelerinin alt ve üst yüzeylerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmektedir. Verilen SEM görüntülerinden görüldüğü üzere depozitin alt yüzeyi üst yüzeyine göre daha pürüzsüz ve kompakt bir yapıya sahiptir. Ayrıca depozitin alt yüzeyinde çatlaklar mevcuttur. Depo gazından enerji üretimi sırasında, yanma odasında oluşan metal oksitlerin temiz metal yüzeyi üzerinde oluşturduğu bu yüzey başlangıç birikim yüzeyi olarak tanımlanmaktadır. Yanma odasında devam eden yanma tepkimeleriyle oluşan yeni metal oksit parçacıklarının bu başlangıç yüzeyinde düzensiz bir şekilde birikmesiyle depozitin üst yüzeyi pürüzlü, düzensiz ve engebeli hale gelmektedir. [Suryantoro et al., 2016]. Bu parçacıkların bağ yapma ve yüzeye tutunma eğilimine bağlı olarak depozitin bazı bölgelerinde gözenekli yapılar oluşmaktadır. Piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin morfolojisinin farklı olduğu göze çarpmaktadır. Dolayısıyla yanma odasında oluşan metal oksit parçacıklarının, yanma odasının farklı bölgelerinde farklı yapıda birikimler meydana getirdiği görülmektedir.

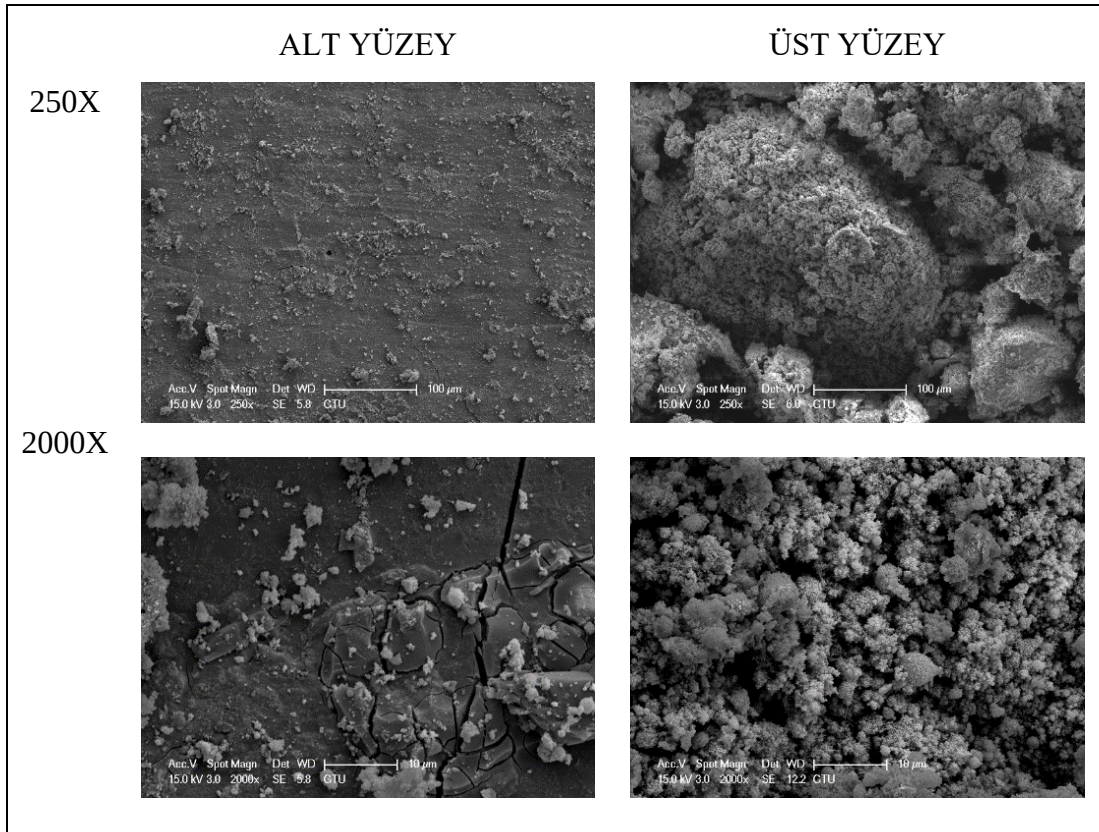


Şekil 4.1: Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.

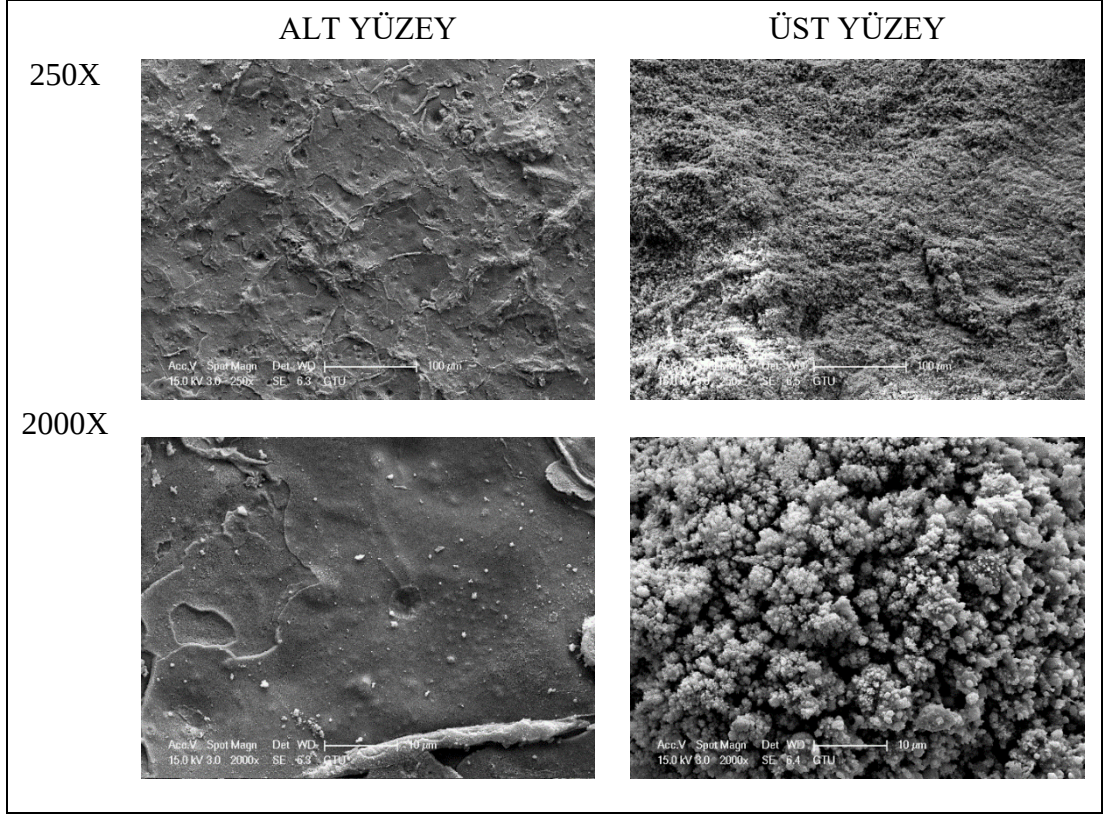


Şekil 4.2: Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun silindir kapağından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.

Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde bulunan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozit numunelerinin alt ve üst yüzeylerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmektedir. Depozitlerin alt yüzeylerinin görüntülerine bakıldığında neredeyse tamamen pürüzsüz olduğu özellikle silindir kapağı depozitinin sonuçlarından görülmektedir. Yanma odasında oluşan metal oksitler, sahip oldukları momentumun etkisiyle yanma odasının sıcak yüzeyine hızla çarptığında temiz motor yüzeyine yapışarak tutunmaktadır [Weidenlener et al., 2018]. Burada motor yüzeyine çarpan metal oksit parçacıklarının hiç boşluk bırakmayacak şekilde yüzeyi tamamen kapladığı ve yüzey sıcaklığına bağlı olarak erimenin gerçekleşmesiyle parçacıkların şekillerini kaybederek düz bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Parçacıkların, yüzey ısısından ve çarpmanın etkisinden dolayı metal yüzeyine yapışması nedeniyle depozitin alt yüzeyinin düzgün olduğu düşünülmektedir.



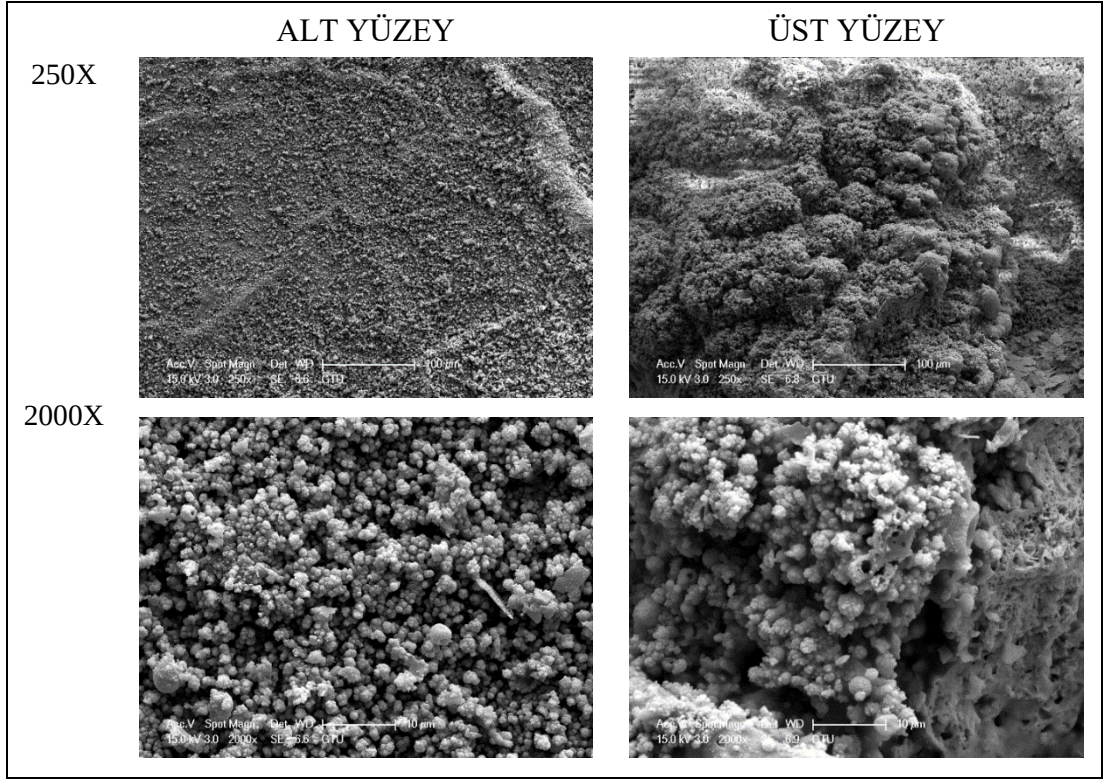
Şekil 4.3: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.



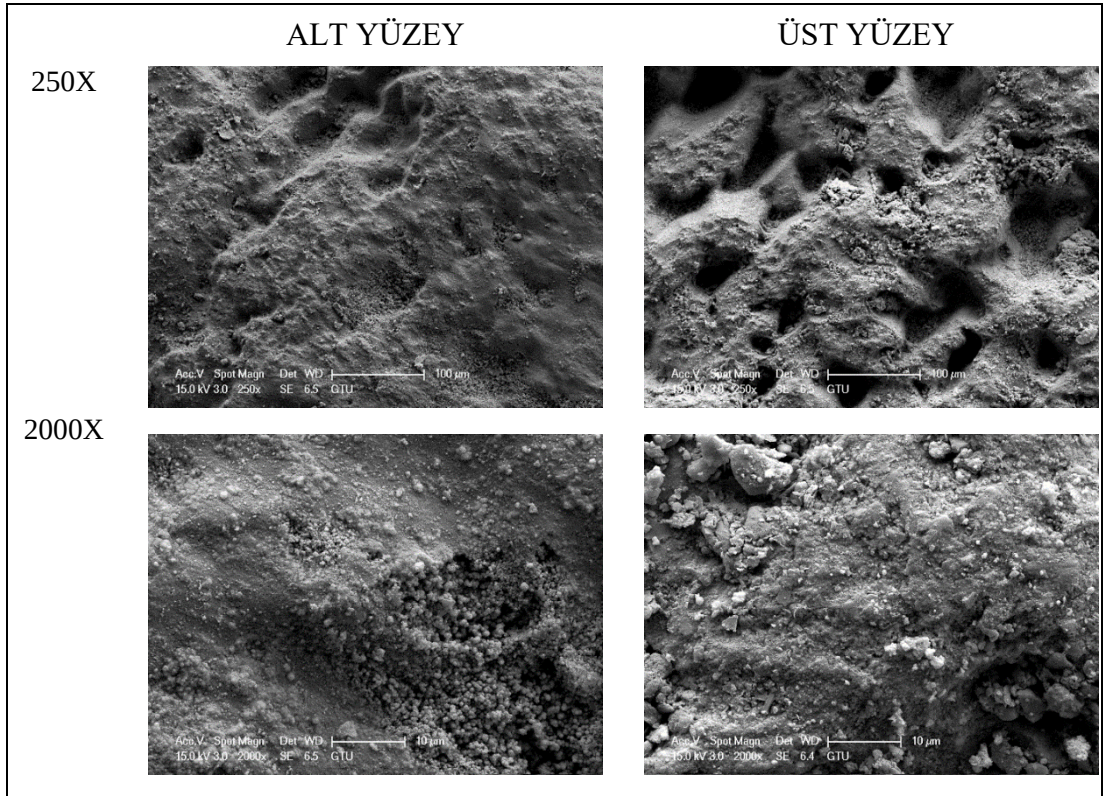
Şekil 4.4: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun silindir kapağından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.

Dilovası Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozit numunelerinin alt ve üst yüzeylerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmektedir. Piston başına ait depozitlerin alt yüzeyi üst yüzeyine göre daha düz olmasına rağmen, silindir kapağına ait depozitlerin alt ve üst yüzeyleri birbirine benzer olmakla birlikte darbeden kaynaklı izler olduğu görülmektedir.

Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası Enerji Üretim Tesislerinde çalıştırılan gaz motorlarının yanma odasında oluşan depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin morfolojik olarak farklı özelliklere sahip olduğu yapılan SEM analizleri sonuçlarından ortaya çıkmaktadır. Bu yüzeyler arasındaki yapısal farkın nedenlerinden ilki, düşük erime noktasına sahip oksitlenmiş bileşiklerin yanma odasının motor yüzeyine çarptıklarında sıcaklığın etkisiyle erime sonucunda şekillerini kaybederek düzleşmesi [Bolelli et al., 2018] ve ikincisi, oksitlenmiş elementlerin erime sonucunda oluşan ince tabakadaki elementlerle bağlanmasıyla düzensiz birikmesidir [Kleinhans et al., 2018].

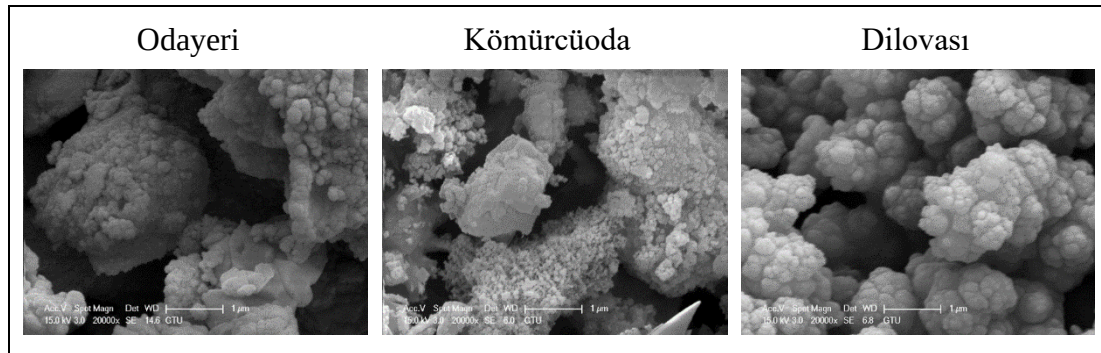


Şekil 4.5: Dilovası Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.

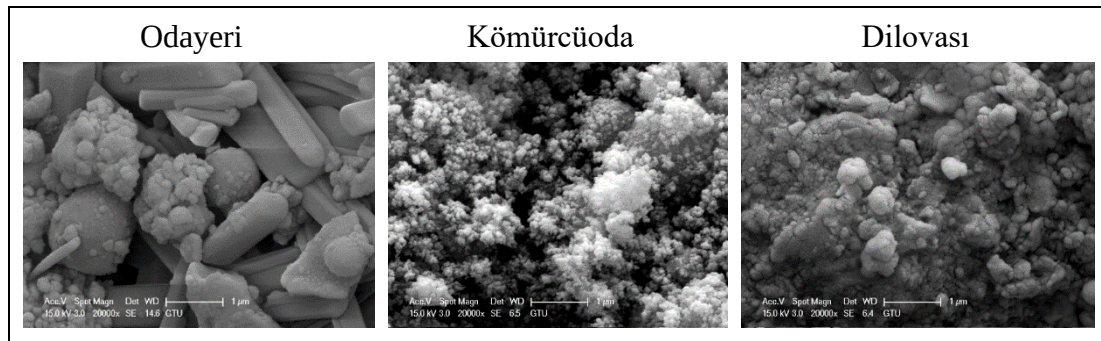


Şekil 4.6: Dilovası Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun silindir kapağından alınan depozitin alt ve üst yüzeyinin SEM görüntüleri.

Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası depozitlerinin üst yüzeylerinin 20000X büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmektedir. Piston başına ait depozitlerin içerisinde küresel şekle sahip irili ufaklı parçacıklar bulunmaktadır. Bununla birlikte SEM görüntüsündeki parçacıkların boyutları değerlendirildiğinde, boyutu 1 μm ’den küçük olan parçacıkların bir araya gelmesiyle boyutu 1 μm ’den büyük farklı boyutlarda parçacıkların olduğu görülmektedir. Bu büyük parçacıklar, karnabahar şeklinde yapılara benzemektedir. Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerinde görülen camsı yapıların SiO_2 kristaline (Moganit) ait olduğu düşünülmektedir. Silindir kapağına ait depozitlerin 20000X büyütmedeki SEM görüntülerine bakıldığında, piston başından farklı olduğu tespit edilmektedir. Bu depozitlerde, boşluklu yapıların daha az olduğu ve parçacık boyutlarının daha düşük olduğu görülmektedir. Odayeri silindir kapağı depozitinde fiber benzeri yapıların olduğu belirgindir. Odayeri depozitinde görüntülenen bu yapıların nano-gözenekli silika parçacıklarına ait olduğu düşünülmektedir.



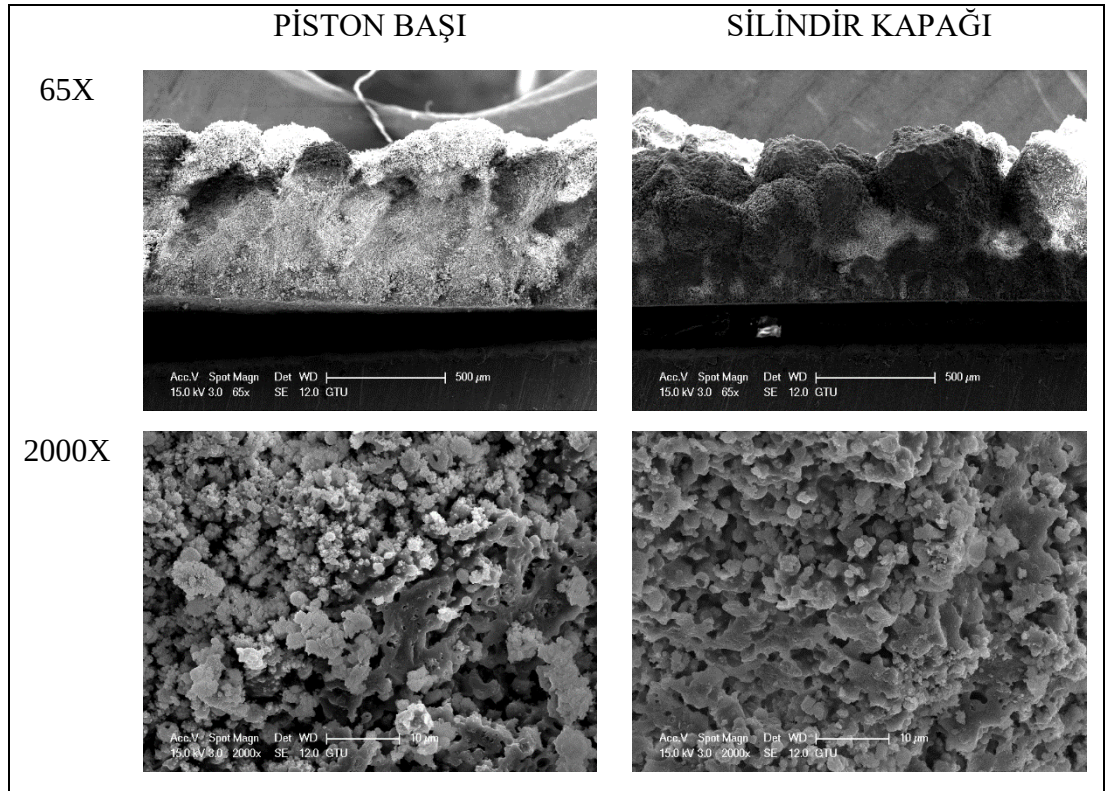
Şekil 4.7: Üç enerji üretim tesisindeki gaz motorlarının piston başlarından alınan depozitlerin üst yüzeylerinin 20000X büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.



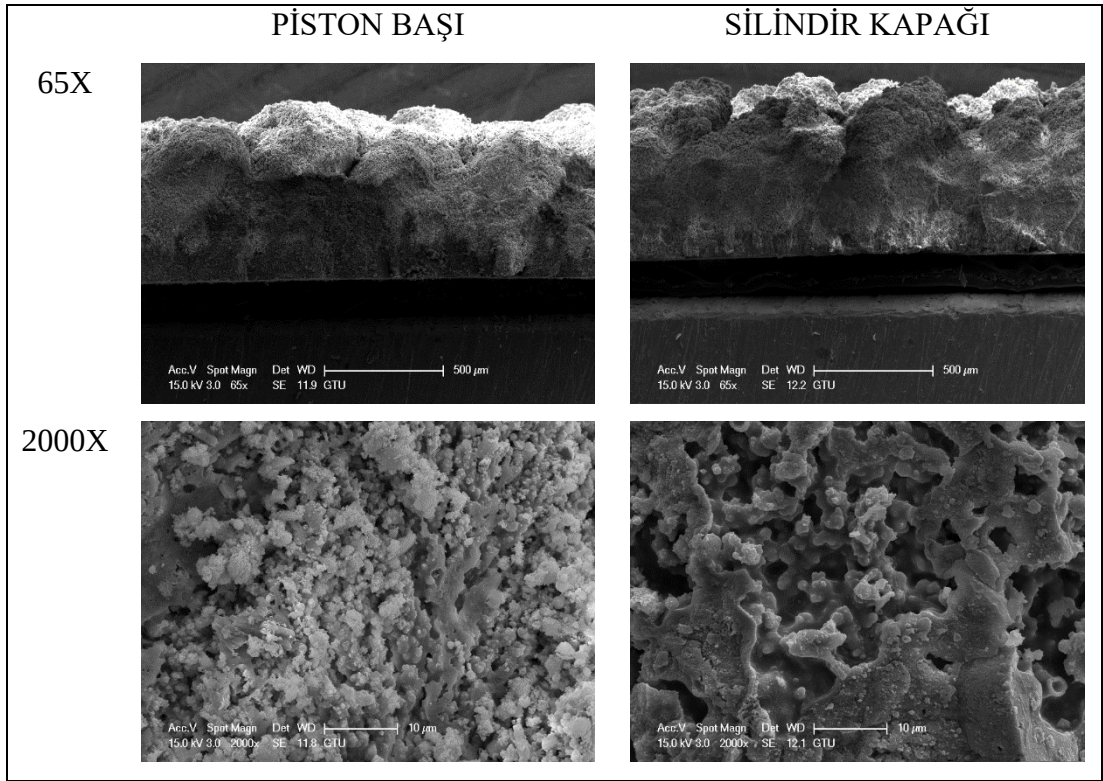
Şekil 4.8: Üç enerji üretim tesisindeki gaz motorlarının silindir kapağından alınan depozitlerin üst yüzeylerinin 20000X büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.

4.1.2.2. Depozitlerin İç Kesit Yüzeyinin SEM sonuçları

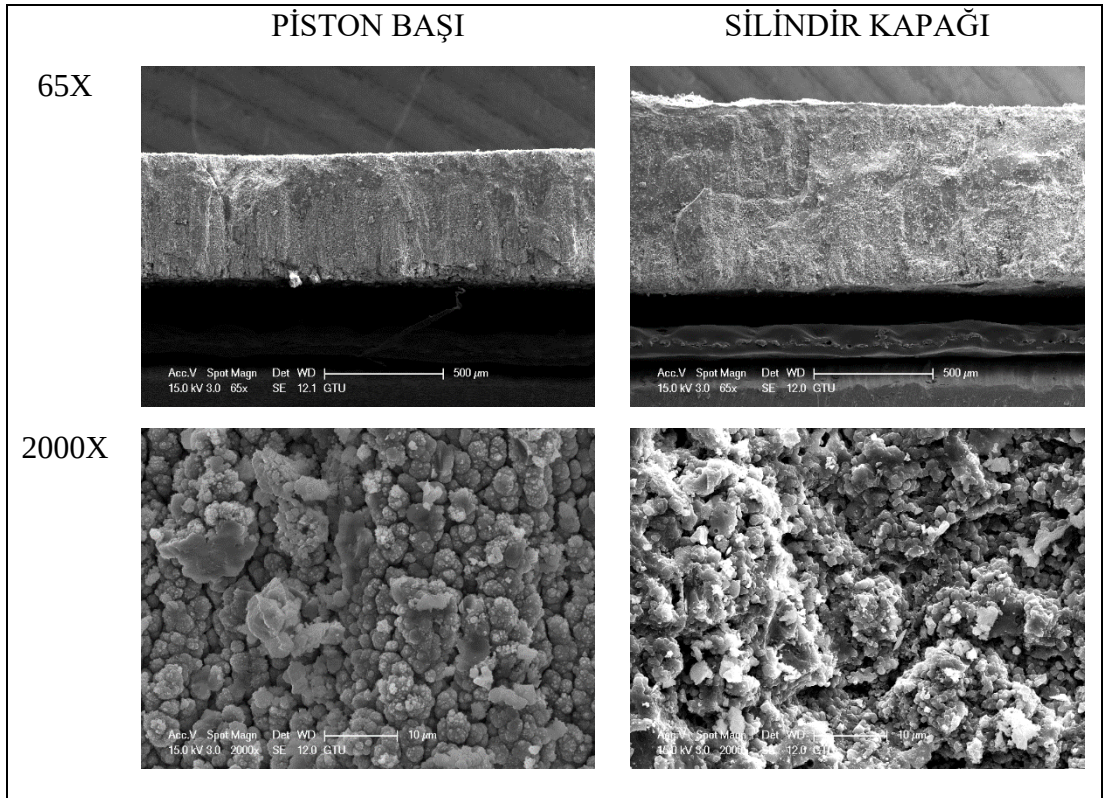
Tez çalışması kapsamında, depozitin yüzeysel (alt ve üst yüzey) yapı analizinin yanı sıra iç kesit yüzeyinin yapı analizi de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de sırasıyla Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası Enerji Üretim Tesislerindeki gaz motorunun piston başı ve silindir kapağına ait depozitlerin iç kesit yüzeylerinin 65X ve 2000X büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri verilmektedir. Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerinin 65X büyütmedeki SEM görüntüsünden, depozitin alt yüzeyine yakın bölgelerindeki birikinti dokusunun, üst yüzeyine yakın bölgelere göre daha yoğun ve sıkıştırılmış yapıda olduğu görülmektedir. Depozitin üst yüzeyine yakın bölgelere çıkıldıkça parçacıkların oluşturduğu şekiller daha belirgin hale gelmektedir. 2000X büyütmedeki SEM görüntülerine bakıldığında, depozitin iç yüzeyinde irili ufaklı küresel yapıdaki metal oksit parçacıkları mevcuttur. Ancak bu parçacıkların birçoğunun erimenin etkisiyle şekillerini kaybederek camsı yapılar oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.9: Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin iç kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri.



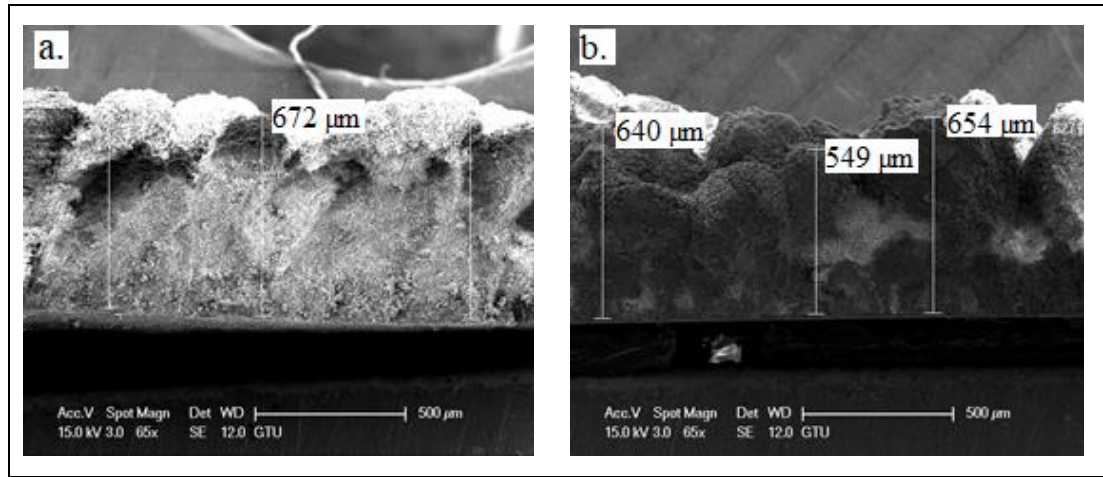
Şekil 4.10: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin iç kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri.



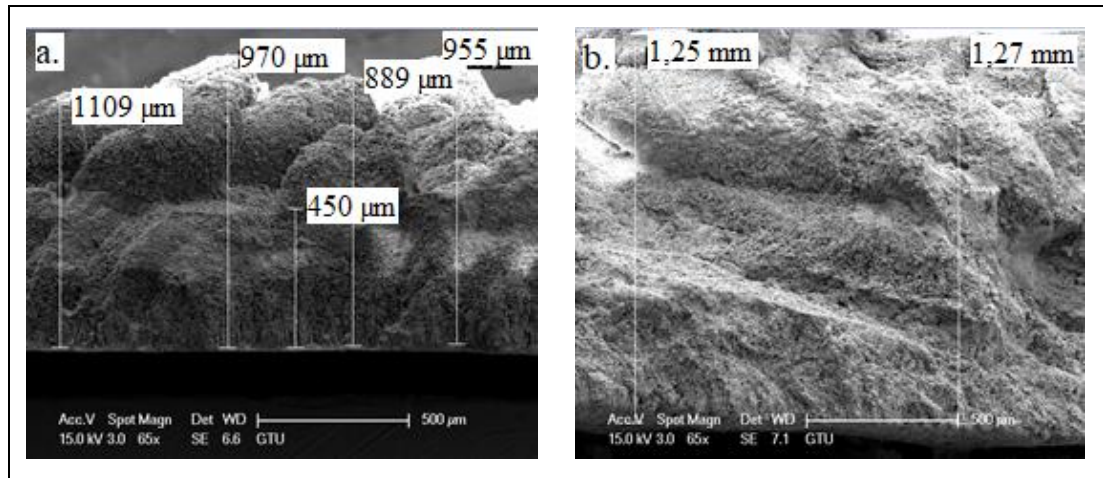
Şekil 4.11: Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin iç kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri.

Dilovası Enerji Üretim tesisine ait depozitin 65X büyütmedeki sonuçlarına bakıldığında, iç kesit yüzeyinin tamamının sıkıştırılmış bir yapıda olduğu göze çarpmaktadır. Bununla birlikte 2000X büyütmede elde edilen SEM görüntülerinden, depozitin çok sayıda küresel şekle sahip parçacığın bir araya gelmesiyle oluştuğu görülmektedir. Bu durum özellikle piston başına ait depozitin SEM görüntüsünde açıkça belli olmaktadır.

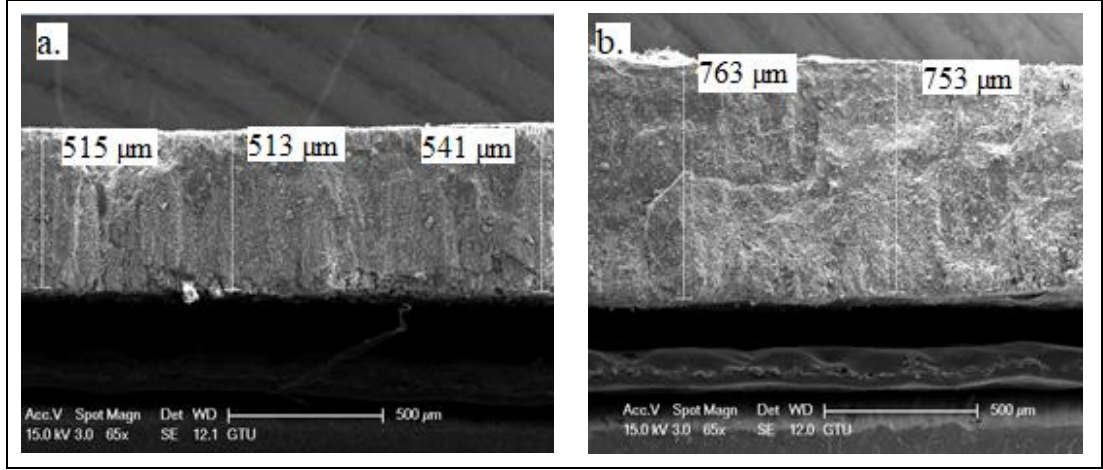
Depozitin iç kesit yüzeyinin yapısal analizi yapılırken depozitin kalınlığı da belirlenmiştir. Tesislerdeki gaz motorlarının piston başından ve silindir kapağından alınan depozitlerin kalınlıkları SEM ile elde edilen görüntünün farklı noktalardan ölçülerek Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmektedir.



Şekil 4.12: Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait Depozitin kalınlık analizi, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.



Şekil 4.13: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait Depozitin kalınlık analizi, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.



Şekil 4.14: Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait Depozitin kalınlık analizi, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.

Odayeri ve Kömürcüoda tesislerindeki motorlara ait depozitlerin kalınlığına bakıldığında, metal oksit parçacıklarının ilk yüzeye yapışmasından sonra diğer oksitlerin üst üste birikerek düzensiz ve farklı yükseltiler oluşturduğu ancak Dilovası depozitlerinin düzenli yüksekliğe sahip olduğu görülmektedir. Depozitlerin ölçülen kalınlıkları 500-1300 µm, aralığındadır. Analizi yapılan depozit parçalarının kalınlık değerlerine bakılarak silindir kapağında oluşan depozitin piston başında oluşan depozitten daha fazla yüksekliğe ulaştığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, motorun bir çalışma periyodu boyunca silindir kapağında daha fazla miktarda depozit oluştuğunu göstermektedir. Dahası çıkarılan bu sonuç, yoğunluk değerinin kullanılmasıyla depozit miktarının hesaplanması neticesinde elde edilen sonucu doğrulamaktadır (Tablo 4.2). Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası Enerji Üretim Tesislerindeki gaz motorlarının silindir kapağında piston başına göre sırasıyla %70, %30 ve %40 daha fazla depozit oluşmaktadır.

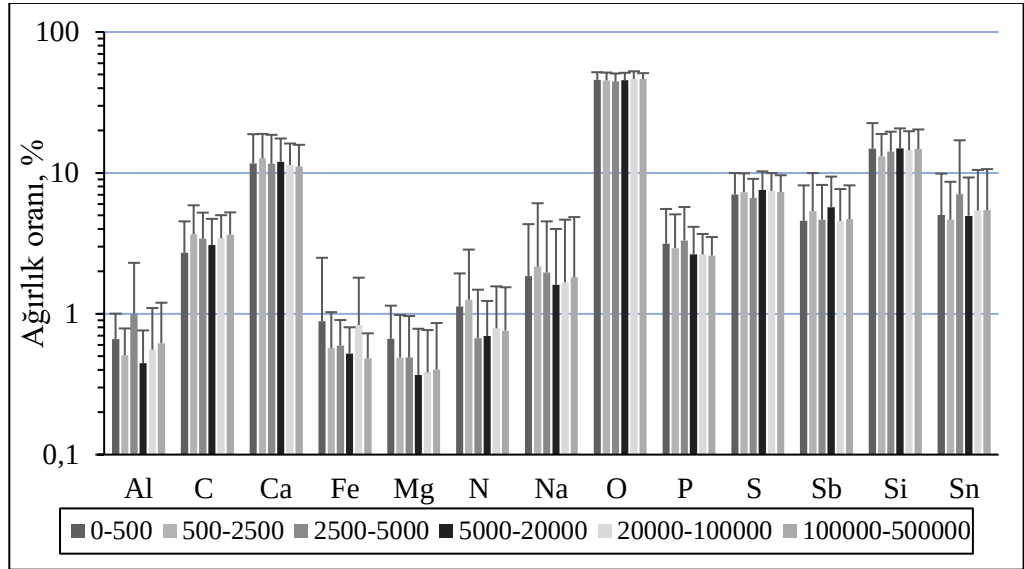
4.1.3. Depozitlerin Elementel Bileşimi

Depo gazı kullanan pistonlu gaz motorunun yanma odasının yüzeyinde oluşan depozitlerin elementel bileşimi, EDS, ICP-OES, ICP-MS ve XRF gibi birden fazla analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemlerinin bir arada kullanılması, analizlerin geniş element aralığında yapılmasına olanak sağlayarak depozitlerin bünyesindeki esas ve eser elementler tespit edilmiştir.

4.1.3.1. Depozitlerin SEM-EDS Sonuçları

4.1.3.1.1. Depozit Tabakasının Alt ve Üst Yüzeyinin EDS Analizi

Tez çalışması kapsamında üç tesisten alınan depozit numunelerinin alt ve üst yüzeylerinin elementel bileşimi sadece SEM-EDS tekniğiyle belirlenmiştir. Bu yüzeylerin SEM-EDS ile analizi için yeni bir yöntem geliştirilmesi kapsamında bir yanma odası depozitinde ön çalışma yapılmıştır. SEM görüntüsü üzerinde seçilen altı farklı alanda Al, C, Ca, Fe, Mg, N, Na, P, O, S, Sb, Si ve Sn elementlerinin ağırlık oranları belirlenmiş ve bu sonuçlar Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Yanma odası tortusunun SEM görüntüsünde seçilen altı alan aralığında EDS ile elde edilen ağırlık yüzdeleri.

Bu sonuçlara göre, depozitteki elementlerin tüm alan sonuçları birbiriyle uyumlu olmasına rağmen bazı elementlerin yüzde oranlarında değişkenlik bulunmaktadır. Örneğin, depozitteki Sn elementinin altı alan arasındaki oranlarına bakıldığında minimum ve maksimum değerlerinin sırasıyla %4,7 ve %7,1 olduğu görülmektedir. Sn elementinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 500-2500 μm^2 ve 2500-5000 μm^2 aralığındaki alan okumalarından elde edilmektedir. Altı farklı alan aralığı okumasının Sn oranlarının ortalaması ise %5,4'tür. Bu sonuçlara göre 500-2500 μm^2 ve 2500-5000 μm^2 aralığındaki alanlarda okuma yapılırsa, ortalama Sn oranından sırasıyla %15 ve %21 sapma olmaktadır. Dolayısıyla karmaşık bir yapıya sahip olan

yanma odası depozitlerinin SEM-EDS analizleri kapsamında farklı büyüklükte birçok alanın seçilmesinin ve bu alanlardan elde edilen sonuçların ortalamasının alınarak sunulmasının daha doğru olacağı sonucuna varılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen SEM-EDS analiz yöntemi kapsamında Odayeri ve Kömürcüoda tesislerinde çalıştırılan gaz motorlarının silindir kapağı ve piston başına ait depozitlerin alt ve üst yüzeylerinde analiz edilen 12 elementin ağırlık oranları ve standart sapma değerleri sırasıyla Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.3: Odayeri depozitlerinin EDS analiz sonuçları (%).

Element	Silindir kapağı		Piston başı	
	Alt yüzey	Üst yüzey	Alt yüzey	Üst yüzey
Al	0,563 ± 0,243	0,352 ± 0,259	1,246 ± 0,847	0,594 ± 0,953
C	3,139 ± 0,958	3,514 ± 2,107	12,80 ± 1,963	6,493 ± 3,908
Ca	5,826 ± 2,899	21,32 ± 8,648	2,368 ± 3,678	20,01 ± 4,401
Fe	0,275 ± 0,225	0,716 ± 1,580	0,040 ± 0,091	1,612 ± 1,545
Mg	0,679 ± 0,366	0,346 ± 0,223	0,984 ± 0,295	0,189 ± 0,178
N	1,784 ± 1,157	1,227 ± 0,907	4,847 ± 1,319	0,928 ± 0,837
Na	1,581 ± 0,986	0,561 ± 0,499	1,802 ± 0,605	0,325 ± 0,416
O	56,44 ± 5,384	45,39 ± 11,50	57,39 ± 3,844	41,19 ± 5,962
S	6,916 ± 1,414	13,07 ± 3,991	3,797 ± 2,185	11,11 ± 2,348
Sb	3,133 ± 1,070	2,218 ± 1,876	0,871 ± 0,455	3,168 ± 1,417
Si	18,23 ± 2,932	9,824 ± 2,046	13,08 ± 2,867	12,49 ± 6,204
Sn	1,439 ± 0,337	1,470 ± 0,960	0,776 ± 0,291	1,891 ± 0,463

Tablo 4.4: Kömürcüoda depozitlerinin EDS analiz sonuçları (%).

Element	Silindir kapağı		Piston başı	
	Alt yüzey	Üst yüzey	Alt yüzey	Üst yüzey
Al	0,599 ± 0,174	0,893 ± 0,303	1,454 ± 0,279	0,396 ± 0,100
C	6,513 ± 2,482	2,688 ± 0,439	9,344 ± 2,359	6,198 ± 2,592
Ca	4,175 ± 3,449	20,04 ± 5,498	1,046 ± 0,826	18,02 ± 8,497
Fe	0,352 ± 0,275	0,770 ± 0,395	0,056 ± 0,174	0,429 ± 0,208
Mg	0,361 ± 0,159	0,249 ± 0,129	1,231 ± 0,177	0,166 ± 0,104
N	1,100 ± 0,511	0,519 ± 0,502	4,600 ± 1,501	0,702 ± 0,338
Na	0,682 ± 0,387	0,523 ± 0,307	2,723 ± 0,350	0,251 ± 0,224
O	52,66 ± 6,444	45,88 ± 4,960	61,01 ± 3,254	41,97 ± 8,151
S	4,502 ± 1,994	12,91 ± 2,133	2,905 ± 0,945	10,64 ± 3,285
Sb	3,510 ± 1,049	1,645 ± 0,692	0,898 ± 0,704	2,351 ± 0,661
Si	24,30 ± 2,967	11,59 ± 3,396	13,94 ± 3,988	16,96 ± 9,250
Sn	1,253 ± 0,645	2,303 ± 0,959	0,779 ± 0,447	1,924 ± 0,583

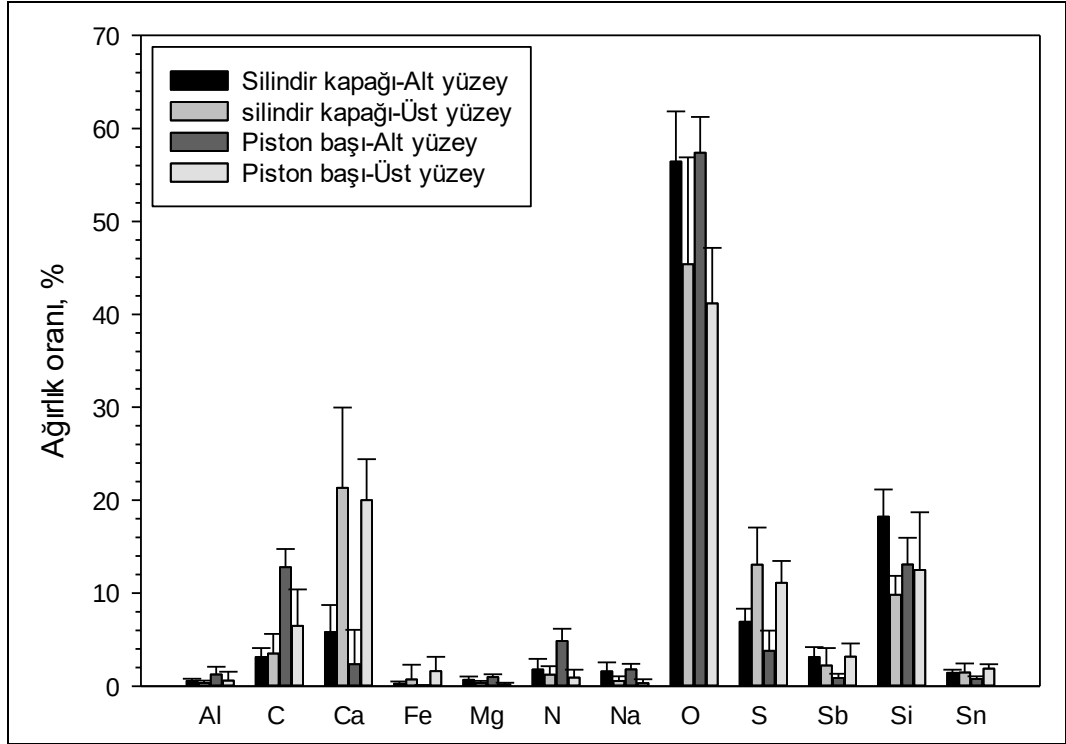
Tablo 4.5'te Dilovası Enerji Üretim Tesis gaz motorunun piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin EDS analiz sonuçları verilmektedir. Analizi yapılan elementlerin ağırlık oranlarında, yanma odası parçasının konumuna, alt ve üst yüzeye göre farklılık olduğu görülmektedir. Depozitlerin alt ve üst yüzeylerinde en yüksek oranda tespit edilen O elementi, depozitin yaklaşık olarak ağırlıkça yarısını oluşturmaktadır. Alt yüzeyden üst yüzeye doğru oksijen oranı bir miktar azalmaktadır. Depozitlerin diğer kısmını ise Al, C, Ca, Fe, Mg, N, Na, S, Sb, Si ve Sn elementleri oluşturmaktadır. Depozitlerde ağırlık oranı %1'den fazla miktarda bulunan elementler esas element olarak ve %1'den düşük miktarda bulunan elementler eser element olarak kategorize edilmektedir. Depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin SEM-EDS ile elementel analizi neticesinde elde edilen sonuçları değerlendirildiğinde bu yüzeylerdeki elementlerin nitel olarak aynı olmasına rağmen nicel olarak farklı olduğu gözlenmektedir. Üç tesisin piston başından alınan depozitlerinin alt ve üst yüzeylerinin sonuçlarına göre, Kömürcüoda ve Odayeri depozitlerindeki en yüksek kütle oranına sahip ilk üç element Ca, S ve Si oksitler iken, Dilovası depozitlerinde C, Sb ve Si oksitlerdir.

Tablo 4.5: Dilovası depozitlerinin EDS analiz sonuçları (%).

Element	Silindir kapağı		Piston başı	
	Alt yüzey	Üst yüzey	Alt yüzey	Üst yüzey
Al	1,062 ± 0,439	7,769 ± 6,905	0,535 ± 0,309	0,358 ± 0,079
C	23,98 ± 7,893	2,641 ± 1,326	3,817 ± 1,546	2,317 ± 1,586
Ca	0,245 ± 0,424	0,876 ± 0,721	2,194 ± 1,058	2,806 ± 2,044
Fe	0,018 ± 0,057	0,293 ± 0,252	0,383 ± 0,554	0,207 ± 0,123
Mg	1,522 ± 0,364	1,043 ± 0,214	1,065 ± 0,272	1,206 ± 0,355
N	5,592 ± 1,226	0,774 ± 0,526	1,571 ± 0,722	0,344 ± 0,255
Na	1,850 ± 0,410	0,293 ± 0,238	0,540 ± 0,459	0,173 ± 0,193
O	54,03 ± 4,072	43,66 ± 9,698	49,44 ± 11,64	37,67 ± 6,085
S	1,182 ± 0,406	0,942 ± 0,479	1,994 ± 0,558	1,458 ± 0,901
Sb	0,876 ± 0,298	13,16 ± 10,48	8,430 ± 4,705	23,51 ± 5,510
Si	9,066 ± 4,332	27,20 ± 4,595	28,88 ± 5,922	26,94 ± 2,399
Sn	0,579 ± 0,195	1,345 ± 0,506	1,146 ± 1,096	3,001 ± 1,100

Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin SEM-EDS sonuçları Şekil 4.16'da verilmektedir. Odayeri-silindir kapağı depozitlerinin alt yüzeyinde oksijenden sonra en fazla oranda bulunan esas elementlerin sıralaması Si>S>Ca>Sb=C>N>Na>Sn şeklindeyken, eser elementlerin sıralaması Mg>Al>Fe şeklindedir. Depozitteki esas elementlerin ağırlık oranları %18,2 Si, %6,9 S, %5,8 Ca,

%3,1 C, %3,1 Sb, %1,8 N, %1,6 Na ve %1,4 Sn iken, eser elementlerin ağırlık oranları %0,7 Mg, %0,6 Al ve %0,3 Fe şeklindedir. Silindir kapağı depozitinin üst yüzeyindeki esas elementler Ca>S>Si>C>Sb>Sn>N şeklinde sıralanırken, eser elementlerin sıralaması Fe>Na>Al>Mg şeklindedir. Depozitteki esas elementlerin ağırlık oranları %21,3 Ca, %13,1 S, %9,8 Si, %3,5 C, %2,2 Sb, %1,5 Sn ve %1,2 N şeklindeyken, eser elementlerin ağırlık oranları %0,7 Fe, %0,6 Na, %0,4 Al ve %0,3 Na şeklindedir.

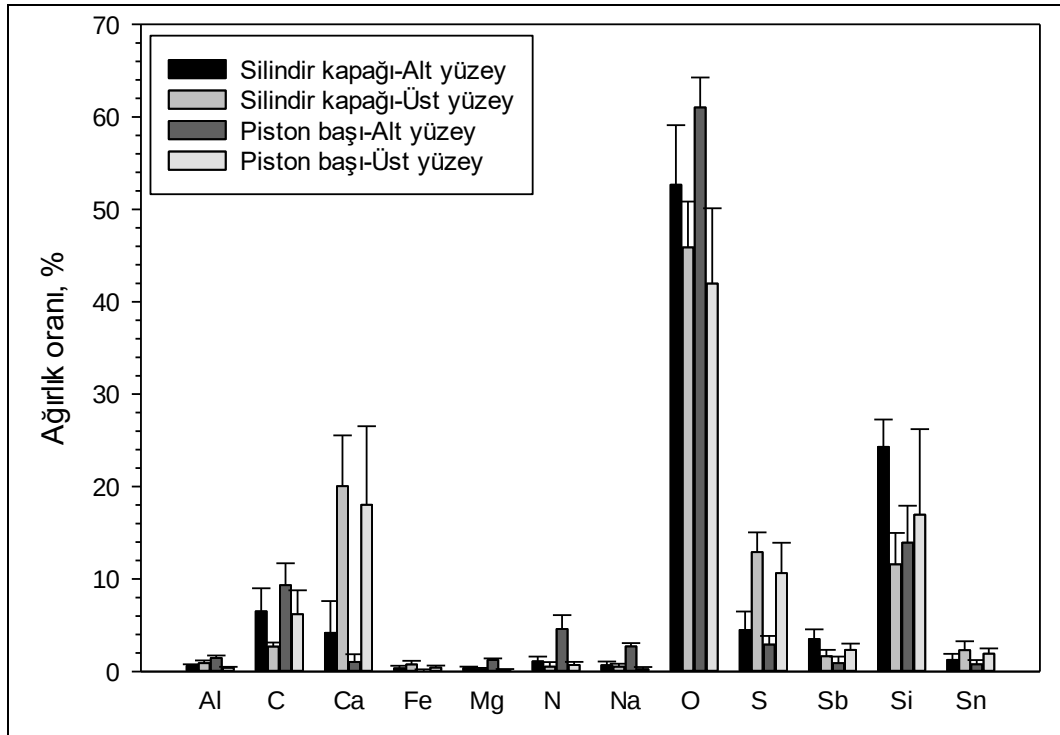


Şekil 4.16: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin EDS sonuçları.

Odayeri-piston başı depozitlerinde tespit edilen elementlerin ağırlıkça oranları silindir kapağına benzer olmakla birlikte bazı değişimler olduğu da görülmektedir. Piston başı depozitinin alt yüzeyindeki esas elementlerin sıralaması Si>C>N>S>Ca>Na>Al şeklindeyken, eser elementlerin sıralaması Mg=Sb>Sn>Fe şeklindedir. Esas elementlerin ağırlık oranları %13,1 Si, %12,8 C, %4,8 N, %3,8 S, %2,4 Ca, %1,8 Na ve %1,2 Al iken; eser elementlerin ağırlık oranları %0,9 Mg, %0,9 Sb, %0,8 Sn ve %0,04 Fe'dir. Piston başı depozitinin üst yüzeyindeki esas elementler Ca>Si>S>C>Sb>Sn>Fe şeklinde sıralanırken, eser elementler N>Al>Na>Mg şeklinde sıralanmaktadır. Depozitteki esas elementlerin ağırlık oranları %20,0 Ca, %12,5 Si, %11,1 S, %6,5 C, %3,2 Sb, %1,9 Sn ve %1,6 Fe iken, eser elementlerin ağırlık oranları

%0,9 N, %0,6 Al, %0,3 Na ve %0,2 Mg'dir. Piston başı depozitinin alt ve üst yüzeyindeki N oranına bakıldığında, depozitin alt yüzeyinde ana element kategorisindeyken depozitin üst yüzeyinde eser element kategorisindedir. Bu durumun tam tersi Sb ve Sn elementlerinin dağılımında görülmektedir.

Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin EDS sonuçları Şekil 4.17'de verilmektedir. Kömürcüoda-silindir kapağı depozitinin alt yüzeyindeki oksijen haricindeki ana elementlerin sıralamasının Si>C>S>Ca>Sb>Sn>N şeklinde olduğu ve eser elementlerin Na>Al>Fe=Mg şeklinde olduğu görülmektedir. Depozitteki ana elementlerin ağırlık oranları %24,3 Si, %6,5 C, %4,5 S, %4,2 Ca, %3,5 Sb, %1,2 Sn ve %1,1 N iken; eser elementlerin ağırlık oranları %0,7 Na, %0,6 Al, %0,4 Fe ve %0,4 Mg şeklindedir. Depozitin üst yüzeyindeki ana elementlerin sıralaması ise Ca>S>Si>C>Sn>Sb şeklinde olup eser elementlerin sıralaması Al>Fe>N=Na>Mg şeklindedir. Depozitteki ana elementlerin ağırlık oranları %20,0 Ca, %12,9 S, %11,6 Si, %2,7 C, %2,3 Sn ve %1,6 Sb iken; eser elementlerin ağırlık oranları %0,9 Al, %0,8 Fe, %0,5 N, %0,5 Na ve %0,2 Mg şeklindedir. Piston başı depozitinin alt yüzeyinde N ana element kategorisindeyken üst yüzeyinde eser element kategorisindedir.



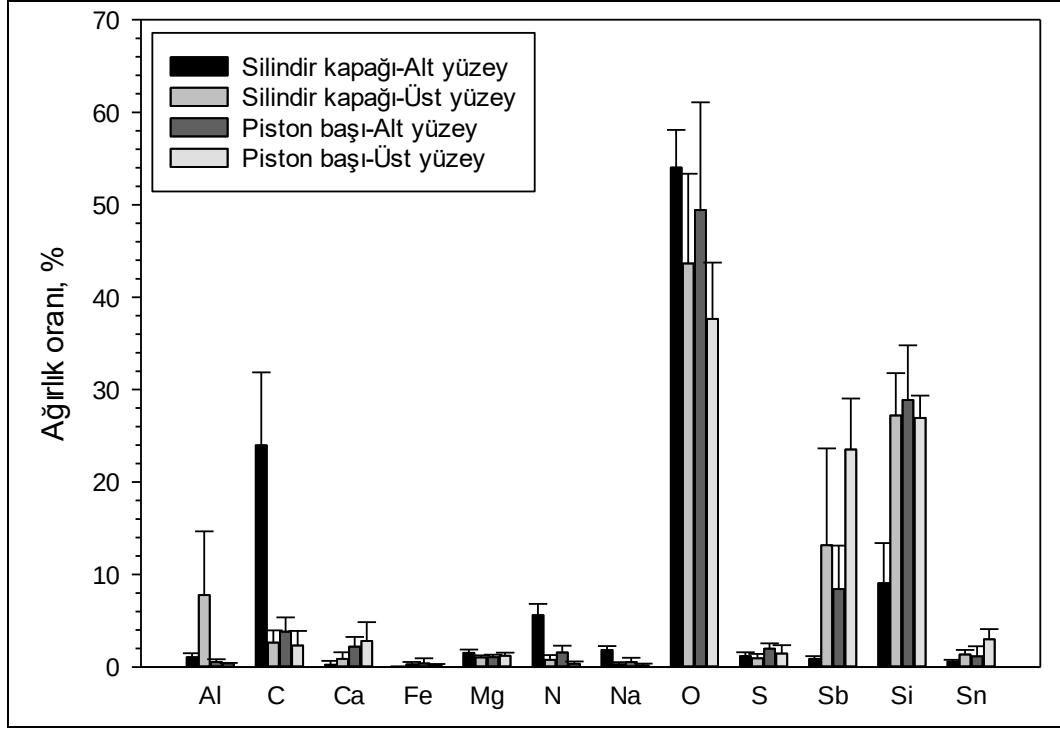
Şekil 4.17: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin EDS sonuçları.

Kömürcüoda–piston başı depozitlerinde tespit edilen elementlerin ağırlık oranlarına bakıldığında silindir kapağı depozitine göre oldukça farklı bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir. Depozitin alt yüzeyindeki ana elementler Si>C>N>S>Na>Al>Mg>Ca şeklinde sıralanırken; eser elementler Sb>Sn>Fe şeklinde sıralanmaktadır. Depozitteki ana elementlerin ağırlık oranları %13,9 Si, %9,3 C, %4,6 N, %2,9 S, %2,7 Na, %1,5 Al, %1,2 Mg ve %1,1 Ca iken; eser elementlerin ağırlık oranları %0,9 Sb, %0,8 Sn ve %0,1 Fe şeklindedir. Piston başı depozitinin üst yüzeyindeki ana elementler Ca>Si>S>C>Sb>Sn olarak sıralanırken, eser elementler N>Al=Fe>Na>Mg olarak sıralanmaktadır. Depozitin üst yüzeyindeki ana elementlerin ağırlık oranları %18,0 Ca, %16,9 Si, %10,6 S, %6,2 C, %2,4 Sb ve %1,9 Sn iken, eser elementlerin ağırlık oranları % 0,7 N, %0,4 Al, %0,4 Fe, %0,3 Na ve %0,2 Mg şeklindedir. Piston başı depozitinin alt yüzeyinde ana element kategorisinde yer alan Al, Mg, N ve Na elementlerinin üst yüzeyde eser element kategorisinde olduğu ve depozitin alt yüzeyinde eser element kategorisinde yer alan Sb ve Sn elementlerinin üst yüzeyde ana element kategorisinde olduğu görülmektedir.

Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin EDS sonuçları Şekil 4.18’de verilmektedir. Dilovası–silindir kapağı depozitinin alt yüzeyindeki oksijen haricindeki ana elementlerin sıralamasının C>Si>N>Na>Mg>S>Al şeklinde olduğu ve eser elementlerin Sb>Sn>Ca>Fe şeklinde olduğu görülmektedir. Depozitteki ana elementlerin ağırlık oranları %23,9 C, %9,0 Si, %5,6 N, %1,9 Na, %1,5 Mg, %1,2 S ve %1,1 Al iken; eser elementlerin ağırlık oranları %0,9 Sb, %0,6 Sn, %0,2 Ca ve %0,02 Fe şeklinde dağılmaktadır. Depozitin üst yüzeyindeki ana elementlerin sıralaması ise Si>Sb>Al>C>Sn>Mg şeklinde olup eser elementlerin sıralaması Ca=S>N>Fe=Na şeklindedir. Depozitteki ana elementlerin ağırlık oranları %27,2 Si, %13,2 Sb, %7,8 Al, %2,6 C, %1,3 Sn ve %1,1 Mg iken; eser elementlerin ağırlık oranları %0,9 Ca, %0,9 S, %0,8 N, %0,3 Fe ve %0,3 Na şeklindedir.

Dilovası–piston başı depozitlerinde tespit edilen elementlerin ağırlık oranlarına bakıldığında depozitinin alt yüzeyindeki ana elementlerin sıralamasının Si>Sb>C>Ca>S>N>Sn>Mg şeklinde olduğu ve eser elementlerin Al=Na>Fe şeklinde olduğu görülmektedir. Depozitteki ana elementlerin ağırlık oranları %28,9 Si, %8,4 Sb, %3,8 C, %2,2 Ca, %2,2 S, %1,6 N, %1,2 Sn, ve %1,1 Mg iken; eser elementlerin ağırlık oranları %0,5 Al, %0,5 Na ve %0,4 Fe şeklinde dağılmaktadır. Piston başı depozitinin üst yüzeyindeki ana elementler Si>Sb>Sn>Ca>C>S>Mg olarak sıralanırken, eser elementler Al>N>Fe=Na olarak sıralanmaktadır. Depozitin üst

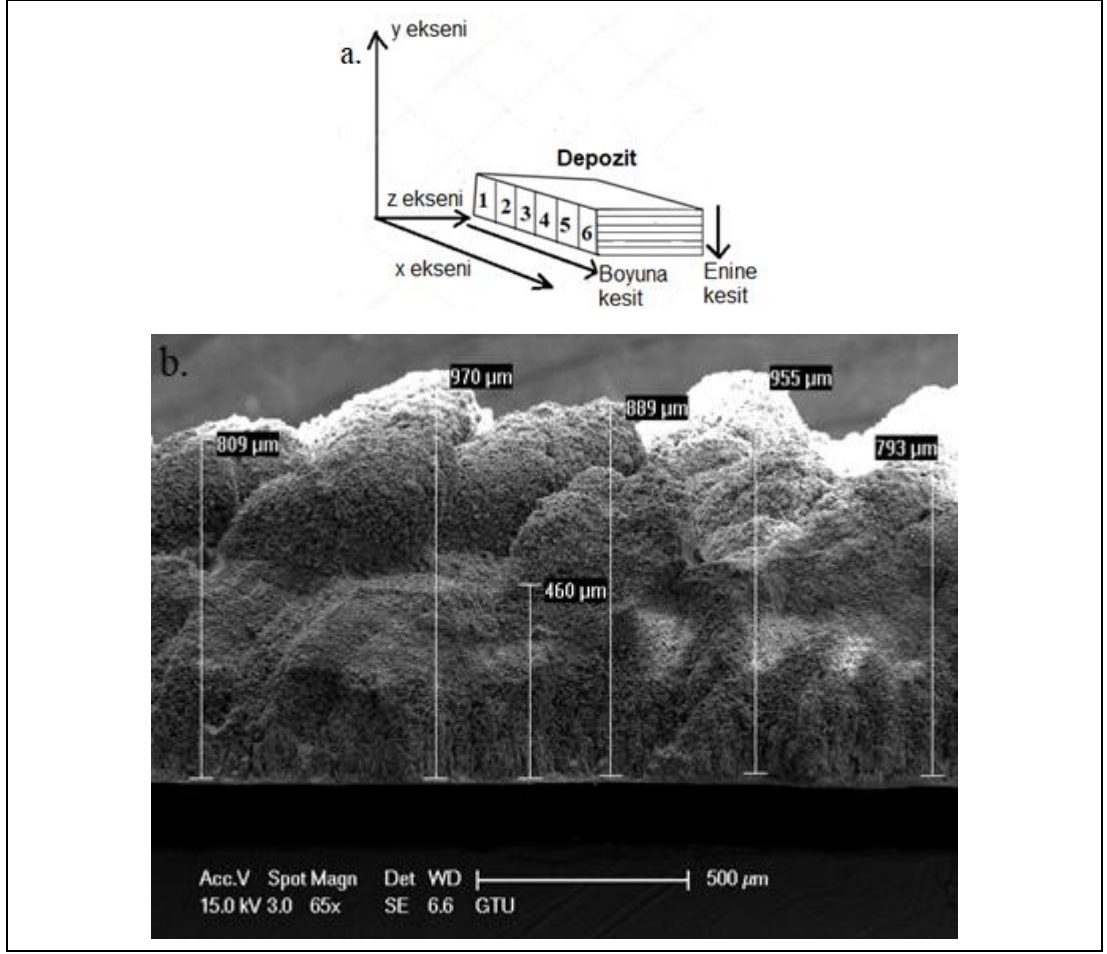
yüzeyindeki ana elementlerin ağırlık oranları %27,0 Si, %23,5 Sb, %3,0 Sn, %2,8 Ca, %2,3 C, %1,5 S ve %1,2 Mg iken, eser elementlerin ağırlık oranları %0,4 Al, %0,3 N, %0,2 Fe ve %0,2 Na şeklindedir.



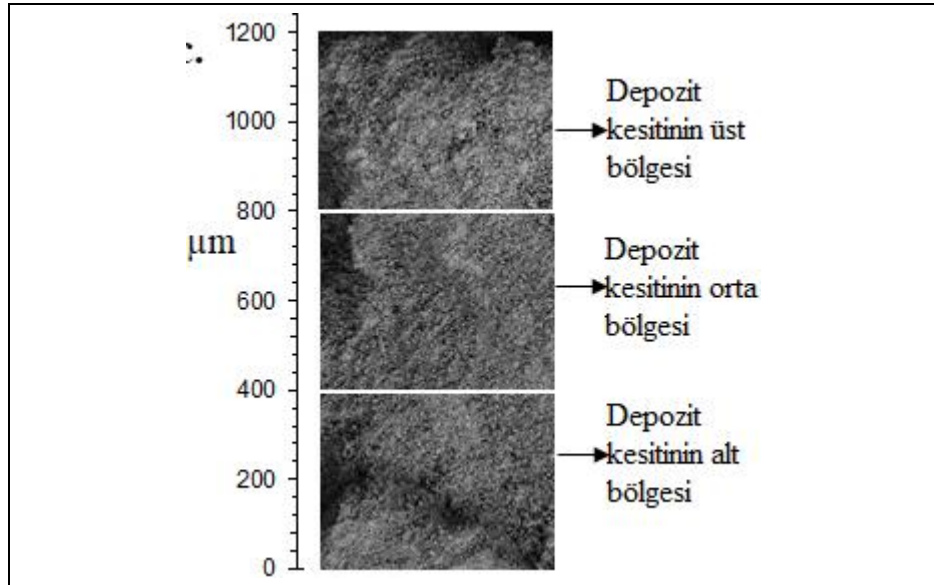
Şekil 4.18: Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin EDS sonuçları.

4.1.3.1.2. Depozitlerin İç Kesit Yüzeylerinin EDS sonuçları

Depozitin x eksenindeki (boyuna kesit) ve y eksenindeki (enine kesit) kesitleri Şekil 4.19.a)'da şematik olarak gösterilerek depozitin enine kesiti boyunca EDS ile incelenen alanlar belirtilmektedir. Şekil 4.19.b)'de depozitin enine kesitinin SEM görüntüsü alınarak farklı noktalardan depozit kalınlıkları gösterilmektedir. Motorun çalışmaya başladığı ilk andan bakım için durdurulduğu ana kadar süre gelen çalışma periyodu boyunca oluşan depozitin kalınlığı tesislere ve yanma odası ekipman parçalarına göre farklılık göstermektedir. Bu çalışmada kesit analizi için hazırlanan depozit numunelerinden Kömürcüoda ve Odayeri tesislerindeki motorların piston başına ait depozitlerin kalınlığı 1200-1300 μm aralığında, diğer depozitlerin kalınlığı ise yaklaşık 850-900 μm aralığında değişmektedir. Depozitin enine kesitinden alınan SEM görüntüleri ile ölçeklendirmeye bir örnek olarak Şekil 4.20 gösterilmektedir.



Şekil 4.19: a) Depozit yüzeylerindeki analiz alanlarının şeması, b); Depozitin enine kesitinin SEM görüntüsü.



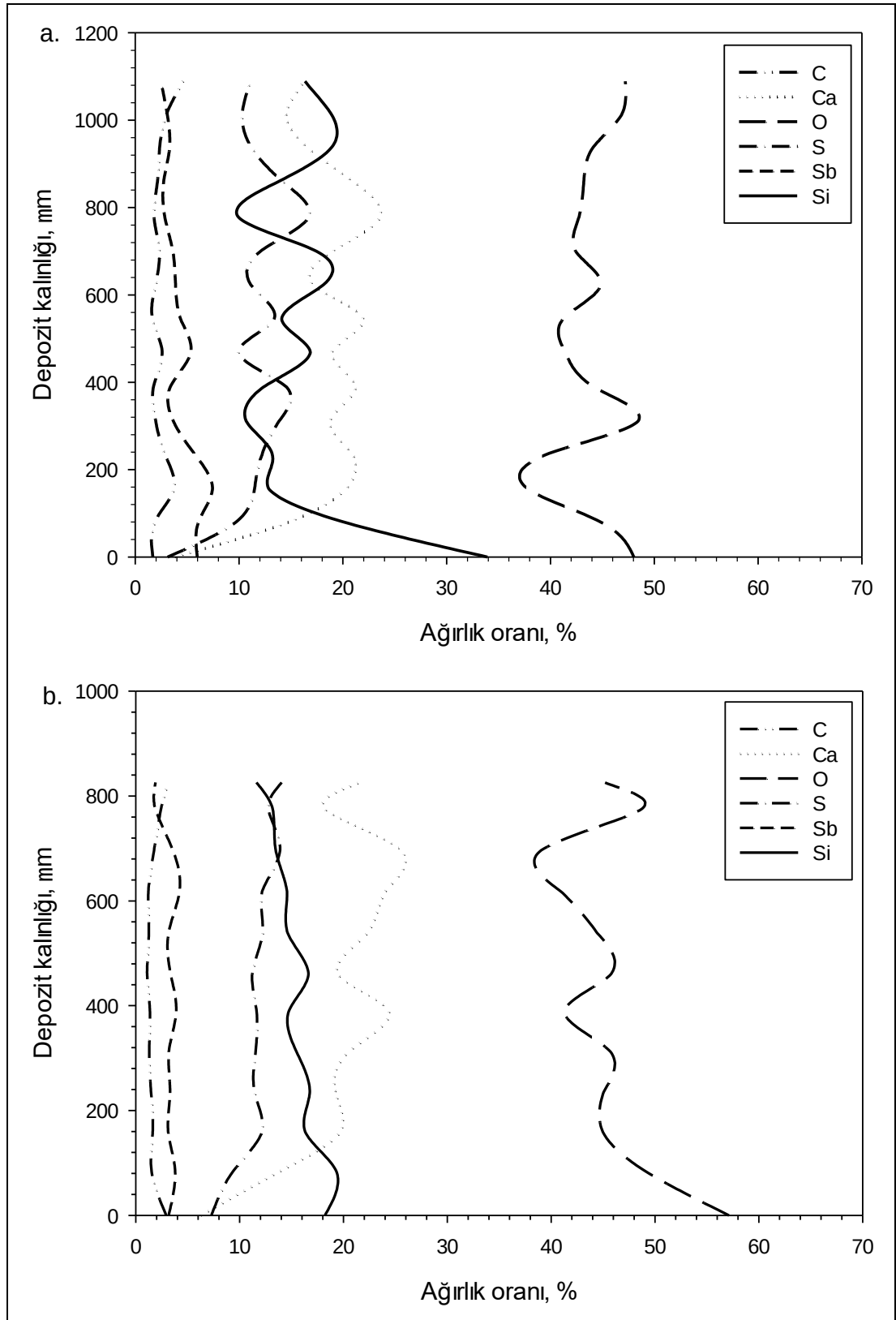
Şekil 4.20: Depozit kesitinin üst, orta ve alt bölgelerinin SEM görüntüleri.

Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası depozitlerinin en üst bölgesinden en alt bölgesine kadar eşit aralıklarla (yaklaşık 75 µm) oluşturulan alanların EDS sonuçları verilmektedir. (Tablo B1.1, Tablo B1.2 ve Tablo B1.3). Bu tablolarda hem esas elementlerin hem de eser elementlerin sonuçları bulunmaktadır.

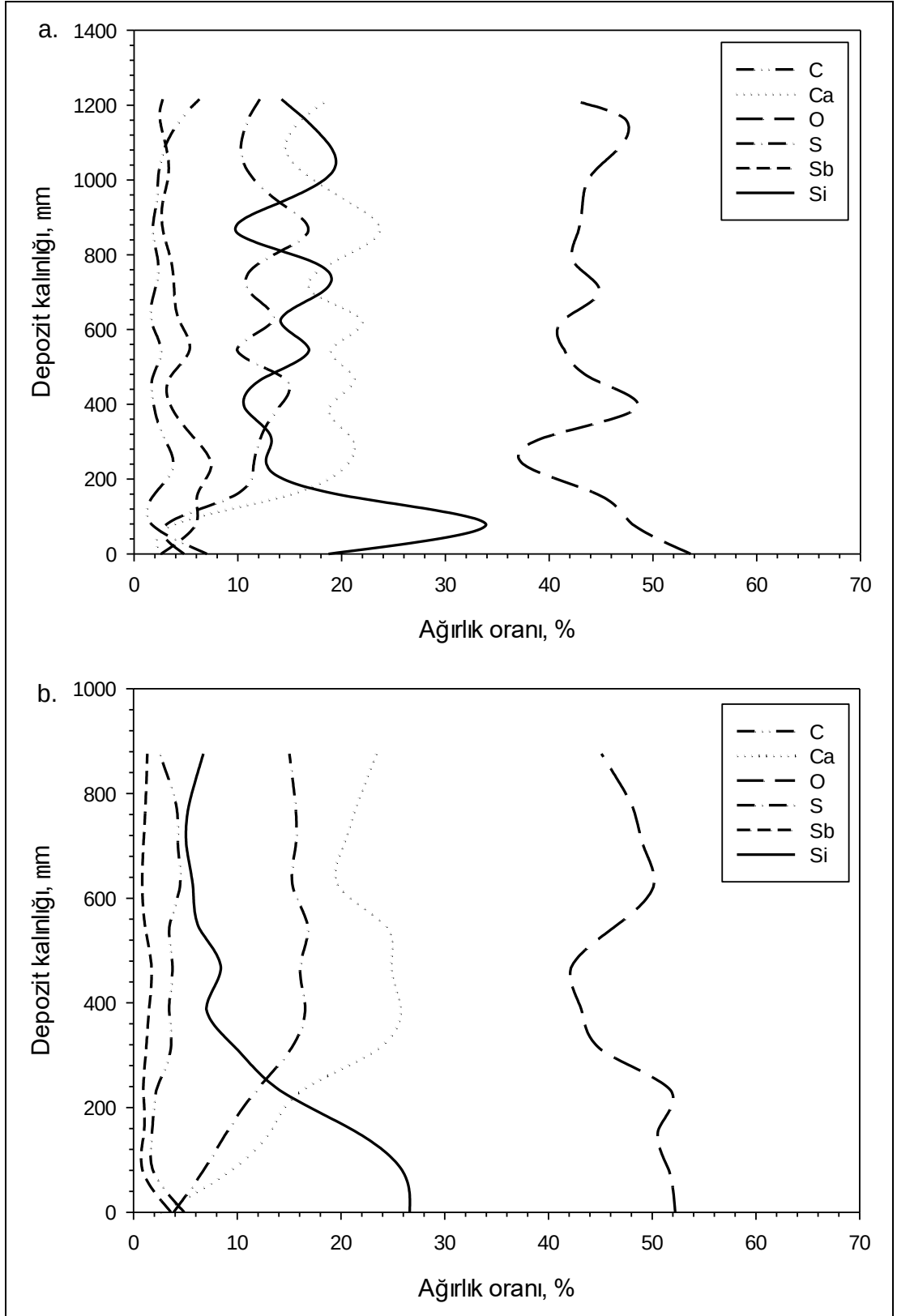
Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası Enerji Üretim Tesislerinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozitlerin iç kesitinde tespit edilen esas elementlerin (C, Ca, O, S, Sb, Si) alt yüzeyden üst yüzeye doğru depozit kalınlığı boyunca dağılımı sırasıyla Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'te gösterilmektedir. Oksijen bu kesitler boyunca dalgalı bir dağılım gösterse de yüzdesel olarak alt yüzeyden üst yüzeye doğru bir miktar azalmaktadır. Kesitteki diğer elementlerin dağılımına bakıldığında Kömürcüoda ve Odayeri tesislerine ait depozitlerin benzer dağılım gösterdiği ancak Dilovası Tesisine ait depozitlerin farklı dağılım gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.21'e bakıldığında, depozitin alındığı bölgeye göre (Silindir kapağı ve piston başı) elementlerin kesit boyunca dağılım eğiliminin farklılık gösterdiği göze çarpmaktadır. Piston başına ait depozitlerin kesitlerindeki elementlerin dağılımı zikzak çizerek ilerlerken, silindir kapağına ait depozitlerin kesitlerindeki elementlerin dağılımı kesit boyunca daha doğrusal bir çizgide ilerlemektedir. Depozit kesitindeki Si depozit kalınlığı arttıkça azalırken, Ca ve S artmaktadır. Bununla birlikte C ve Sb yüzdesi nispeten değişmemektedir. Ca ve S eğrilerinin depozit kalınlığı boyunca aynı trende sahip olduğu, Si eğrisinin ise bu eğrilere karşıt trende sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan Si oksitlerin depozit oluşumunun başlangıcında daha fazla biriktiği, Ca ve S oksitlerin ise başlangıçtan sonra oluşan depozit katmanlarında birlikte ve homojen bir şekilde daha fazla biriktiği sonucuna varılmaktadır. Si yüzdesinin düştüğü noktalarda Ca ve S yüzdelерinin artması sonucundan, Si ile Ca ve S'nin ardışık bir şekilde biriktiği düşünülmektedir.

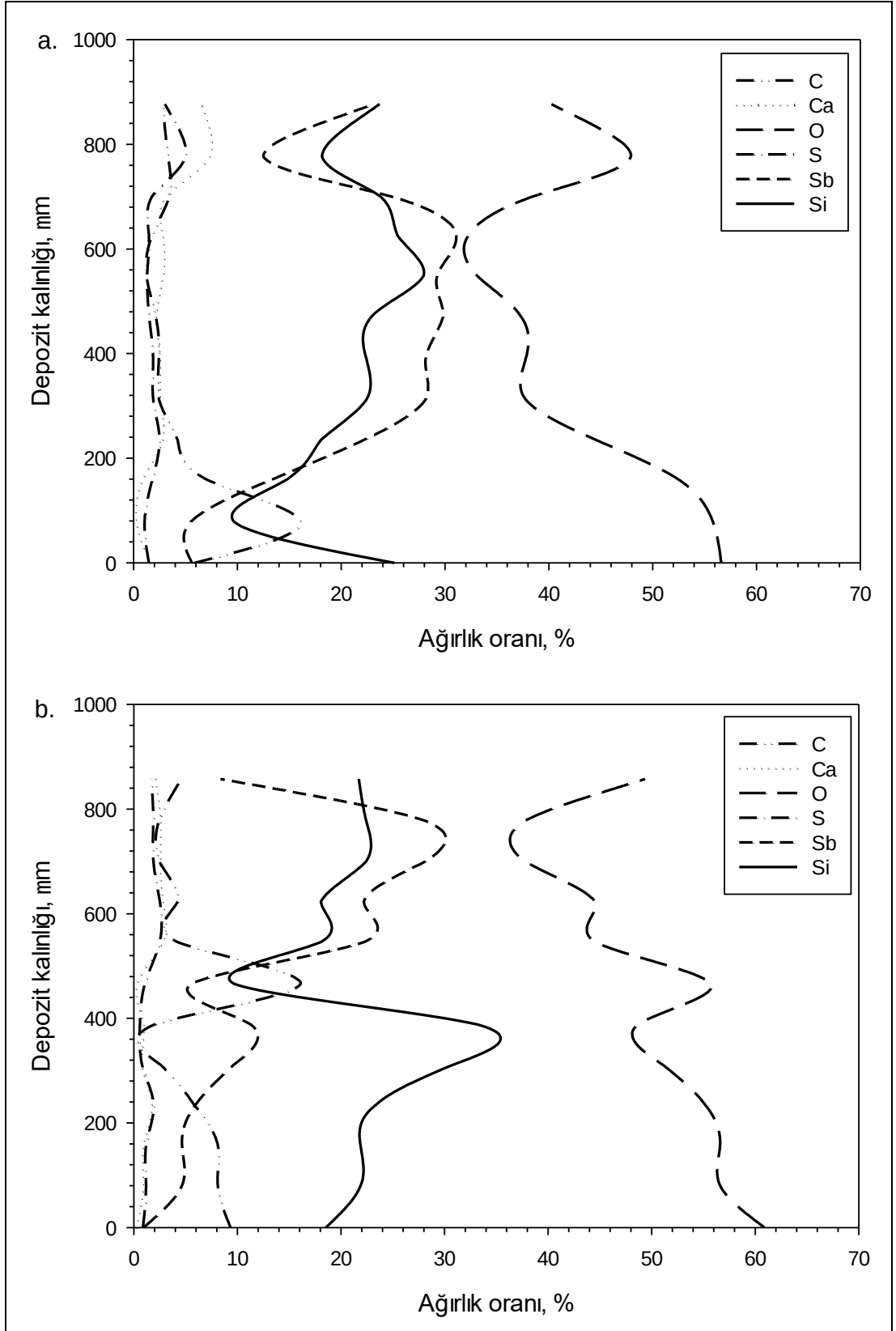
Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin iç kesit alanı boyunca elementel dağılımı Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar, Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin sonuçlarına benzerdir. Özellikle her iki tesisteki gaz motorunun piston başından alınan depozitlerin kesitlerindeki C, Ca, S ve Sb elementlerinin dağılımı birbirine oldukça yakındır. İlâveten Ca, S ve Si elementlerinin kesit boyunca artma ve azalma eğilimleri Odayeri depozitlerinde olduğu gibi değişmektedir.



Şekil 4.21: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin iç kesit alanı boyunca elementel dağılım, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.



Şekil 4.22: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin iç kesit alanı boyunca elementel dağılım, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.



Şekil 4.23: Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin iç kesit alanı boyunca elementel dağılım, a) Piston başı, b) Silindir kapağı.

Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerin iç kesit alanı boyunca elementel dağılımı Şekil 4.23'te gösterilmektedir. Buna göre, kesitte tespit edilen C, Ca, O, S, Sb ve Si elementlerinden S ve Ca dışındaki elementlerin oldukça düzensiz bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir. Ca ve S dağılım trendinin düzenli ve birbirine benzer olduğu ve depozit kalınlığı arttıkça az miktarda arttığı görülmektedir. Piston başına ait depozitteki C dağılımı, kesitin ilk 200 μm 'lik kısmı dışında kalan bölümünde düzenli bir şekilde değişmektedir. Silindir kapağı depozitinde ise özellikle kesitin 200-600 μm 'lik kısmında dalgalanmaların olduğu görülmektedir. Bu durum silindir kapağı depozitindeki Si, Sb ve O elementleri için de geçerlidir. Özellikle kesit boyunca Sb ve Si dağılımının oldukça dalgalı ve düzensiz olduğu ancak dağılım eğrilerine bakıldığında, Ca ve S elementlerinde görüldüğü gibi bu elementlerinde paralel bir şekilde değiştiği görülmektedir.

4.1.3.2. Depozitlerin ICP Spektrometresi Sonuçları

Üç tesiste çalıştırılan gaz motorunun yanma odasının piston başı ve silindir kapağından alınan depozit numunelerinin asit karışımında çözünen kısmındaki elementlerin miktarları ICP-OES ve ICP-MS spektrometreleri kullanılarak tespit edilmiştir. Hem ICP-OES hem de ICP-MS yüksek matrisli numuneler için kullanılabilmesine rağmen, bu numunelerin ICP-MS'de kullanılması için genellikle numunenin seyreltilmesi gereklidir. Ancak, numunedeki elementlerin konsantrasyonlarında büyük farklılıklar varsa, seyreltme işleminden sonra elementlerin miktarlarının ICP-MS ile tahmininde hatalar olabilmektedir. Dolayısıyla, depozitteki miktarının eser seviyede olduğu bilinen Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Pb, Se, Sn, Sr, Ti, V ve Zn elementleri ICP-MS ile tespit edilirken, depozitteki miktarı fazla olan Ca, S, Sb ve Si elementleri ICP-OES ile tespit edilmiştir.

Tablo 4.6'dan görüldüğü üzere, Dilovası–piston başı depozitinin yaklaşık %58,38 ve Dilovası–silindir kapağı depozitinin yaklaşık %54,25'lik kısmını analizi yapılan 27 element oluşturmaktadır. Buna göre Kömürcüoda–piston başı, Kömürcüoda–silindir kapağı, Odayeri–piston başı ve Odayeri–silindir kapağı depozitlerinin toplam element yüzdeleri sırasıyla yaklaşık %46,47, %46,56, %45,01

ve %45,39 olarak hesaplanmıştır. Depozitlerin SEM-EDS analizlerinde belirlendiği gibi depozitlerin yaklaşık olarak ağırlıkça yarısını oksijen oluşturmaktadır.

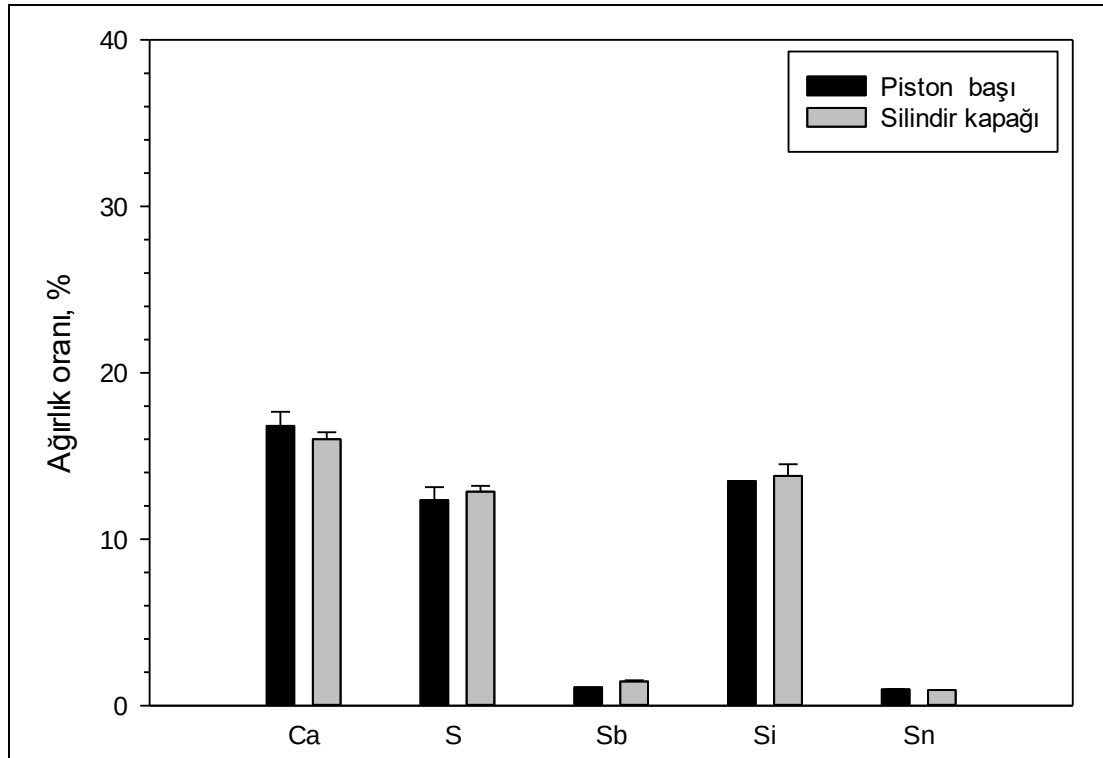
Tablo 4.6: Depo gazından enerji üretim tesislerinden alınan depozit numunelerinin ICP spektrometreleri sonuçları.

Element	Element yüzdesi					
	Odayeri		Kömürcüoda		Dilovası	
	Piston başı	Silindir kapağı	Piston başı	Silindir kapağı	Piston başı	Silindir kapağı
Al	0,027	0,025	0,026	0,032	0,061	0,114
As	0,049	0,066	0,024	0,021	0,703	1,008
Ba	0,001	0,003	0,003	0,002	0,006	0,012
Be	0,000002	0,000001	0,000002	0,000002	0,000002	0,000001
Ca	16,80	16,00	15,90	17,00	2,90	4,50
Cd	0,000004	0,000005	0,000027	0,000030	0,000020	0,000020
Co	0,0001	0,0001	0,0007	0,0005	0,0002	0,0002
Cr	0,005	0,005	0,010	0,011	0,003	0,002
Cu	0,024	0,007	0,028	0,037	0,027	0,011
Fe	0,036	0,076	0,073	0,090	0,034	0,030
K	0,004	0,009	0,011	0,019	0,003	0,005
Li	0,00003	0,00005	0,00002	0,00009	0,00004	0,00010
Mg	0,030	0,021	0,034	0,038	0,016	0,016
Mn	0,002	0,002	0,003	0,003	0,001	0,001
Mo	0,0002	0,0001	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004
Na	0,087	0,134	0,124	0,147	0,059	0,081
Ni	0,009	0,001	0,002	0,003	0,011	0,004
Pb	0,003	0,004	0,002	0,003	0,001	0,001
S	12,35	12,85	12,90	13,10	2,20	3,20
Sb	1,10	1,45	1,70	1,45	15,65	11,60
Se	0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00003	0,00003
Si	13,50	13,80	14,60	13,60	35,30	32,50
Sn	0,978	0,928	1,019	0,974	1,384	1,151
Sr	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002	0,001
Ti	0,002	0,001	0,002	0,003	0,002	0,002
V	0,0004	0,0001	0,0003	0,0002	0,0003	0,0001
Zn	0,002	0,003	0,003	0,007	0,014	0,008

Odayeri ve Kömürcüoda depozit numunelerinde ağırlıkça oranı yaklaşık olarak %1'den büyük olan elementler Si, S, Ca, Sb ve Sn iken, Dilovası depozit numunelerinde bu elementlere ilave olarak As bulunmaktadır. Depozitteki miktarı %1-%0,001 aralığında olan elementler ise Dilovası depozitleri için Al, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Ti ve Zn iken Kömürcüoda ve Odayeri depozitleri için Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti ve Zn elementleridir. Diğer elementlerin depozit kütlesi içerisindeki miktarları ise %0,001'den düşüktür. Buna göre miktarı

%1'den büyük olanlar esas elementler, miktarı %1-%0,001 aralığında olanlar birincil eser elementler ve miktarı %0,001'den küçük olanlar ikincil eser elementler şeklinde sınıflandırılarak grafiksel olarak gösterilmektedir.

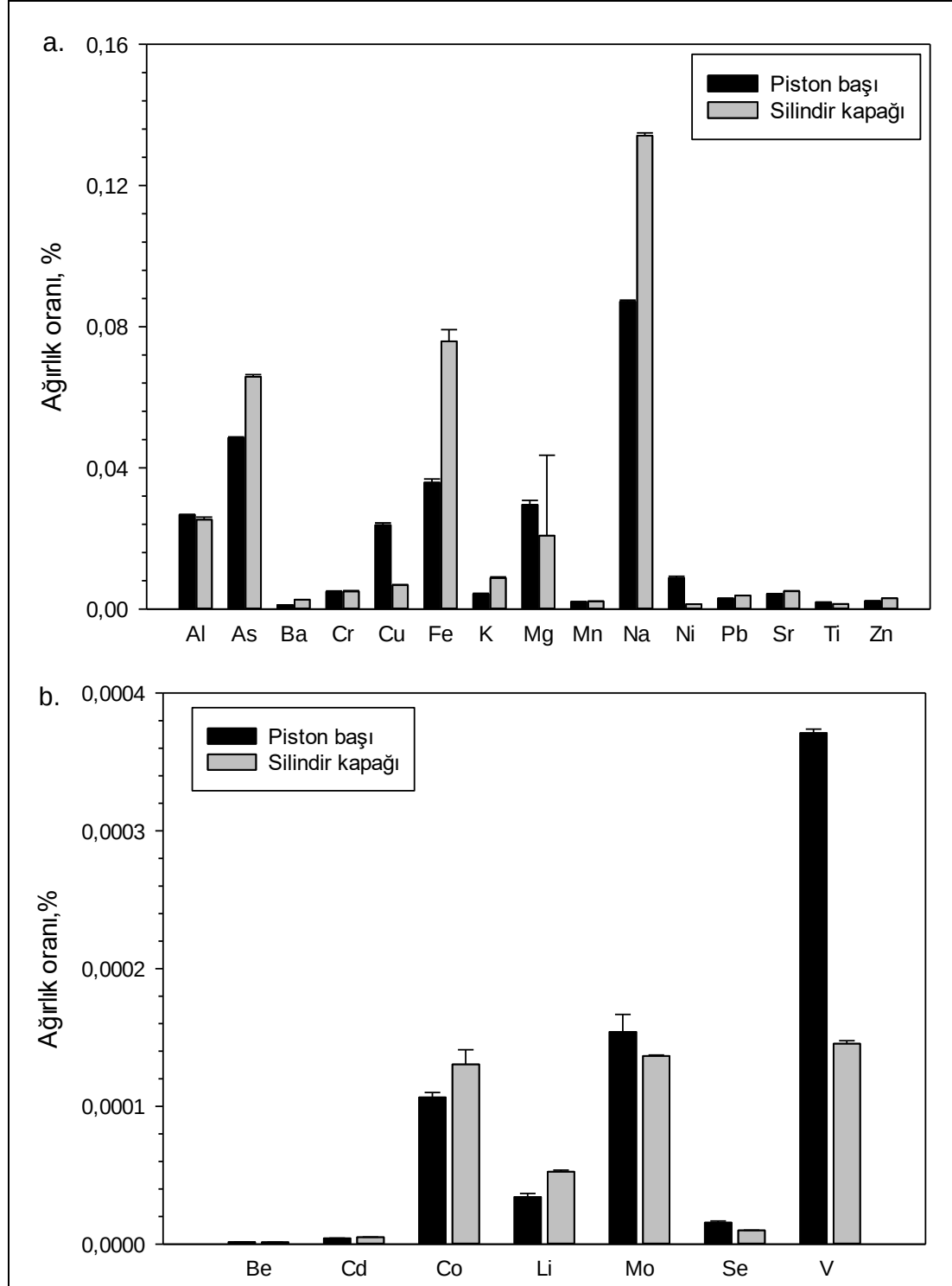
Odayeri Enerji Üretim Tesis'i gaz motorunun yanma odasının piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin ICP-OES ve ICP-MS sonuçlarına göre belirlenen esas ve eser elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 4.24 ve 4.25'te verilmektedir. Şekil 4.24'ten görüldüğü üzere, yanma odasının piston başı ve silindir kapağında oluşan depozitlerdeki esas elementler homojen bir dağılım göstermektedir. Piston başından alınan depozit, ortalama %13,5 Si, %16,8 Ca, %12,4 S, %1,30 Sb ve %0,98 Sn içermektedir. Silindir kapağından alınan depozit, ortalama %13,8 Si, %16,0 Ca, %12,9 S, %1,45 Sb ve %0,93 Sn içermektedir.



Şekil 4.24: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen esas elementlerin ağırlık oranları.

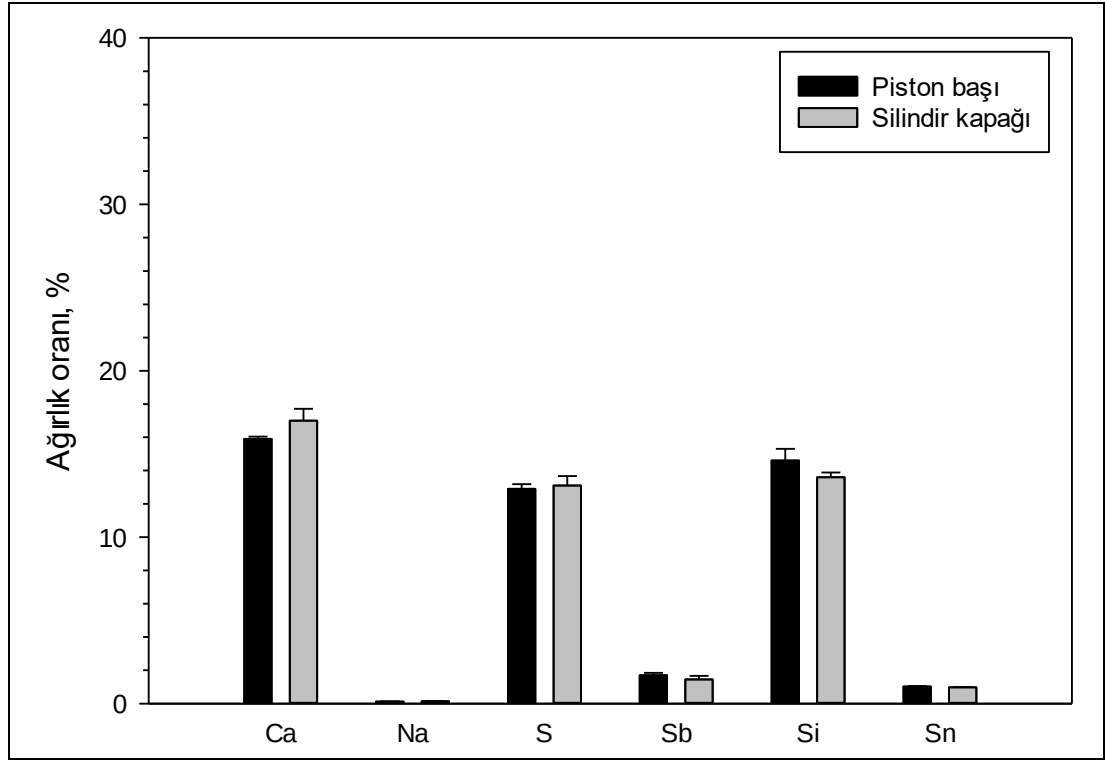
Odayeri Enerji Üretim Tesis'i gaz motorunun yanma odasının piston başı ve silindir kapağı depozitlerinde eser elementlerin ağırlık oranları Şekil 4.25'te verilmektedir. Buna göre depozitteki birincil eser elementler Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti ve Zn iken; ikincil eser elementler Be, Cd, Co, Li, Mo, Se ve V elementleridir. As, Fe, K, Na ve Co'nun miktarları silindir kapağındaki

depozitte daha yüksekken, Cu, Mg, Ni, Mo ve V'nin miktarı piston başındaki depozitte daha yüksektir. Diğer eser elementlerin miktarlarının ise piston başı ve silindir kapağından alınan her iki depozitte de yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir.



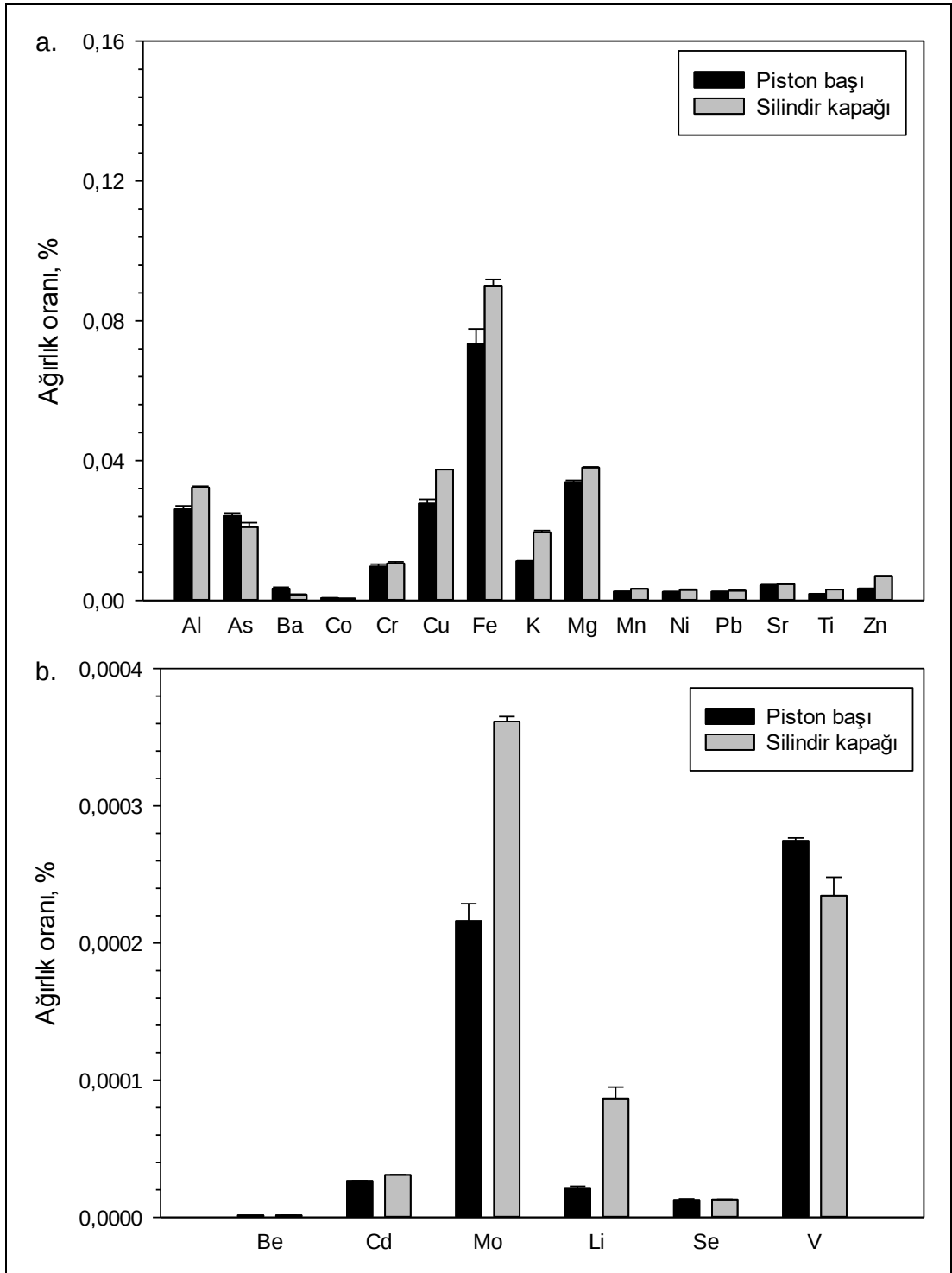
Şekil 4.25: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen eser elementlerin ağırlıkça oranları, a) Birincil grup, b) İkincil grup.

Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisleri gaz motorunun yanma odasının piston başı ve silindir kapağı depozitlerindeki esas elementlerin sonuçları Şekil 4.26’da verilmektedir. Piston başından alınan depozit, ortalama %14,6 Si, %15,9 Ca, %12,9 S, %1,7 Sb ve %1,0 Sn içermekte olup silindir kapağından alınan depozit, ortalama %13,6 Si, %17,0 Ca, %13,1 S, %1,4 Sb ve %1,0 Sn içermektedir.



Şekil 4.26: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen esas elementlerin ağırlıkça oranları.

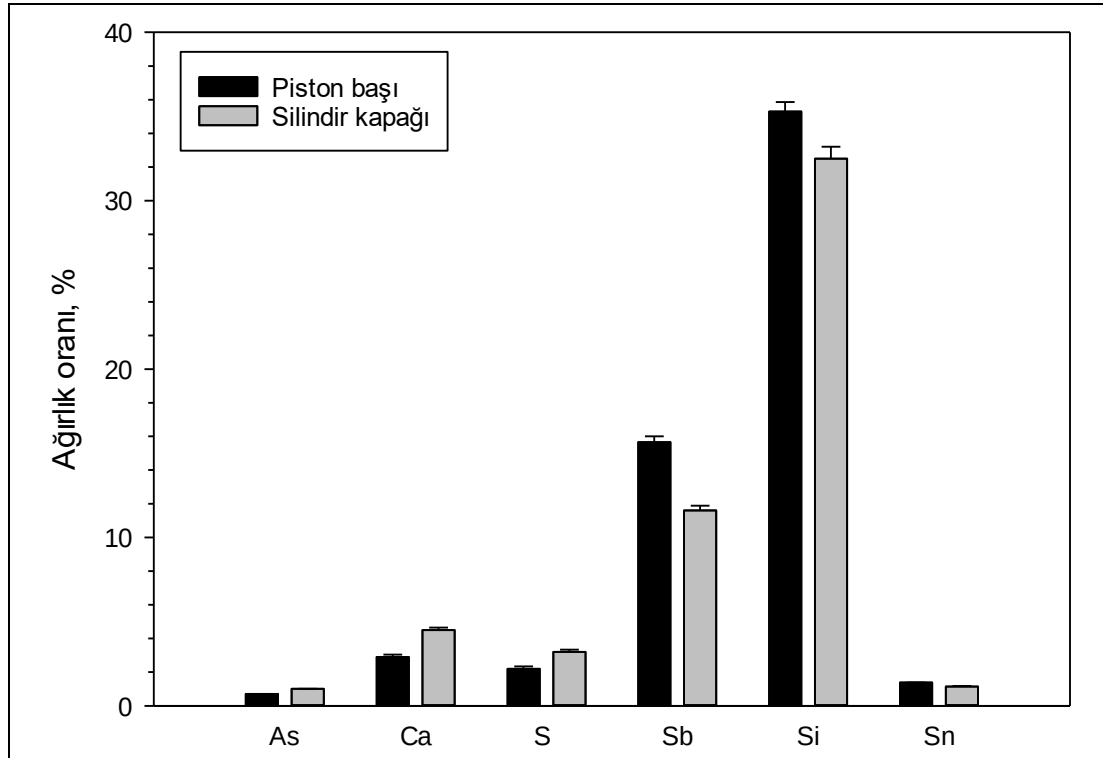
Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisleri gaz motorunun yanma odasının piston başı ve silindir kapağı depozitlerinde eser elementlerinin ağırlık oranları Şekil 4.27’de verilmektedir. Buna göre depozitteki birincil eser elementler Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti ve Zn elementleriyken; ikincil eser elementler Be, Cd, Mo, Li, Se ve V elementleridir. Al, Cu, Fe, K, Mg, Zn, Mo ve Li’nin miktarları silindir kapağındaki depozitte daha yüksekken; As, Ba, ve V’nin miktarı piston başındaki depozitte daha yüksektir. Diğer eser elementlerin miktarlarının ise piston başı ve silindir kapağından alınan her iki depozitte de yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.27: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen eser elementlerin ağırlıkça oranları, a) Birincil grup, b) İkincil grup.

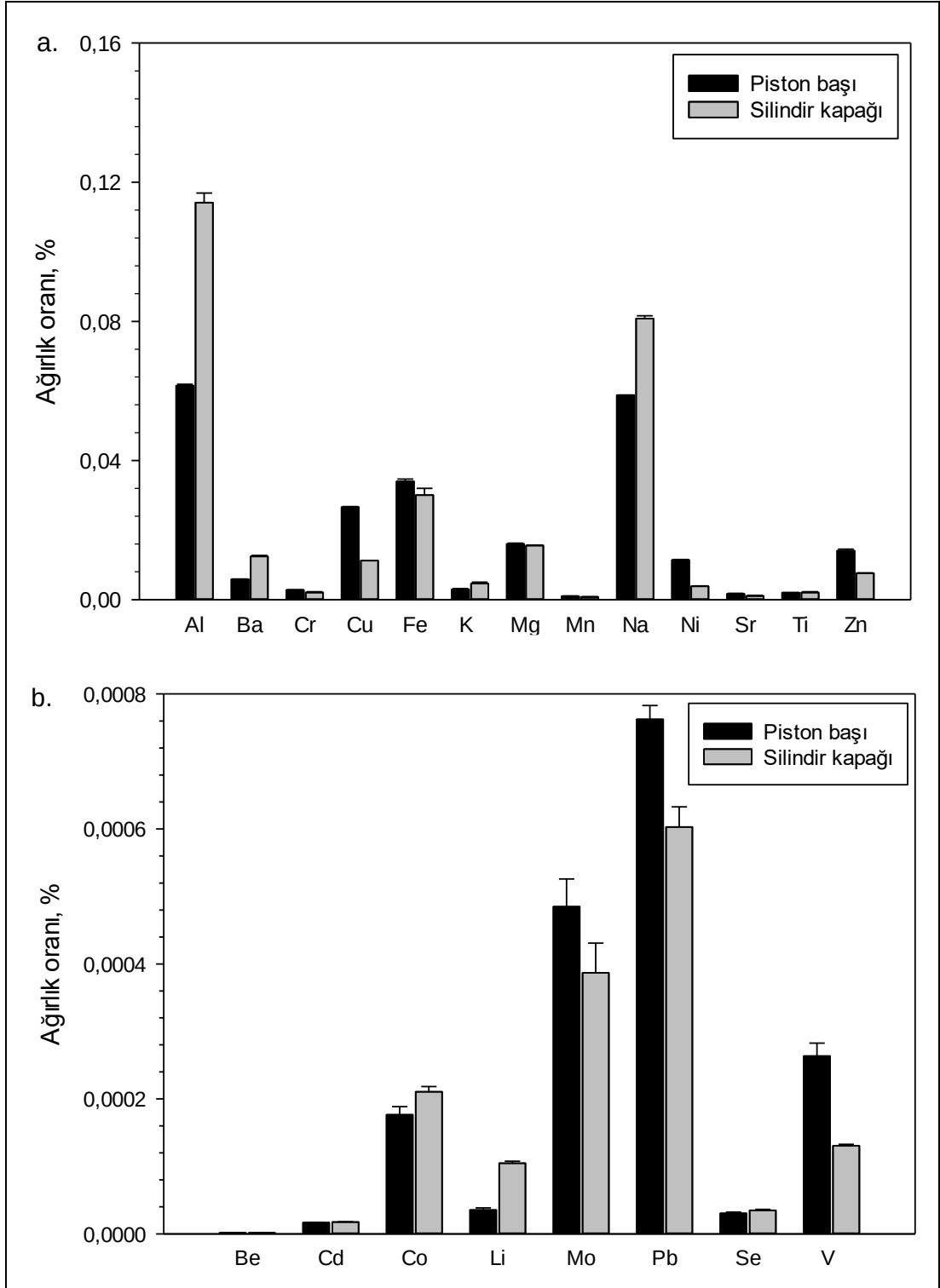
Dilovası Enerji Üretim Tesisi gaz motorunun yanma odasının piston başı ve silindir kapağı depozitlerde ICP spektrometreleri kullanılarak tespit edilen esas ve eser elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 4.28 ve 4.29’da verilmektedir. Şekil 4.28’den

görüldüğü üzere, piston başından alınan depozit %35,3 Si, %2,9 Ca, %2,2 S, %15,7 Sb, %1,4 Sn ve %0,7 As içerirken, silindir kapağından alınan depozit %32,5 Si, %4,5 Ca, %3,2 S, %11,6 Sb, %1,1 Sn ve %1,0 As içermektedir. Bu sonuçlara göre piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin sırasıyla ağırlıkça %58,2 ve %53,9'luk kısımlarını esas elementler oluşturmaktadır. Analiz edilen elementlerin depozitteki toplam miktarının sırasıyla %58,4 ve %54,3 olduğu göz önünde bulundurulduğunda depozitin neredeyse tamamının esas elementlerden oluştuğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.28: Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen esas elementlerin ağırlıkça oranları.

Dilovası depozitlerindeki eser elementlerin ağırlık oranları 4.29'da verilmektedir. Buna göre depozitteki birincil eser elementler Al, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Ti ve Zn elementleriyken; ikincil eser elementler Be, Cd, Co, Li, Mo, Pb, Se ve V elementleridir. Al, Ba, Na, Co ve Li'nin miktarları silindir kapağındaki depozitte daha yüksekken, Cu, Fe, Ni, Zn, Mo, Pb ve V'nin miktarı piston başındaki depozitte daha yüksektir. Diğer eser elementlerin miktarlarının ise piston başı ve silindir kapağından alınan her iki depozitte de yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29: Dilovası Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde ICP-OES ve ICP-MS yöntemleriyle tespit edilen eser elementlerin ağırlıkça oranları, a) Birincil grup, b) İkincil grup.

4.1.3.3. Depozitlerin XRF sonuçları

Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası Enerji Üretim Tesislerinden alınan depozitlerin EDXRF sonuçları Tablo 4.7’de verilmektedir. Depozitlerde SiO_2 , SO_3 , CaO , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , NiO , CuO , ZnO , As_2O_3 ve Sb_2O_3 bulunmaktadır. Buna göre, Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerinin yaklaşık %99’unu SiO_2 , SO_3 ve CaO oluştururken, Dilovası depozitlerinin SiO_2 , SO_3 , CaO , As_2O_3 ve Sb_2O_3 ’ten oluştuğu görülmektedir. Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerinde Sb_2O_3 ’nin tespit edilebilir limitin altında olduğu görülmektedir. Odayeri ve Kömürcüoda depozitleriyle kıyaslandığında Dilovası depozitlerinde SO_3 ve CaO oranları azalırken As_2O_3 ve Sb_2O_3 oranı önemli ölçüde artmaktadır.

Tablo 4.7: Depozitlerin EDXRF sonuçları (%).

Bileşik	Odayeri		Kömürcüoda		Dilovası	
	Piston başı	Silindir kapağı	Piston başı	Silindir kapağı	Piston başı	Silindir kapağı
SiO_2	34,13	16,73	20,52	29,88	35,03	34,40
SO_3	32,42	29,33	30,85	36,67	4,200	8,043
CaO	32,87	52,67	47,38	32,50	8,260	15,30
Cr_2O_3	0,043	0,088	0,097	0,056	T.E.	0,082
MnO	0,029	0,050	0,039	0,032	T.E.	T.E.
Fe_2O_3	0,177	0,323	0,712	0,549	0,253	0,370
NiO	0,035	0,050	0,055	0,024	0,084	0,110
CuO	0,075	0,157	0,217	0,110	0,223	0,273
ZnO	0,028	0,074	0,085	0,054	0,127	0,273
As_2O_3	0,132	0,397	0,130	0,053	6,027	4,397
Sb_2O_3	T.E.L.A	T.E.L.A	T.E.L.A	T.E.L.A	45,57	36,63

T.E.L.A.: Tespit edilebilir limitin altında.

T.E.: Tespit edilmedi.

EDXRF ile Na-U aralığındaki elementlerin tespit edilebilir olmasından dolayı, bu aralıkta olmayan oksijenin elementel olarak miktarı tespit edilememektedir. Depozitteki elementlerin oksit formunda oldukları göz önünde bulundurulduğunda depozitin yaklaşık olarak yarısının oksijenden oluştuğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda EDXRF ile depozitteki oksijenin belirlenememesinden dolayı O-U element aralığında analiz yapabilen WDXRF kullanılarak Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerinin elementel bileşimi belirlenmiştir. Dilovası depozit numunelerinin miktarı WDXRF için yetersiz olduğu için analizler yapılamamıştır.

Kömürcüoda ve Odayeri Enerji Üretim Tesislerinden alınan depozitlerin WDXRF sonuçları Tablo 4.6’da verilmektedir. Depozitlerde Al, As, Bi, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn Na, Ni, O, P, S, Sb, Si, Sn, Sr, Ti ve Zn olmak üzere toplam 23 element bulunmaktadır. Bu elementlerden depozitteki miktarı ağırlıkça %1’den fazla olan elementler (Ca, O, S, Sb, Si, Sn) esas element olarak, miktarı ağırlıkça %1’den az olan elementler ise (Al, As, Bi, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sr, Ti, Zn) eser element olarak sınıflandırılmaktadır. Depozitlerde tespit edilen elementlerin ağırlık oranlarının toplamının %100 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8: Kömürcüoda ve Odayeri Enerji Üretim Tesislerinden alınan depozit numunelerinin XRF sonuçları (%).

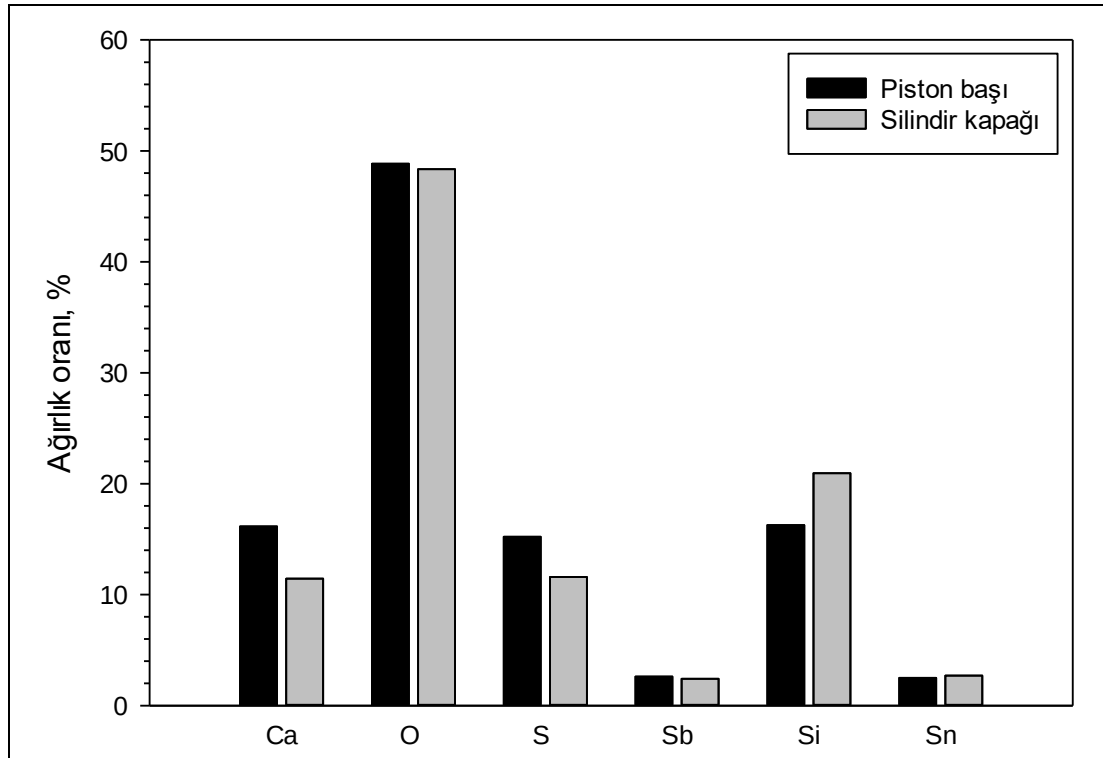
Element	Element yüzdesi			
	Odayeri		Kömürcüoda	
	Piston başı	Silindir kapağı	Piston başı	Silindir kapağı
Al	0,180	0,370	0,169	0,395
As	T.E.	T.E.	0,043	0,045
Bi	T.E.	T.E.	0,024	0,024
Ca	16,15	11,44	17,14	15,13
Cl	0,010	0,015	T.E.	T.E.
Co	T.E.	0,010	T.E.	T.E.
Cr	0,020	0,020	0,016	0,013
Cu	0,160	0,265	0,034	0,029
Fe	0,110	1,265	0,127	0,233
K	0,030	0,055	0,022	0,056
Mg	0,090	0,105	0,098	0,130
Mn	T.E.	0,015	T.E.	T.E.
Na	0,110	0,180	0,087	0,126
Ni	T.E.	0,015	0,010	0,008
P	0,160	0,180	0,065	0,096
O	48,85	48,36	49,87	50,98
S	15,22	11,60	15,41	13,41
Sb	2,610	2,420	1,452	1,335
Si	16,27	20,94	14,69	16,90
Sn	T.E.	2,700	0,707	1,051
Sr	T.E.	T.E.	0,010	0,009
Ti	T.E.	0,010	T.E.	T.E.
Zn	0,030	0,045	0,030	0,031
Toplam	100,0	100,0	100,0	100,0

T.E.: Tespit edilmedi.

Kömürcüoda–piston başı, Kömürcüoda–silindir kapağı, Odayeri–piston başı ve Odayeri–silindir kapağı depozitleri sırasıyla %49,9, %50,9, %48,9 ve %48,4 oranında O içermektedir. Depozitteki elementlerin oksit formunda oldukları göz önünde

bulundurulduğunda depozitin yaklaşık olarak yarısının oksijenden oluştuğu görüşü ölçülen bu oranlarla uyushmaktadır. Oksijenden sonra depozitlerde en fazla oranda Si (%14-21), Ca (%11-18), S (%11-16), Sb (%1-3) ve Sn (%0,5-3) elementleri bulunmaktadır.

Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin XRF sonuçları Şekil 4.30 ve 4.31’de grafiksel olarak verilmektedir. Bu sonuçlara göre Odayeri depozitlerinde Al, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, O, P, S, Sb, Si, Sn, Ti ve Zn olmak üzere 20 element bulunmaktadır. Bu elementlerden depozitteki miktarı ağırlıkça %1’den fazla olan elementler (Ca, O, S, Sb, Si, Sn) Şekil 4.30’da gösterilirken miktarı ağırlıkça %1’den az olan elementler (Al, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti ve Zn) Şekil 4.31’de gösterilmektedir.

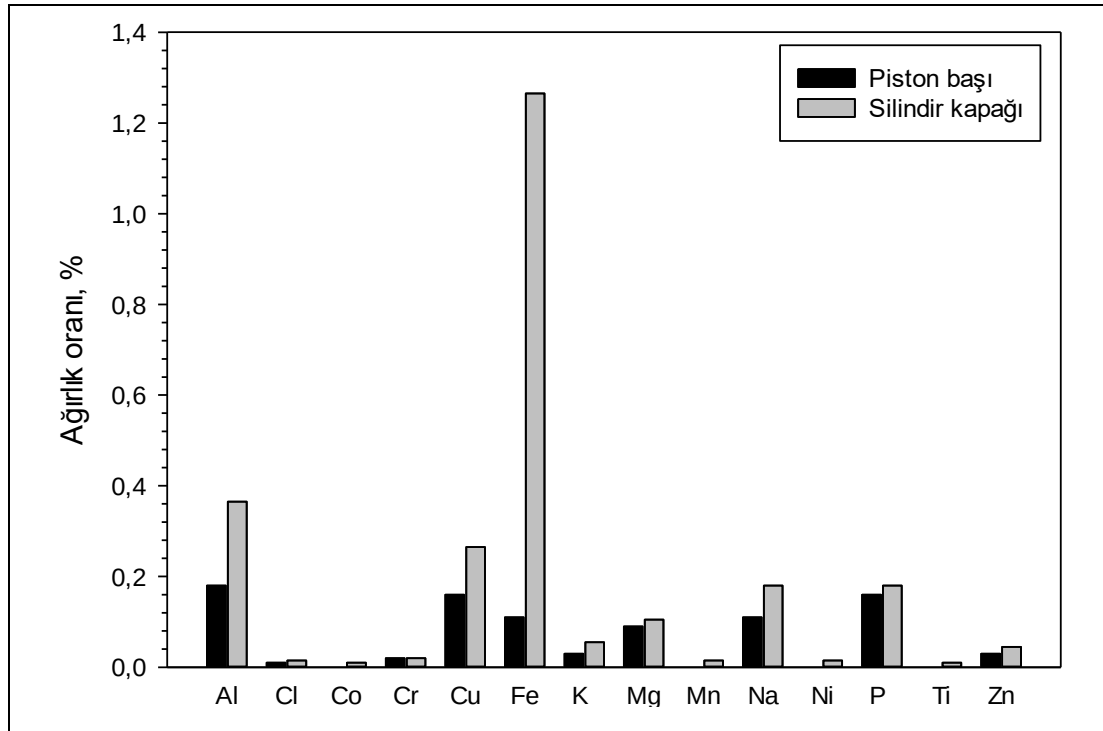


Şekil 4.30: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen esas elementlerin dağılımı.

Şekil 4.30’den görüldüğü üzere, piston başı ve silindir kapağından alınan depozitlerin sırasıyla %48,9 ve %48,4’ü oksijenden oluşmaktadır. Piston başından alınan depozitlerde tespit edilen esas elementlerin ağırlıkça miktarları $Si \geq Ca > S > Sb$ şeklinde sıralanırken, silindir kapağından alınan depozitlerde $Si > S \geq Ca > Sn > Sb$ şeklinde sıralanmaktadır. Depozitlerdeki Ca, Si ve S miktarları %11-%21 aralığında

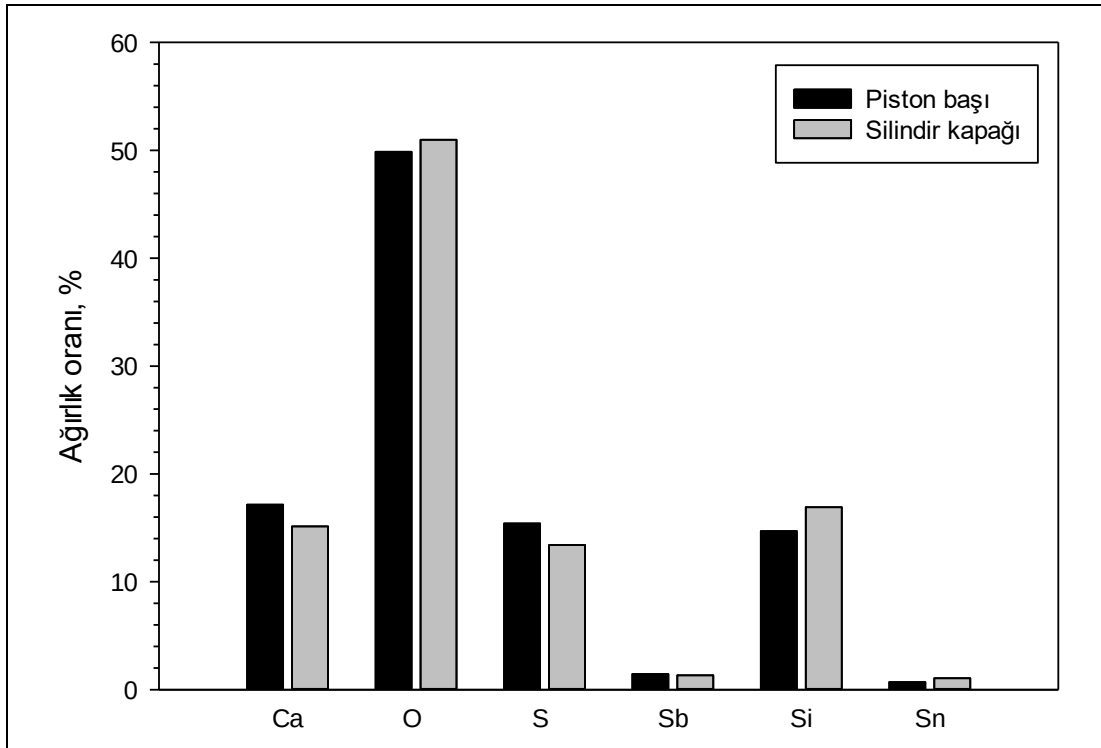
değişirken, Sb ve Sn miktarları %0-%2,7 aralığında değişmektedir. Piston başından alınan depozitteki Ca, S ve Si miktarları neredeyse eşit bir şekilde dağılım göstermektedir. Silindir kapağı depozitlerinde ise, Ca ve S miktarlarının yaklaşık olarak aynı olduğu ve Si miktarının Ca ve S'nin iki katına eşit olduğu görülmektedir. Piston başı ve silindir kapağı depozitlerindeki Ca, Si, S, Sb, Sn elementlerinin toplam miktarı sırasıyla %50,3 ve %49,1'dir. Bu elementlerin toplam miktarlarına oksijen yüzdesi de eklendiğine piston başında oluşan depozitlerin %99,1'ini ve silindir kapağında oluşan depozitlerin %97,5'ini Ca, Si, S, Sb ve Sn oksitlerinin oluşturduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Piston başı ve silindir kapağı depozitlerindeki eser elementlerin (Al, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti ve Zn) miktarı sırasıyla %0,93 ve %2,55'e eşittir. Bu elementler arasında Al, Cu, Fe, Mg, Na ve P'nin depozitlerdeki miktarlarının yaklaşık olarak %0,1'den fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca, silindir kapağı depozitindeki bu 5 elementin ağırlık oranı daha yüksek değerlere sahiptir. Cl, Co, Cr, K, Mn, Ni, Ti ve Zn elementlerinin depozitler içerisindeki miktarları ise oldukça düşük olmakla birlikte Co, Mn, Ni ve Ti elementleri sadece silindir kapağından alınan depozitte bulunmaktadır.

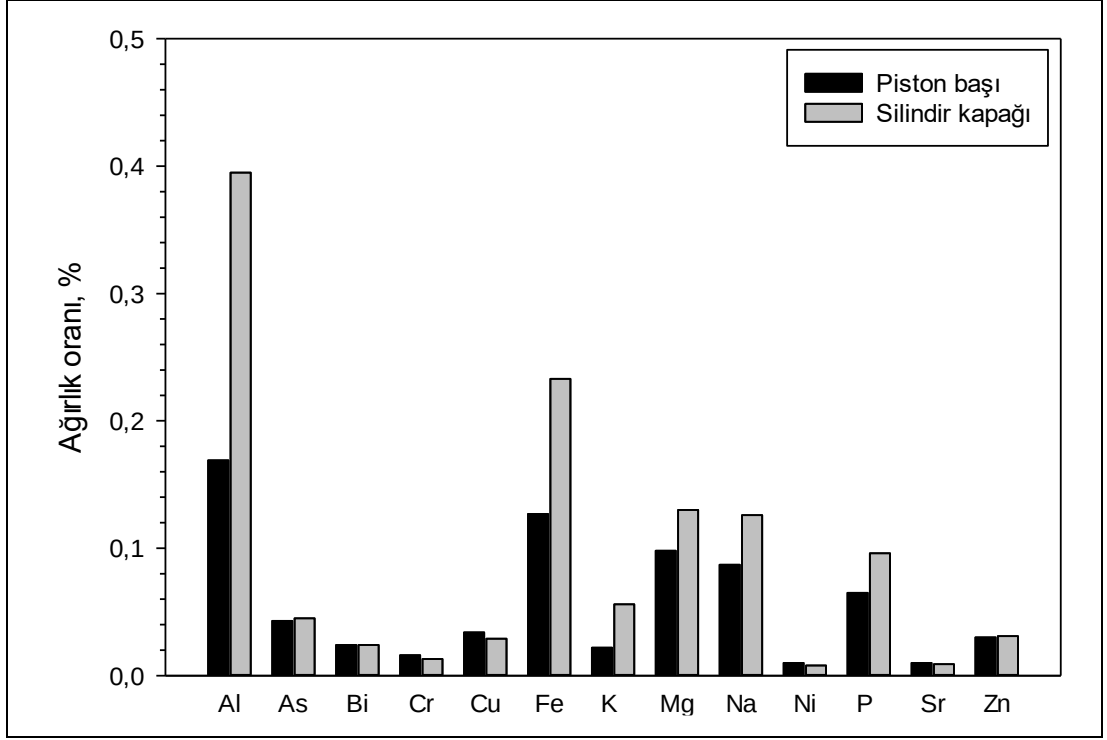


Şekil 4.31: Odayeri Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen eser elementlerin dağılımı.

Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin XRF sonuçları Şekil 4.32 ve 4.33'te verilmektedir. Kömürcüoda depozitlerinde Al, As, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, O, P, S, Sb, Si, Sn, Sr ve Zn olmak üzere 19 element vardır. Piston başına ait depozitlerdeki esas elementlerin ağırlıkça miktarları $Ca > Si > S > Sb > Sn$ şeklinde sıralanırken, silindir kapağından alınan depozitlerde $Si > Ca > S > Sb > Sn$ şeklinde sıralanmaktadır. Depozitlerdeki Ca, Si ve S miktarları %13-%17 aralığındayken, Sb ve Sn miktarları %0,7-%1,5 aralığındadır. Piston başı ve silindir kapağı depozitlerindeki Ca, Si, S, Sb, Sn elementlerinin toplam miktarı sırasıyla %49,4 ve %47,8'dir. Bu miktarlara oksijen yüzdesi de eklendiğinde, piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin sırasıyla %99,3 ve %98,8'ini Ca, Si, S, Sb ve Sn oksitlerinin oluşturduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin sırasıyla %0,73 ve %1,19'luk kısmını Al, As, Bi, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Sr ve Zn elementleri oluşturmaktadır. Bu elementlerden Al, Fe, Mg, Na ve P'nin depozitlerdeki miktarlarının yaklaşık olarak %0,10'dan fazla olduğu görülmekte olup bu beş elementin ağırlıkça oranları silindir kapağında daha yüksek değerlere sahiptir. As, Bi, Cr, Cu, K, Ni, Sr ve Zn elementlerinin depozit numuneleri içerisindeki miktarları ise oldukça düşüktür.



Şekil 4.32: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen esas elementlerin dağılımı.



Şekil 4.33: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinden alınan depozitlerde XRF ile tespit edilen eser elementlerin dağılımı.

4.1.3.4 Depozitlerin Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

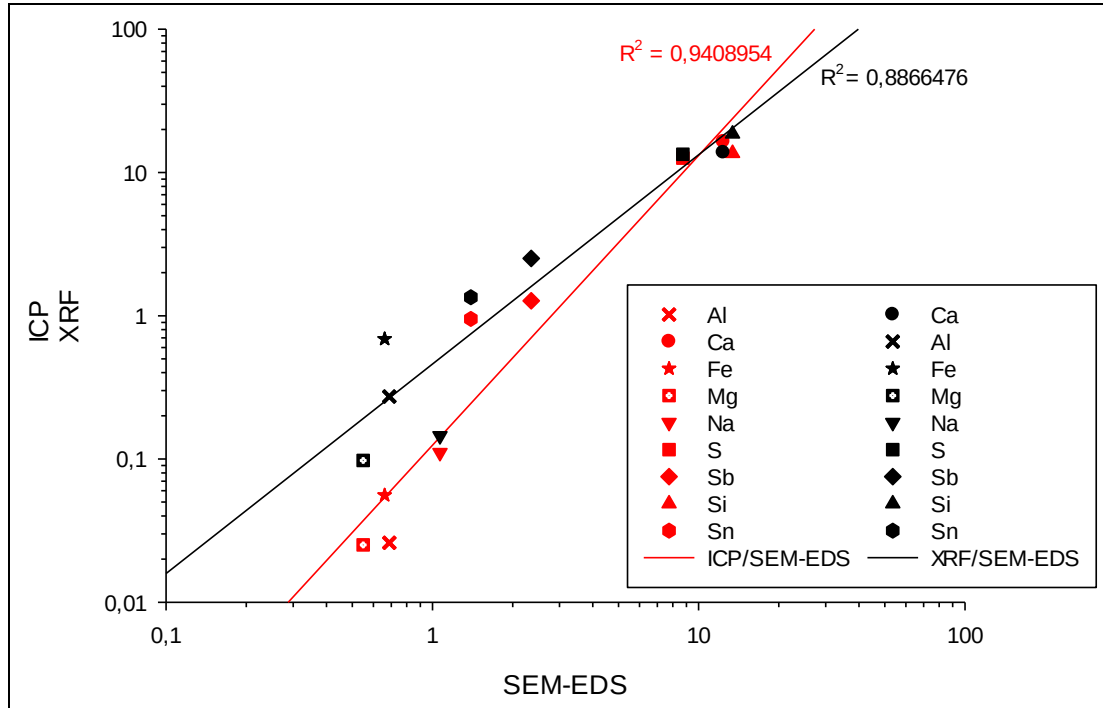
Üç tesiste çalıştırılan gaz motorlarının piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin bünyesindeki elementler EDS, ICP-OES, ICP-MS ve XRF olmak üzere birden fazla analiz yöntemi kullanılarak tespit edilmiş ve ağırlıkça miktarına bağlı olarak esas ve/veya eser element şeklinde kategorize edilmiştir. Bu analiz yöntemlerinin sonuçlarının değerlendirilmesi amacıyla, piston başı ve silindir kapağı depozitlerinin analiz sonuçlarının ortalaması alınarak bu değerler yanma odası depoziti şeklinde ifade edilmiştir (Tablo B1.4, Tablo B1.6, Tablo B1.7).

Yanma odası depozitlerinde, C ve N tayininin sadece EDS analiziyle; Bi ve P tayininin sadece XRF analiziyle belirlendiği görülmektedir. Depozitin yaklaşık olarak ağırlıkça yarısını oluşturan oksijenin tayini EDS ve XRF yöntemleriyle belirlenmiş olup elde edilen veriler birbiriyle uyumludur. Diğer esas elementler (Ca, S, Sb, Si, Sn) kullanılan üç elementel analiz yöntemiyle de belirlenmiştir. Eser elementlerin tüm analiz verilerine bakıldığında Al, Fe, Mg ve Na elementlerinin üç analiz yöntemiyle tayin edildiği ancak As, Cl, Cr, Cu, K ve P elementlerin bir veya iki yöntemle tayin edildiği görülmektedir. Genel olarak, bu elementlerin ağırlık oranlarında bir miktar

farklılık olduğu görülmektedir. Ca, S ve Si elementlerinin EDS verilerinin ICP ve XRF verilerinden az olduğu ancak Sb ve Sn elementlerine bakıldığında EDS ve XRF verilerinin ICP verilerine göre daha uyumlu olduğu görülmektedir. Elementlerin ağırlık oranı verilerine göre, EDS verileri en yüksek değerlere sahipken ICP verileri en düşük değerlere sahiptir.

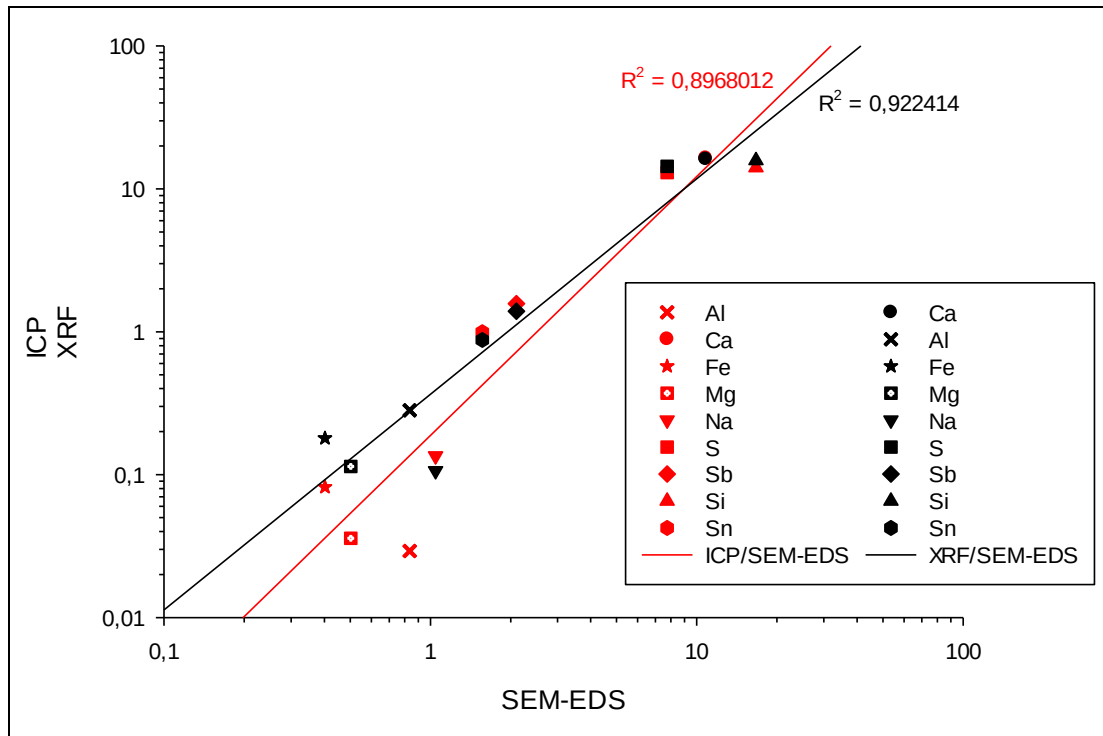
Toplu elementel analiz sonuçları göre, depozitlerde üç yöntemle de tespit edilebilen elementlerin (Al, Ca, Fe, Mg, Na, S, Sb, Si ve Sn) sonuçları grafiksel olarak verilmiştir. Buna göre, SEM-EDS verileri temel alınarak x-eksenine konumlandırılırken, ICP ve XRF verileri y-eksenine yerleştirilmiş ve elementlerin dağılım grafiği elde edilmiştir. Dahası, doğrusal regresyon yapılarak SEM-EDS/ICP ve SEM-EDS/XRF dağılımları için hesaplanan R^2 değerleri doğrultusunda analiz tekniklerinin birbiri ile uyumluluk derecelerine bakılmıştır.

Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerinin toplu elementel analiz sonuçları Şekil 4.34'te gösterilmektedir. Burada, SEM-EDS/ICP ve SEM-EDS/XRF için R^2 değerleri sırasıyla 0,941 ve 0,887'dir. Dolayısıyla, Odayeri enerji üretim tesisinden alınan depozitin SEM-EDS/ICP verilerinin çakışma oranı daha yüksektir. Bu sonuç, SEM-EDS verileri temel alındığında bu analizin ICP analizi ile daha yüksek oranda uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.34: Odayeri depozitlerinde tespit edilen elementlerin üç elementel yöntem kullanılarak belirlenen yüzde miktarları.

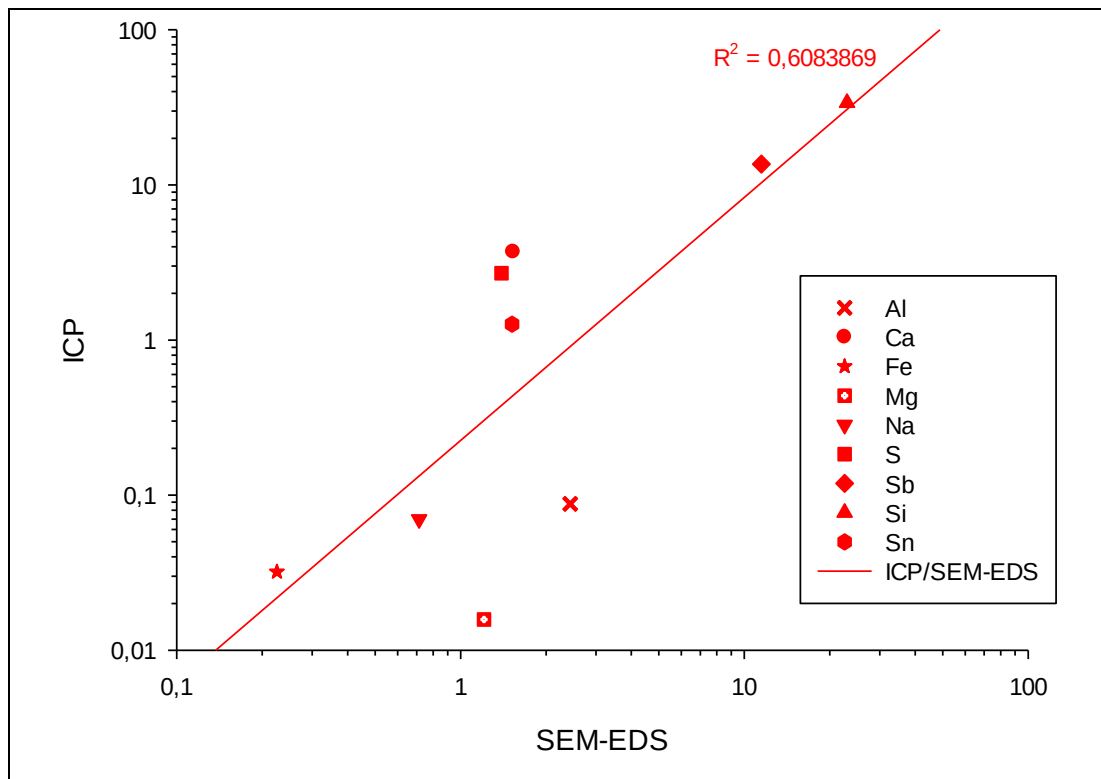
Kömürcüoda yanma odası depozitinin tüm elementel analiz verileri grafiksel olarak Şekil 4.35'te gösterilmektedir. Kömürcüoda depozitindeki Ca, S, Si, Sb, Sn gibi esas elementlerin ICP ve XRF verilerinin SEM-EDS verileriyle daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Al, Fe, Mg ve Na gibi eser elementlerin ICP ve XRF sonuçları SEM-EDS sonuçlarından bir miktar farklıdır. SEM-EDS/ICP ve SEM-EDS/XRF dağılımlarının R^2 değerlerine bakıldığında SEM-EDS ve XRF analizlerinden elde edilen veriler daha yüksek oranda çakışmaktadır.



Şekil 4.35: Kömürcüoda depozitlerinde tespit edilen elementlerin üç elementel yöntem kullanılarak belirlenen yüzde miktarları.

Dilovası yanma odası depozitinin tüm elementel analiz verileri grafiksel olarak Şekil 4.36'da gösterilmektedir. Esas element kategorisinde ICP ile elde edilen verilerin yüksek olduğu ancak eser element kategorisinde EDS ile elde edilen verilerin yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre, SEM-EDS ve ICP analizlerinin uyumluluk oranı, Kömürcüoda ve Odayeri depozitleriyle kıyaslandığında oldukça düşüktür. Dolayısıyla, burada önemli olan SEM-EDS ve ICP yöntemlerinin birbiriyle çakışma oranının neden düşük olduğu değil neden Dilovası depozitinde düşük olduğudur. Dilovası endüstriyel faaliyetlerin yüksek olduğu bir bölge olduğu için, katı atık depolama sahasına depolanan atıkların içeriği de buna göre şekillenmektedir.

Dolayısıyla, bu tesiste oluşan depo gazının farklı özelliklere sahip olması nedeniyle tesiste oluşan depozitinde farklı olması bu sonucun doğmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Si ve Sb gibi depozitte fazla miktarda bulunan elementler ile Fe ve Na gibi depozitte en az miktarda bulunan elementler dışındaki Mg, Al, Sn, S ve Ca'nın elementel analiz sonuçlarının birbiriyle uyumluluğu oldukça düşüktür. Bununla birlikte Na, Mg ve Al elementlerinin SEM-EDS sonuçları ICP-MS sonuçlarından oldukça yüksektir. 2020 yılında Stanuch ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, yanma odası depozitlerinde SEM-EDS ile belirlenen Al miktarı yüksek değerlerde belirlenmiştir.



Şekil 4.36: Dilovası depozitlerinde tespit edilen elementlerin üç elementel yöntem kullanılarak belirlenen yüzde miktarları.

Depozitteki miktarları ağırlıkça %1'den büyük olduğu için Sb, Ca, Sn, N ve C elementlerinin depozit oluşumuna önemli katkısı olduğu kabul edilmelidir. Araştırma çalışmaları, depozitte belirlenen ana elementlerin kaynaklarının siloksanlardan Si ve sülfürlü organik bileşiklerden S olduğunu göstermektedir [Dincer et al., 2006]; [Sevimoğlu and Tansel, 2013b]. Ancak depozitte tespit edilen kalsiyumun kaynağı olabilecek bileşikler, depo gazı analizi çalışmalarında belirtilmemiştir. Depozitin yaklaşık ağırlıkça %45-50 oranında oksijenden oluştuğuna dikkat edilmelidir.

Dolayısıyla depo gazından ne kadar fazla kimyasal bileşik uzaklaştırılırsa o kadar az depozit oluşacaktır.

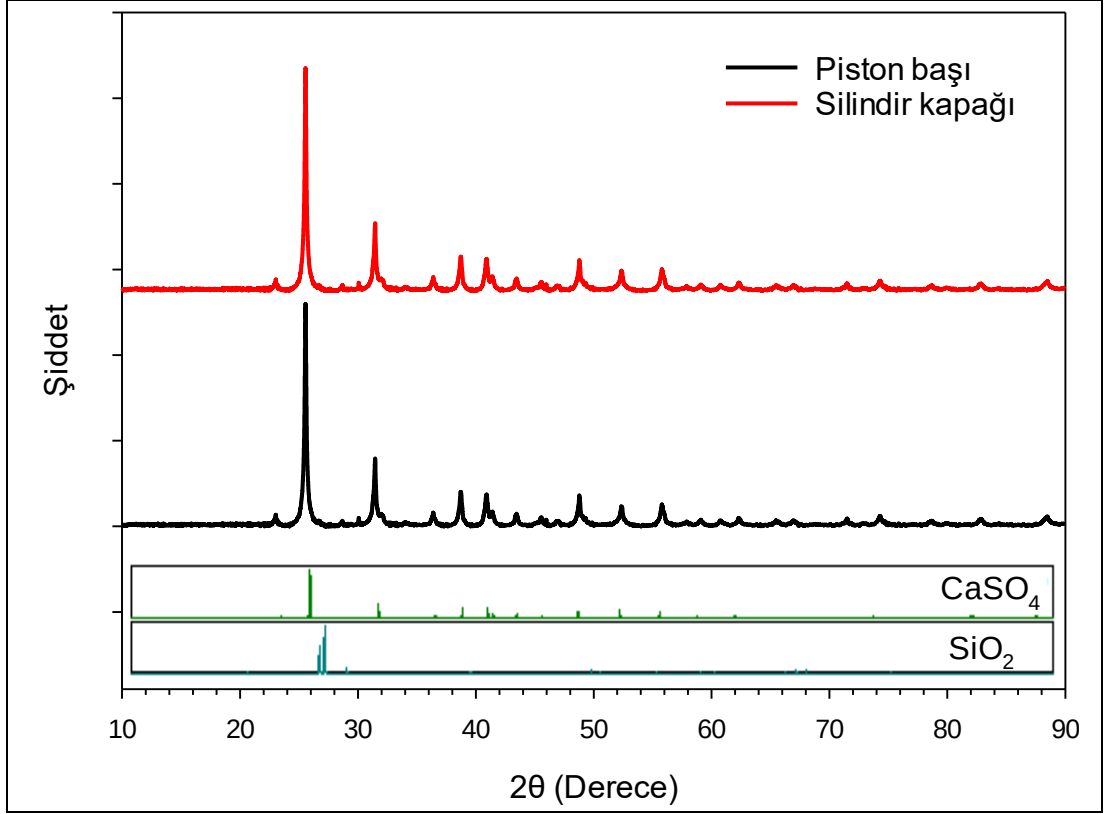
Üç analiz yöntemiyle de depozitin Sn ve Sb gibi uçucu toksik elementler içerdiği görülmektedir. Sb, PET ve PET film plastiğinden, tekstillerdeki alev geciktiricilerden ve evsel katı atıklardaki ince parçalardan ($<2,5$ cm ve <5 cm) kaynaklanmakta olup metal ve elektronik atıklarda az miktarda Sn bulunabilmektedir [Tucker et al., 2020]. Depolama sahasındaki çok çeşitli atık bileşenlerinin bileşimi, trimetiltimon [Bentley et al., 2002] ve trimetiltin [Pinel-Raffaitin et al., 2008] gibi uçucu organometalik bileşiklerin oluşmasına neden olabilmektedir. Bu elementlerin depozitte bulunması, depoziti tehlikeli bir malzeme yapmaktadır [Glindemann et al., 1996], [Wichman, 2003]. Bu nedenle motorun temizlenmesi işlemi sırasında yanma odasından çıkarılan depozit, endüstriyel katı atık olarak değerlendirilmeli ve buna göre bertaraf edilmelidir.

4.1.4. Depozitlerin Kristal Yapı Karakterizasyonu

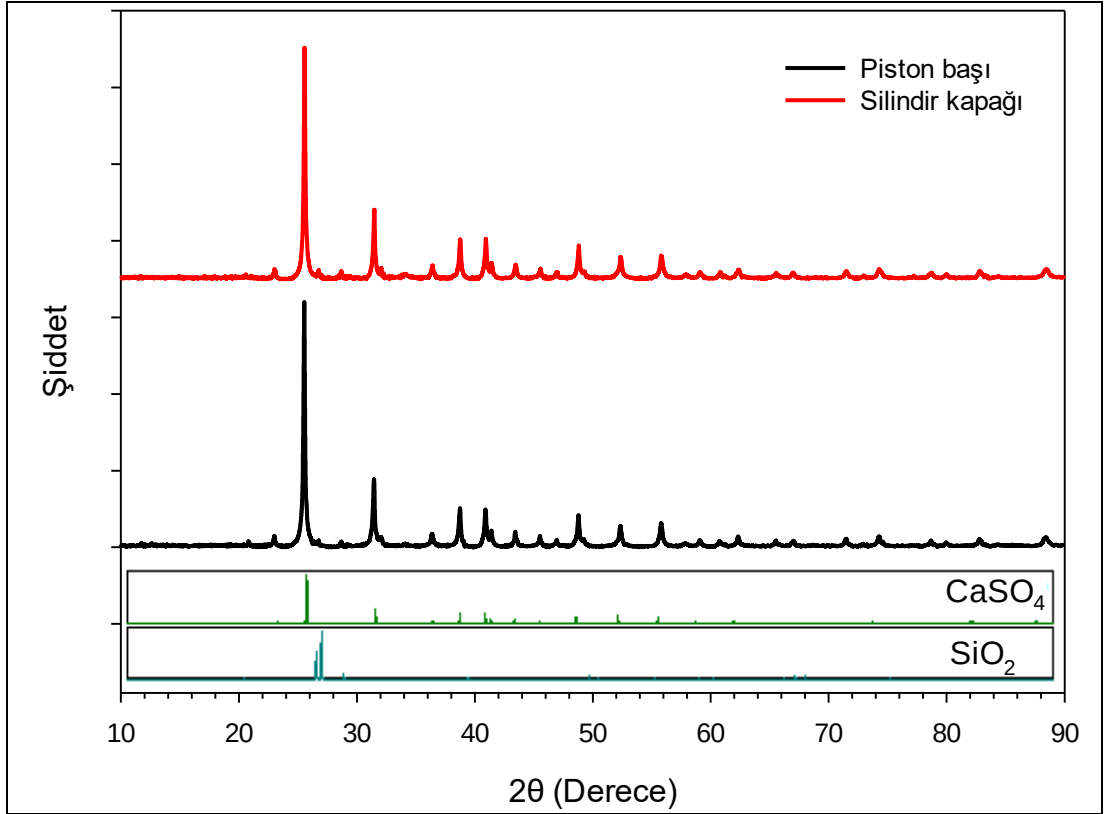
Üç farklı tesisten alınan depozitlerin yapılan XRD analizleri neticesinde elde edilen diyagramlar, veri kütüphanesi ile eşleşen pikler yardımıyla depozitlerin içerisindeki kristaller ve kristal sistemleri tespit edilmiştir.

Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun silindir kapağına ve piston başına ait depozitlerin XRD sonuçları Şekil 4.37’de verilmektedir. Her iki depozit numunesinde anhidrit (CaSO_4) ve morganit (SiO_2) kristalleri görülmektedir. Bununla birlikte, piston başına ait depozit silindir kapağına ait depozite göre yaklaşık olarak iki kat daha yüksek şiddet (intensity) değerine sahiptir. Yüksek şiddet üreten kırınımlı düzlemlerin, incelenen malzemelerin birim hücresinde en yüksek sayıda elektrona sahip en fazla sayıda atom içerdiği anlamına gelmektedir.

Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisi silindir kapağına ve piston başı ait depozitlerin XRD sonuçları Şekil 4.38’de verilmektedir. Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlere benzer olarak anhidrit (CaSO_4) ve morganit (SiO_2) kristalleri bulunmaktadır. Depozit numunelerinin kırınım görüntüsündeki piklerin şiddetleri yaklaşık olarak eşittir.

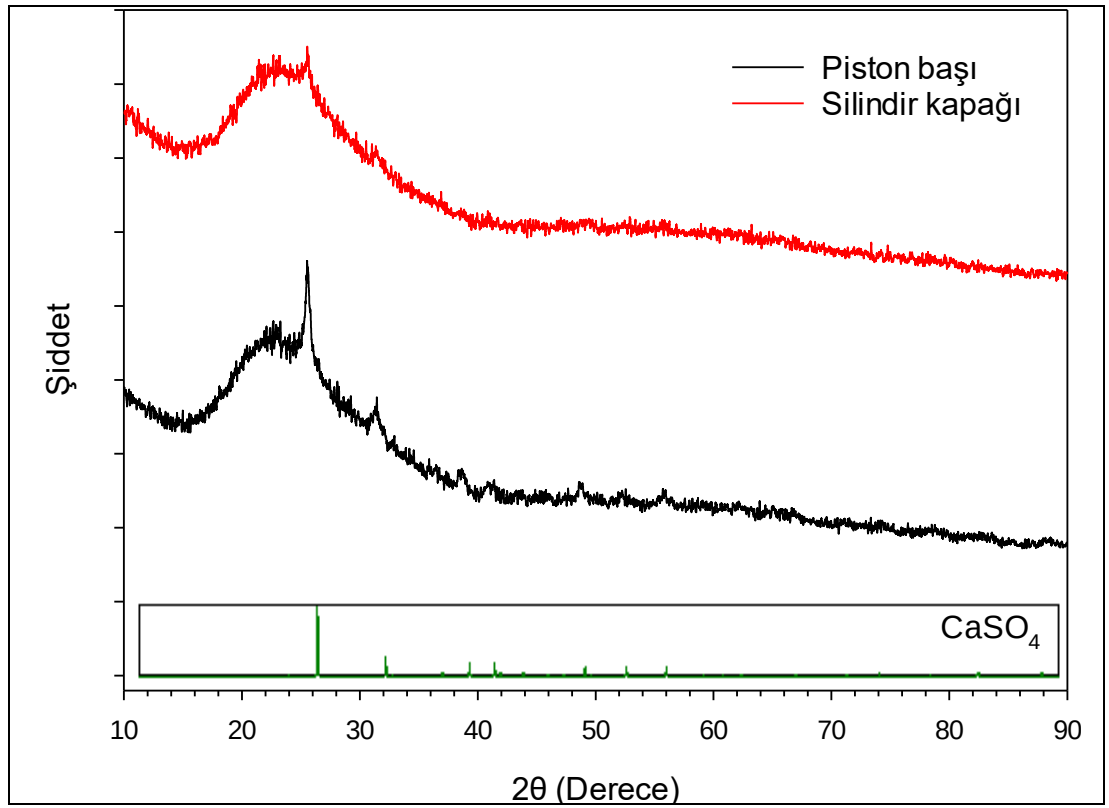


Şekil 4.37: Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozitin XRD diyagramı.



Şekil 4.38: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozitin XRD diyagramı.

Dilovası Enerji Üretim Tesisi silindir kapağı ve piston başına ait depozitlerin XRD sonuçları Şekil 4.39’da verilmektedir. Depozit numunelerinin her ikisinde CaSO_4 kristali bulunmaktadır. Bununla birlikte depozit numunelerinin kırınım görüntüsüne bakıldığında, arka plan çizgisi (*background line*) seviyesinden itibaren piklerin çok az görünmesinin nedeni, kristalleşmesinin tam olarak gerçekleşmemesi ve yapıda amorf (kristal yapısı olmayan) bileşenlerin olmasıdır. Piston başından alınan depozit numunelerinde silindir kapağı numunelerine kıyasla kristalleşmenin daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.39: Dilovası Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorunun piston başından ve silindir kapağından alınan depozitin XRD diyagramı.

Tablo 4.9’da üç enerji üretim tesisine ait piston başı (P.B.) ve silindir kapağı (S.K.) depozitlerinde tespit edilen kristal bileşikler sıralanmaktadır. Buna göre XRD analizi yapılan 6 depozit numunesinde CaSO_4 ve SiO_2 kristalleri vardır. Bu sonuçtan, depozitlerin elementel analiziyle belirlenen Ca, S ve Si esas elementlerinin yanma odasında kristal oluşturduğu görülmektedir.

Tablo 4.9: Üç tesisin gaz motorlarının piston başından ve silindir kapağından alınan depozit numunelerinde tespit edilen kristal bileşikler.

Kristal ID	Kristal	Kristal bileşimi	Odayeri		Kömürcüoda		Dilovası	
			P.B. ^a	S.K. ^b	P.B.	S.K.	P.B.	S.K.
00-037-1496	Anhidrit	CaSO ₄	+	+	+	+	+	+
00-052-1475	Moganite	SiO ₂	+	+	+	+	T.E.	T.E.

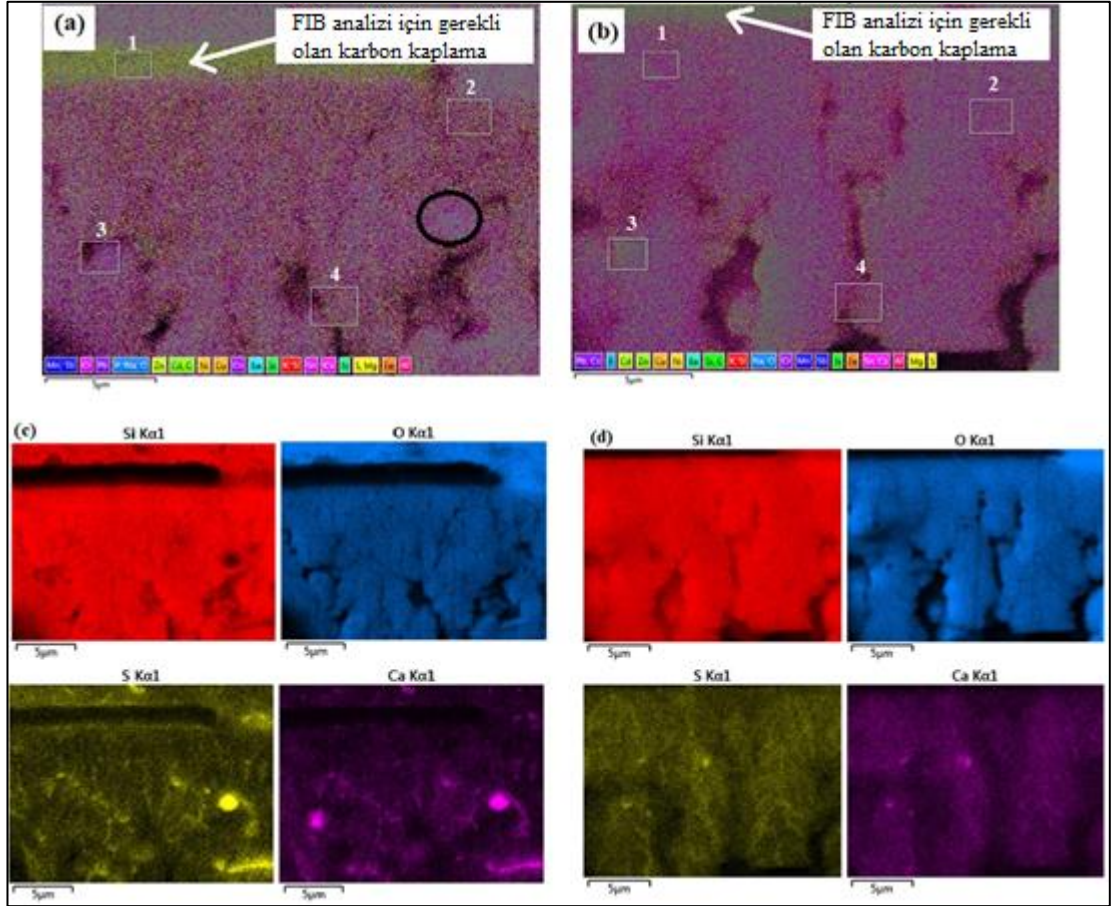
^a: Piston başı, ^b: Silindir kapağı.

T.E.: Tespit edilmedi.

Depozit numunesinin alt ve üst yüzeylerinde oluşturulan oyukların FIB-SEM yöntemiyle elde edilen elementel haritaları Şekil 4.40'ta verilmektedir. Buna göre, Si, S ve Ca elementlerinin SEM mikrografisinin yüzeyindeki uzamsal dağılımlarının hemen hemen benzer olduğu ancak Şekil 4.40.a)'taki daire içine alınmış bölgede Ca ve S'nin baskın olduğunu ve Si'nin neredeyse hiç bulunmadığı görülmektedir. Dolayısıyla, Ca ve S'nin depozitte aynı bölgede biriktiği sonucu ortaya çıkmakta ve bu sonucu, XRD analizinde tespit edilen CaSO₄ kristalinin varlığı açıklamaktadır.

Kalsiyum, motor yağında kullanılan temizleme maddelerinden gelmektedir. 2002 yılında Nelson ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, depozitte yüksek miktarda tespit edilen P ve Zn gibi elementlerinin pistonların aşınmasını azaltmak amacıyla yağlama yağına eklenen katkılardan kaynaklandığı, kalsiyumun ise motor yağlarında temizleme etkisini sağlamak için kullanılan kalsiyum alkil benzen sülfonattan geldiği vurgulanmıştır. Gaz motorlarında kullanılan motor yağının yanma odasına sızmasının ardından içerisindeki bileşiklerin oksitlenmesiyle kalsiyum oksitlenmektedir. CaSO₄ ise, yanma odasında gerçekleşen diğer tepkimelerden açığa çıkan SO₂'nin kalsiyum oksitle alıkonma tepkimesinden meydana gelmektedir. Depozitlerdeki SiO₂ kristali ise siloksanların oksidasyonu neticesinde oluşan SiO₂'nin bir kısmının kristal formda birikmesiyle oluşmaktadır. Bu durumda depozit numunelerinin, SiO₂'nin hem amorf hem de kristal fazlarını içerdiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Kristal fazlar, gaz fazındaki silikanın yavaş bir şekilde soğumasıyla oluşurken, amorf fazlar gazların hızlı soğumasıyla oluşmaktadır. Dolayısıyla kristal fazların, pistonun üst kısmı gibi motorun en sıcak yüzeylerinde daha fazla oluşması beklenirken, amorf fazların silindir duvarlarının yakınlarında ve yanma odasının başında oluşması beklenmektedir [Storey et al., 2014]. Depozitlerin XRD kırınımından bu durum açıkça görülmektedir. Özellikle Dilovası tesisinde silindir

kapağından alınan depozitler amorf yapıdayken piston başından alınan depozitler nispeten kristal fazları içermektedir.



Şekil 4.40: Depozitin FIB-SEM sonucu, a) Alt yüzeyin SEM mikrograğı, b) Üst yüzeyin SEM mikrograğı, c) Alt yüzeyin element haritası, d) Üst yüzeyin element haritası.

4.2. Depozit Oluşum Mekanizması

Motorun yanma odasında oluşan metal oksitlerin ve kristallerin metal yüzeye ne şekilde yapıştığı ve tabaka oluşturduğuyula ilgili mekanizma, literatürde yapılan çeşitli çalışmalar ve tez kapsamında elde edilen elementel analiz sonuçları bir arada değerlendirilerek ortaya konulmuştur. Depozit oluşum mekanizmasının ilk aşaması, yanma odasına gelen bileşiklerin bünyesine bağlı olan elementlerin oksidasyon tepkimeleri sonucunda metal oksitlere dönüşümüdür. Dolayısıyla yanma odası depozitlerinin oluşumu oksidasyon prosesi ile başlamaktadır. Yanma odasında oksitlenen bileşiklerin yanma odasına hangi kaynaklardan geldiği ve bu kaynakların

depolama sahasındaki hangi atıkların ayrışmasıyla oluştuğu önemlidir. Dolayısıyla yanma odası depozitlerinin oluşum mekanizması belirlenirken aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- Oluşan depozitin elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi
- Depozitte tespit edilen esas metal oksit nanoparçacıklarının birikiminden sorumlu bileşiklerin literatür destekli olarak araştırılması
- Bu sorumlu bileşiklerin motorun yanma odasındaki oksidasyon kimyasının belirlenmesi
- Metal oksit nanoparçacıklarının motorun metal yüzeyi üzerindeki birikim mekanizmasının teorik olarak belirlenmesi

4.2.1. Depoziti Oluşturan Elementlerin Birikiminden Sorumlu Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) Araştırılması

Organik bileşikler $C_xH_yO_z$ formülü ile ifade edilmektedir. Bu organik bileşiklere elementlerin bağlanmasıyla birlikte organometalik bileşikler oluşmaktadır. Organometalik bileşikler genel olarak $C_xH_yO_z - M$ formülüyle ifade edilebilir. Depo gazı kullanan gaz motorunun yanma odasında uçucu organometalik bileşiklerin yanma tepkimeleri sonucunda oluşan metal oksitlerin oluşturduğu depozitin çoklu elementel analizleri neticesinde içerisindeki esas elementlerin Si, Ca, S, Sb, Sn, C ve N olduğu tespit edilmiştir. Depozitte yüksek miktarda bulunan bu elementlerin kaynakları Tablo 4.10'da verilmiştir. Buna göre depozitin %15-20'sini oluşturan silisyum, depo gazında tespit edilen 8 farklı siloksan ve trimetilsilanol bileşiklerinin yapısındaki silisyumun oksidasyonundan oluşan silikatlardan kaynaklanmaktadır. Depozitin %5-10'unu oluşturan sülfürün ana kaynağı ise, depo gazında bulunan organik sülfürlü bileşikler ve H_2S 'in oksidasyonundan oluşan metal oksitlerdir. Depozitte sülfür miktarına yaklaşık olarak aynı eşdeğerde bulunan kalsiyumun kaynağı ise, motorda kullanılan yağlama yağındaki kalsiyumlu katkı maddeleridir. Depozitteki Sb ve Sn'nin ana kaynağı ise organik bileşiklere metallerin bağlanmasıyla oluşan uçucu organometalik (loid) bileşiklerin oksidasyonudur. Depo gazındaki hidrokarbonların çoğu yanma odasında yanarak CO_2 ve H_2O 'ya dönüşmekte olup depozit oluşumuna kayda değer bir katkısı bulunmamakla birlikte depozitte tespit edilen karbonun kaynağını oluşturmaktadır.

Tablo 4.10: Depozitte tespit edilen esas elementlerin oluşumundan sorumlu olan bileşikler.

Depozit içinde tespit edilen element	Depozitteki elementlerin oluşumundan sorumlu bileşikler	Miktar	Birim	Referans
Si	Trimethylsilanol (TMS) $C_3H_{10}OSi$	2,41-7,43	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 1999
		2,8-3,2	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 2001
		0,243	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		19,9	mg/m ³	Rey et al., 2013
		6,7-35,7	mg/m ³	Piechota et al., 2013
		27,3-29,2	mg/m ³	Piechota et al., 2012
		0,03-0,56	mg/m ³	Rasi et al., 2010
		11-12	mg/m ³	Urban et al., 2009.
		<0,01-2	mg/m ³	Arnold and Kajolinna, 2010
		0,15-11,8	mg/m ³	Langford et al., 2013
	Decamethyltetrasiloxane (L4) $C_{10}H_{30}O_3Si_4$	0-0,008	mg/m ³	Li et al., 2019
		5,7	mg/m ³	Piechota et al., 2015
		<0,5	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		<0,1-<0,5	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		0,006	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		<0,1-2,3	mg/m ³	Arnold and Kajolinna, 2010
		<0,1	mg/m ³	Takuwa et al., 2009
		<0,1	mg/m ³	Urban et al., 2009
		<0,01	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 1999
	Dodecamethylpentasiloxane (L5) $C_{12}H_{36}O_4Si_5$	0,001-0,002	mg/m ³	Li et al., 2019
		<0,1	mg/m ³	Takuwa et al., 2009
	Hexamethyldisiloxane (L2) $C_6H_{18}OSi_2$	2,25-9,99	mg/m ³	Li et al., 2019
		313	µg/m ³	Tansel and Surita, 2016
		1,7	mg/m ³	Piechota et al., 2015
		680	µg/m ³	Tansel and Surita, 2014
		5,9	mg/m ³	Rey et al., 2013
		1,6	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		<LOD-0,59	mg/m ³	Langford et al., 2013
		0,1-3,4	mg/m ³	Piechota et al., 2013
		0,565	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		0,19-0,22	mg/m ³	Arnold and Kajolinna, 2010
		0,03-0,63	mg/m ³	Rasi et al., 2010
		0,18-0,40	mg/m ³	Takuwa et al., 2009

Tablo 4.10: Devam.

Si	Hexamethyldisiloxane (L2) $C_6H_{18}OSi_2$	3,1-5,0	mg/m ³	Urban et al., 2009
		1,6-2,2	mg/m ³	Narros et al., 2009
		0,12-0,87	mg/m ³	McBean, 2008
		0,7-0,9	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 2001
		0,38-1,31	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 1999
	Octamethyl-trisiloxane (L3) $C_8H_{24}O_2Si_3$	0,004-0,049	mg/m ³	Li et al., 2019
		27	µm/m ³	Tansel and Surita, 2014
		0,181	mg/m ³	Rey et al., 2013
		<0,3	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		0,1-<0,5	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		0,18	mg/m ³	Langford et al., 2013
		0,023	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		0,05-0,10	mg/m ³	Arnold and Kajolinna, 2010
		<0,01	mg/m ³	Rasi et al., 2010
		<0,1	mg/m ³	Takuwa et al., 2009
		<0,5	mg/m ³	Narros et al., 2009
		0,03-0,05	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 1999
	Decamethylcyclopentasiloxane (D5) $C_{10}H_{30}O_5Si_5$	0-1,258	mg/m ³	Li et al., 2019
		0,105-0,738	mg/m ³	Xu et al., 2017
		609	µg/m ³	Tansel and Surita, 2016
		11,4	mg/m ³	Piechota et al., 2015
		1750	µg/m ³	Tansel and Surita, 2014
		0,108	mg/m ³	Rey et al., 2013
		2,9	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		2,3-3,9	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		0,9-11,8	mg/m ³	Piechota et al., 2013
		1,135-0,293	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		250-6226	µg/m ³	Badjagbo et al., 2010
		0,13-1,31	mg/m ³	Arnold and Kajolinna, 2010
		<0,3	mg/m ³	Rasi et al., 2010
		0,90-3,00	mg/m ³	Takuwa et al., 2009
		16,5-107	µg/m ³	Badjagbo et al., 2009
		3,0-3,3	mg/m ³	Urban et al., 2009
		2,7-3,9	mg/m ³	Narros et al., 2009
		0,40-3,33	mg/m ³	McBeam, 2008
		0,60-0,65	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 2001
		0,40-1,09	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 1999

Tablo 4.10: Devam.

Si	Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) $C_{12}H_{36}O_6Si_6$	0,002-0,031	mg/m ³	Li et al., 2019
		60	µg/m ³	Tansel and Surita, 2016
		2,9	mg/m ³	Piechota et al., 2015
		89	µg/m ³	Tansel and Surita, 2014
		0,0185	mg/m ³	Rey et al., 2013
		<1,0	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		0,4-1,5	mg/m ³	Piechota et al., 2013
		n,d, -0,21	mg/m ³	McBeam, 2008
	Hexamethylcyclotrisiloxane (D3) $C_6H_{18}O_3Si_3$	190	µg/m ³	Tansel and Surita, 2016
		5,9	mg/m ³	Piechota et al., 2015
		515	µg/m ³	Tansel and Surita, 2014
		1,68	mg/m ³	Rey et al., 2013
		<1,0	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		0,3-<1,0	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		0,9-1,3	mg/m ³	Langord et al., 2013
		0,1-2,8	mg/m ³	Piechota et al., 2013
		0,129	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		0,60-2,29	mg/m ³	Arnold and Kajolinna, 2010
		<0,1	mg/m ³	Rasi et al., 2010
		n,d,-1,0	mg/m ³	Takuwa et al., 2009
		0,5-0,84	mg/m ³	Urban et al., 2009
		0,5-0,8	mg/m ³	Narros et al., 2009
		0,08-0,81	mg/m ³	McBeam, 2008
		0,40-0,44	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 2001
		0,01-0,45	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 1999
	Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) $C_8H_{24}O_4Si_4$	0,001-0,125	mg/m ³	Li et al., 2019
		0,753-2,33	mg/m ³	Xu et al., 2017
		550	µg/m ³	Tansel and Surita, 2016
		20,0	mg/m ³	Piechota et al., 2015
		2155	mg/m ³	Tansel and Surita, 2014
		13,2	mg/m ³	Rey et al., 2013
		5,0	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		4,9-6,9	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		3,6-29,1	mg/m ³	Piechota et al., 2013
		1,083	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		0,21-4,30	mg/m ³	Arnold and Kajolinna, 2010

Tablo 4.10: Devam.

S	Hydrogen sulfide	<0,67	mg/m ³	Rasi et al., 2010
		1,80-42,0	mg/m ³	Takuwa et al., 2009
		0,26-7,85	mg/m ³	Badjagbo et al., 2009
		10,6-15,0	mg/m ³	Urban et al., 2009
		11,2-11,9	mg/m ³	Narros et al., 2009
		1,21-5,03	mg/m ³	McBeam, 2008
		4,8-5,1	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 2001
		4,24-8,84	mg/m ³	Schweigkofler and Niessner, 1999
		230-280	mg/m ³	Urban et al., 2009
		50,2	µg/m ³	Chin et al., 2020
		2,43-7,61	mg/m ³	Struk et al., 2019
		1951	mg/m ³	Obis et al., 2017
		0-348	mg/m ³	Yang et al., 2015
		<800-800	µg/m ³	Gonzalez et al., 2013
		2528	mg/m ³	Moreno et al., 2014
		37,6-697	mg/m ³	Rasi et al., 2010
		320	mg/m ³	Sevimoğlu and Tansel, 2013
		291	mg/m ³	Mescia et al., 2011
		365,2-607,0	mg/m ³	Piechota et al., 2013
		<0,35-65,4	mg/m ³	Porowska, 2016
		107-4728	mg/m ³	Rey et al., 2013
		1,17-3,37	mg/m ³	Li et al., 2019
		50,1-158,7	mg/m ³	Rasi et al., 2007
		24-640	mg/m ³	Takuwa et al., 2009
		139,3-231,3	mg/m ³	Läntelä et al., 2012
		0,29-7172,7	mg/m ³	Kim et al., 2005
	Carbon disulfide	0,08-16,7	mg/m ³	Kim et al., 2005
	Dimethyl sulfide	0,15-101,5	mg/m ³	Kim et al., 2005
	Dimethyl disulfide	1741	µg/m ³	Moreno et al., 2014
		0,01-1,07	mg/m ³	Kim et al., 2005
	Methyl ethyl disulphide	53	µg/m ³	Moreno et al., 2014
	Methyl propyl disulphide	545	µg/m ³	Moreno et al., 2014
	Allyl methyl disulphide	36	µg/m ³	Moreno et al., 2014
	Dimethyl trisulphide	423	µg/m ³	Moreno et al., 2014
	Isopropyl mercaptan	99,7	µg/m ³	Chin et al., 2020
	Ethyl merkaptan	68,6	µg/m ³	Chin et al., 2020
	Methyl mercaptan	0,56	mg/m ³	Urban et al., 2009
		84,6	µg/m ³	Chin et al., 2020
	n-Propyl mercaptan	71,6	µg/m ³	Chin et al., 2020
	t-Butly mercaptan	40,6	µg/m ³	Chin et al., 2020
	sec-Butly mercaptan	84,8	µg/m ³	Chin et al., 2020
	Mercaptans	0,6	mg/m ³	Mescia et al., 2011
	Sulfuric asid	1,3	mg/m ³	Mescia et al., 2011
	Sulfur dioxide	3,0	mg/m ³	Mescia et al., 2011
Sn	Dimethyltin	0,18	µg/m ³	Pinel-Raffaitin et al., 2008
	Methyltin	0,04	µg/m ³	Pinel-Raffaitin et al., 2008

Tablo 4.10: Devam.

Sn	Trimethyltin	1,08	µg/m³	Pinel-Raffaitin et al., 2008
	Tetramethyltin	9,3-64	µg/m³	Ilgen et al., 2008
		12,6-1050	µg/m³	Mitra et al., 2005
	Total gaseous Sn	10-69	µg/m³	Ilgen et al., 2008
	Dimethylethyltin	0,02	µg/m³	Pinel-Raffaitin et al., 2008
	Butyltrimethyltin	<0,01-0,25	µg/m³	Mitra et al., 2005
	Ethlytin	0,14	µg/m³	Pinel-Raffaitin et al., 2008
	Diethyltin	0,02	µg/m³	Pinel-Raffaitin et al., 2008
	Buthyltin	0,1	µg/m³	Pinel-Raffaitin et al., 2008
	tributhyltin	0,33	µg/m³	Pinel-Raffaitin et al., 2008
	Diethyldimethyltin	0,2-13	µg/m³	Mitra et al., 2005
	Ethyltrimethyltin	0,89-55	µg/m³	Mitra et al., 2005
	Triethylmethyltin	0,075-17	µg/m³	Mitra et al., 2005
	n-propyltrimethyltin	0,21-117	µg/m³	Mitra et al., 2005
	i-propyltrimethyltin	0,06-0,47	µg/m³	Mitra et al., 2005
Sb	Trimethylantimony(III)	-	-	Maillefer et al., 2003
	Toplam gazdaki antimony	0-6,07	µg/m³	Chin et al., 2020
Ca	Calcium branched chain alkyl phenate sulphide	1,0-<5,0%	mg/m³	Exxon Mobil Safety Data Sheet
	Sulfonic asids, petroleum, calcium salts	0,1-<1,0%	mg/m³	
C	Karbonlu bileşikler			
N	Ammonia (NH₃)	2,09-2,79	mg/m³	Arnold and Kajolinna, 2010
		8,6	mg/m³	Mescia et al., 2011
		5,9-43,0	mg/m³	Piechota et al., 2013
		153-383	mg/m³	Rey et al., 2013
		274,6	mg/m³	Moreno et al., 2014

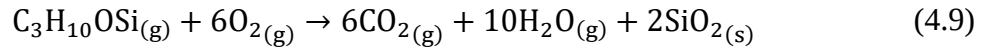
4.2.2. Uçucu Organometalik Bileşiklerin Oksidasyon Kimyası

4.2.2.1. Siloksanların Oksidasyon Kimyası

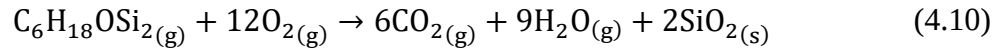
Depozitte en fazla oranda bulunan silisyumun ana kaynağı, Tablo 4.10'da verilen siloksanların yanma odasındaki oksidasyonu sonucunda oluşan silisyum oksitlerdir (SiO_2). Eşitlik 4.9 – 4.17'de depo gazında tespit edilen 9 siloksanın yanma tepkimeleri verilmektedir. Bu tepkimelere göre siloksanlar oksitlendiğinde gaz formunda CO_2 ve H_2O ve katı formunda SiO_2 oluşmaktadır. Yanma tepkimelerinde görüldüğü üzere siloksanların oksidasyonu için 6–24 mol aralığında O_2 gerekmektedir.

2014 yılında Tansel ve Surita tarafından yapılan çalışmada, CH₄'ün yanması için gerekli olan O₂ miktarıyla karşılaştırıldığında (2 mol O₂/mol CH₄) siloksanların oksidasyonunda kullanılan O₂ miktarının fazla olduğu ve bu nedenle, biyogazdaki siloksanların mevcudiyetinin, yanma işlemi sırasında metan oksidasyonu için kullanılabilir oksijeni azaltabileceği ifade edilmiştir. Bu durumun sonucunda, yanma verimsizliklerinin olabileceği belirtilmiştir.

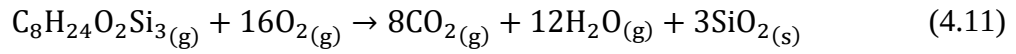
TMS için yanma tepkimesi:



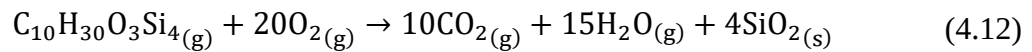
L2 için yanma tepkimesi:



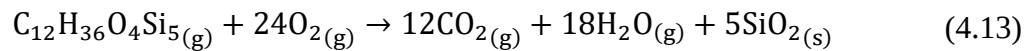
L3 için yanma tepkimesi:



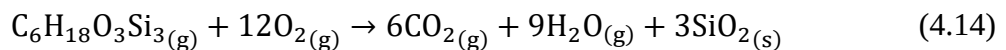
L4 için yanma tepkimesi:



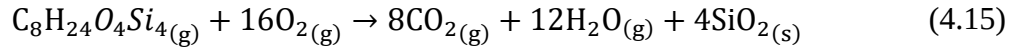
L5 için yanma tepkimesi:



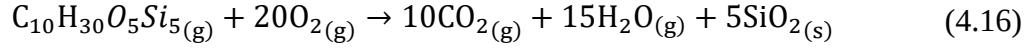
D3 için yanma tepkimesi:



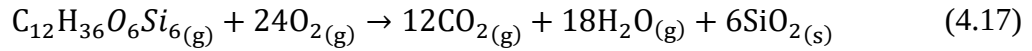
D4 için yanma tepkimesi:



D5 için yanma tepkimesi:



D6 için yanma tepkimesi:



Siloksanların oksidasyonu neticesinde yanma odasında oluşan silisyum oksitler (SiO_2) üç farklı durumda bulunabilmektedir. Bunlar: (i) Egzoz valfinden atmosfere salınma, (ii) Yanma odasının metal yüzeyine tutunarak burada birikme ve (iii) Motorda kullanılan yağlama yağında birikmedir. Bu tez çalışmasında, depo gazında tespit edilen 9 siloksanın oksidasyonundan oluşan toplam SiO_2 miktarı hesaplanarak bu miktarın ne kadarlık kısmının (%) yanma odasında biriktiği belirlenmiştir. Oluşan SiO_2 'nin miktarının hesabı, $755 \text{ m}^3/\text{sa}$ yakıt yakan ve 1600 saat çalışan bir gaz motoru için yapılmıştır. Oksidasyon ürünü olarak SiO_2 'nin miktarını bulmak için siloksanların molekül ağırlıkları kullanılmıştır.

Depo gazındaki siloksan seviyeleri Tablo 4.10'dan elde edilerek TMS için örnek hesaplama aşağıda verilmektedir (Eşitlik 4.18-4.20). Diğer siloksanların oksidasyonundan oluşan SiO_2 miktarları da bu örnek hesaplama göre hesaplandığında, gaz motorunun yanma odasında saatte oluşan toplam SiO_2 miktarı $16,71 \text{ g/sa}$ olarak elde edilmektedir.

Depo gazındaki ortalama TMS konsantrasyonu $9,58 \text{ mg/m}^3$ ise okside olan TMS miktarı:

$$m = \frac{755 \text{ m}^3}{\text{sa}} \times \frac{9,58 \text{ mg}}{\text{m}^3} = 723,3 \text{ mg/sa} = 7,23 \text{ g/sa} \quad (4.18)$$

$$n = \frac{7,23 \text{ g/sa}}{90,2 \text{ g/mol}} = 0,08 \text{ mol/sa} \quad (4.19)$$

TMS'nin oksidasyonundan 2 mol SiO₂ oluştuğuna göre saatte meydana gelen SiO₂ miktarı:

$$m = \frac{0,08 \text{ mol}}{\text{sa}} \times 2 = 0,16 \text{ mol/sa} = 9,61 \text{ g/sa SiO}_2 \quad (4.20)$$

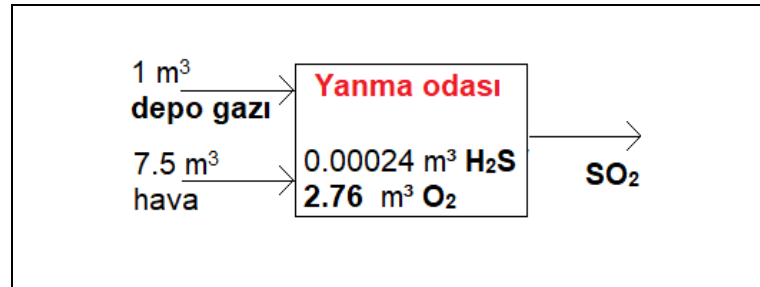
Depozitlerdeki EDXRF ile belirlenen SiO₂'nin ağırlık oranları (g/g), Odayeri – Piston başı, Odayeri – Silindir kapağı, Kömürcüoda – Piston başı, Kömürcüoda – Silindir kapağı, Dilovası – Piston başı ve Dilovası – Silindir kapağı için sırasıyla %34, %17, %23, %30, %35 ve %34'tür. Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan bir gaz motorunun piston başı ve silindir kapağında sırasıyla 108 g ve 178 g depozit; Kömürcüoda tesisinde sırasıyla 108 g ve 155 g depozit ve Dilovası tesisinde sırasıyla 79 g ve 130 g depozit oluşmaktadır. Buna göre Odayeri – Piston başı, Odayeri – Silindir kapağı, Kömürcüoda – Piston başı, Kömürcüoda – Silindir kapağı, Dilovası – Piston başı ve Dilovası – Silindir kapağı depozitlerinin sırasıyla 37, 30, 25, 47, 28 ve 44 gramı SiO₂'den oluşmaktadır. Gaz motorlarının 1600 saat çalıştığı düşünüldüğünde Odayeri – Piston başı, Odayeri – Silindir kapağı, Kömürcüoda – Piston başı, Kömürcüoda – Silindir kapağı, Dilovası – Piston başı ve Dilovası – Silindir kapağında sırasıyla saatte 0,023; 0,019; 0,016; 0,029; 0,018 ve 0,028 g SiO₂ biriktiği hesaplanmaktadır. Dolayısıyla Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası tesislerindeki motorların yanma odalarında sırasıyla toplam 0,042, 0,045 ve 0,046 g/sa SiO₂ birikmektedir. Buna göre siloksanların oksidasyonu ile oluşan SiO₂ parçacıklarının (16,71 g/sa) Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası tesislerinde sırasıyla %0,25, %0,27 ve %0,28'inin yanma odası yüzeylerinde biriktiği hesaplanmıştır. Yanma odalarında oluşan SiO₂'nin büyük bir kısmı ise emisyon olarak atmosfere salınmakta ve/veya yağlama yağında birikmektedir [Álvarez-Flórez and Egusquiza, 2015].

4.2.2.2. Sülfürlü Bileşiklerin Oksidasyon Kimyası

Depozitteki sülfür, Tablo 4.10'da verilen depo gazındaki uçucu organik sülfürlü bileşiklerin (UOSB) (dimetil sülfür, dimetil disülfür, karbon disülfür, karbonil sülfür, dimetil sülfoksit, merkaptanlar) ve inorganik sülfürün (H₂S) yanma odasındaki oksidasyon tepkimeleri sonucunda oluşmaktadır.

1 m³ depo gazını yakmak amacıyla 7.5 m³ hava kullanılmaktadır. Havanın hacimce %20,9'u O₂ olduğundan depo gazının karıştırıldığı havanın içerisinde 1.58 m³ O₂ vardır. Bu durumda depo gazı-hava karışımında, 1,18 m³'ü depo gazından ve 1,58 m³'ü havadan gelmek üzere toplam 2,76 m³ O₂ bulunmaktadır. Dolayısıyla Şekil 4.42'de verilen kütle dengesi modeline göre yanma odasına toplam 2.76 m³ O₂ ve 0.00024 m³ H₂S girmekte ve O₂/H₂S oranı 11,5 olarak hesaplanmaktadır. Bu orana göre depo gazı motorunun yanma odasında aşırı oksijen koşulları mevcuttur. Dolayısıyla H₂S → SH dönüşümünden sonra SH → S → SO → SO₂ ve SH → SO → SO₂ olmak üzere iki farklı yoldan SO₂ oluştuğu söylenebilmektedir. Oksijen miktarı fazla olduğundan, SH'nin tüketimi oksijen ile reaksiyonu yoluyla gerçekleşeceğinden S_x'lerin oluşumu azalacaktır.

$$V_{H_2S} = \frac{m}{\rho} = \frac{320 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}}}{1.36 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 0.00024 \text{ m}^3 \quad (4.21)$$



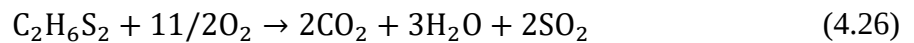
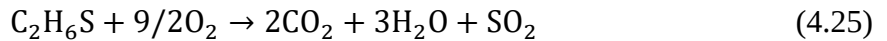
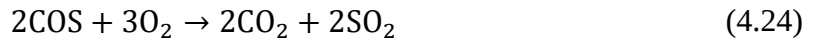
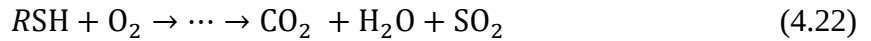
Şekil 4.42: H₂S'in kütle dengesi modeli.

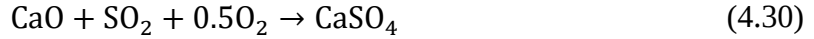
4.2.2.2.2. Organik Sülfürlü Bileşiklerin Oksidasyonu

Depo gazındaki organik sülfürlü bileşikler arasında en yaygın olarak merkaptanlar (R-SH, R: alkil ya da aril grubu) ve dimetil sülfür bulunmaktadır. Eşitlik 4.22'de, merkaptanların yanma odasındaki toplam oksidasyon reaksiyonu sonucunda SO₂ oluşumu gösterilmektedir. Dimetil sülfür (C₂H₆S) ve dimetil disülfür (C₂H₆S₂) bileşiklerin oksidasyon tepkimeleri sonucunda SO₂ oluşumu sırasıyla Eşitlik 4.23 ve 4.24'te gösterildiği gibidir. Karbon disülfür (CS₂) ve karbonil sülfür (COS) bileşiklerinin yanma odasındaki oksidasyonundan SO₂ oluşumu sırasıyla Eşitlik 4.25

ve 4.26’da gösterilmektedir. C, CO, H₂ ve CH₄’ün, depo gazındaki sülfürlü bileşiklerin oksidasyonu sonucunda oluşan SO₂’den elementel sülfür dönüşümüne neden olduğu bilinmektedir [Flytzani-Stephanopoulos et al., 2000], [Paik and Chung, 1995]. C, CO, H₂ ve CH₄, yanma odasına hem depo gazı bünyesinde gelmekte ve ayrıca bazıları yanma odasındaki reaksiyonlarla oluşmaktadır.

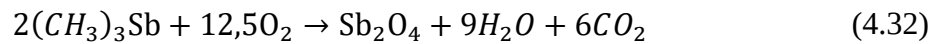
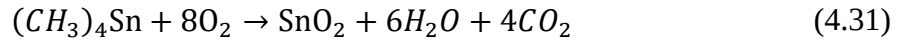
Eşitlik 4.27, 4.28 ve 4.29’da verilen reaksiyonlar sonucunda elementel sülfür (S_x) üretilmektedir. Bununla birlikte oluşan SO₂’nin büyük bir kısmı, yanma odasında bulunan Ca, Mg ve Fe gibi metallerin oksitleri tarafından absorplanarak alıkonma reaksiyonlarının gerçekleşmesine neden olmaktadır. (Li et.al., 2008; Müller et.al., 2013; Sheng et.al., 2000). Depozitlerin XRD analizleri neticesinde tespit edilen CaSO₄ kristalinin varlığı, motorun yanma odasında kalsiyum ile SO₂ arasında alıkonma reaksiyonlarının (Eşitlik 4.30) gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Depozitlerin EDS analizlerine göre özellikle yanma odasında kalsiyum oksitlerin olması, egzoz valfi vasıtasıyla yanma odasından çıkabilecek olan SO₂’nin tutularak CaSO₄ şeklinde yanma odasında kalmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla yanma odasında Ca varlığına ve miktarına bağlı olarak depozitteki S miktarının değişebileceği öne sürülebilmektedir. Depozit kesitlerinin EDS analizlerinden Ca ve S dağılım eğiliminin benzer olması bu durumunun bir göstergesidir. Özetle yanma odasında kalsiyum oksitler olmasa ya da miktarı az olsa, depozitteki sülfür miktarı kritik bir şekilde azalabilmektedir.





4.2.2.3. Diğer Organometalik Bileşiklerin Oksidasyonu

Depo gazındaki kalaylı organik bileşikler arasında metilkalay, dimetilkalay, trimetilkalay, tetrametilkalay, bütikalay, tribütikalay, dibütildimetilkalay, tribütilmetilkalay gibi bileşiklerden olduğu [Mitra et al., 2005], [Pinel-Raffaitin et al., 2008], [Ilgen et al., 2008] ve depo gazındaki antimon içeren organik bileşiğin trimetilanantimon olduğu [Maillefer et al., 2003], [Chin vd., 2020] Tablo 4.10'da verilmektedir. 2008 yılında Ilgen ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, gaz halinde bulunan organik kalay bileşiklerinin toplam konsantrasyonunun %80'inin tetrametilkalay olduğu ifade edilmektedir. Buna göre depo gazında bulunan organokalay bileşikleri arasında baskın olan tetrametilkalay bileşiğinin yanma odasındaki oksidasyon tepkimesi Eşitlik 4.31'de ve tetrametilanantimon bileşiğinin oksidasyon tepkimesi Eşitlik 4.32'de verildiği gibidir. Bu oksidasyon tepkimeleri sonucunda katı formunda SnO_2 ve Sb_2O_4 metal oksit parçacıkları oluşmaktadır.



4.2.3. Gaz Motorlarında Kullanılan Yağlama Yağının Depozit Oluşumuna Katkısı

Yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak depozitteki kalsiyumun motor yağından geldiğini belirtmektedir. Bu noktada, Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorlarının yağlanması için kullanılan motor yağı analiz edilerek motor yağında kalsiyum varlığı olup olmadığına bakılmıştır. Tablo 4.10'da verilen yağın elementel analiz sonuçlarına göre hem temiz yağda hem de kullanılmış yağda Ca ve S bulunmaktadır. Kalsiyumun UOB olarak depo gazından geldiğini gösteren bir çalışma bulunmadığı için, depozitte tespit edilen kalsiyumun yağlama yağından geldiği düşünülmektedir.

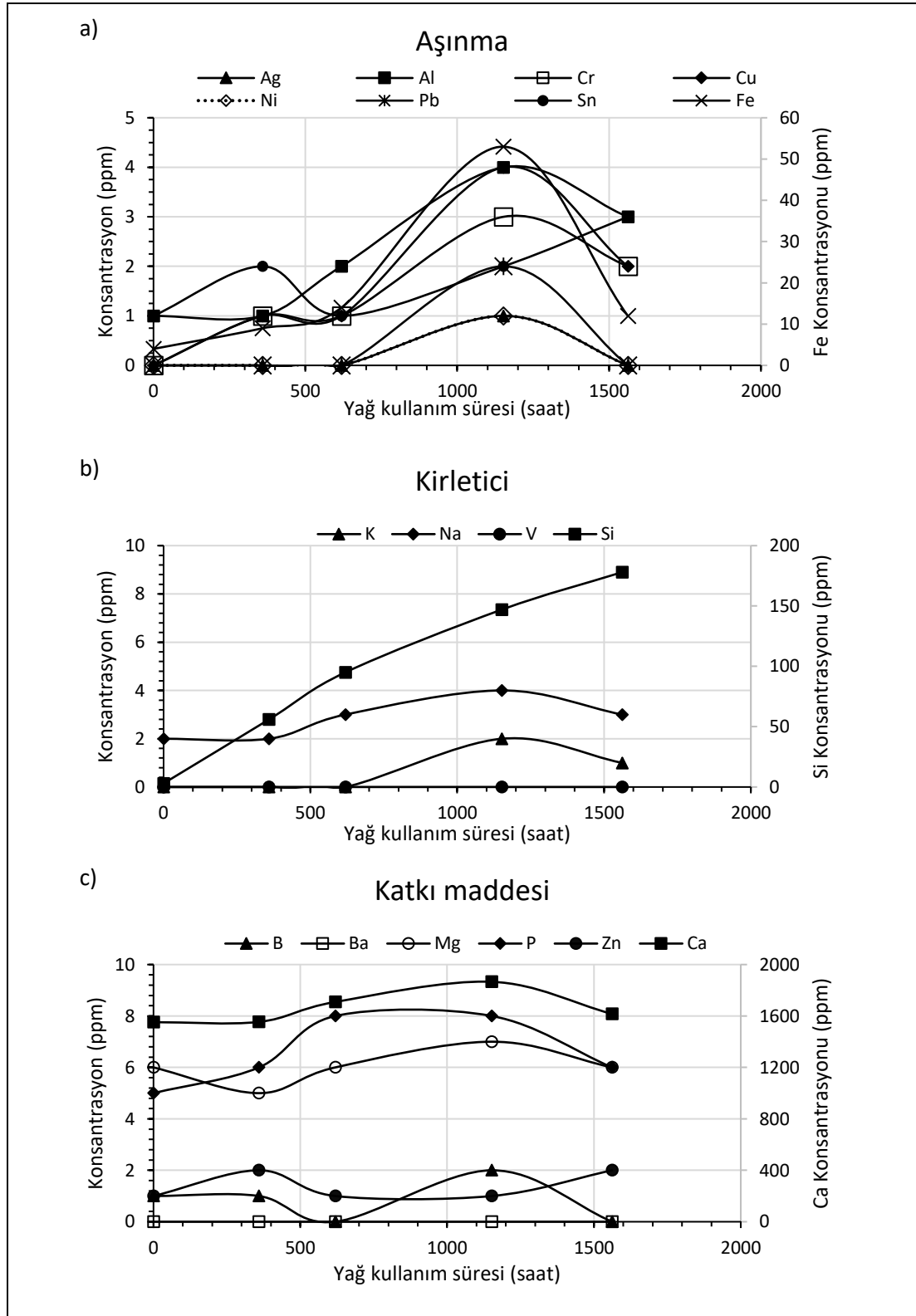
Tablo 4.11: Odayeri Enerji Üretim Tesisinde çalıştırılan gaz motorlarının yağlanması için kullanılan motor yağının elementel analizi.

Parametre	Birim	Temiz yağ	Kullanılmış yağ
Ca	mg/kg	1778	2163
S	%	0,327	0,419

Sevimoğlu ve Tansel (2013b) tarafından yapılan çalışmada, depo gazının aktif karbon ile arıtılmasından sonra gaz motorlarında yakılması sonucunda oluşan depozitteki kalsiyum miktarı silisyum miktarında olduğu gibi azalma göstermektedir. Depozitteki silisyum miktarının azalma nedeni, depo gazındaki siloksanların aktif karbon ile adsorpsiyonudur. Ancak yapılan çalışmalara bakıldığında, depo gazında tıpkı siloksanlar gibi kalsiyumlu uçucu organik bileşiklerin olduğuna dair bilgi bulunmamaktadır. Dolayısıyla aktif karbon arıtımı sonrasında depozitteki kalsiyumun azalma nedeni olarak bu arıtımın, yanma odasında oluşan kalsiyumlu bileşiklerin depozit bünyesine bağlanmasına engel olduğu düşünülmektedir. Aktif karbon arıtımı olduğunda depo gazındaki siloksanlar ve diğer bilinmeyen organik bileşikler uzaklaştırıldığında, yanma odasında kalsiyumlu oksitler oluşmasına rağmen depozit katmanıyla bağ yapamadığı için veya bu karmaşık mekanizma oluşmadığından dolayı egzoz valfinden yanma odasını terk ettiği için depozitteki kalsiyum oranının azaldığı düşünülmektedir. Depozitlerin SEM-EDS ile yüzeysel ve iç kesit analizlerinde, depozitin başlangıç yüzeyinde (alt yüzey) Si oranın fazla ve Ca oranın az olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan silikatların depozitin başlangıç yüzeyinin oluşmasında etkin rol oynadığı ve kalsiyumun ise bu yüzey üzerine sonradan bağ yapmak suretiyle tutunduğu sonucu çıkmaktadır. Gazın arıtılmasıyla siloksanların uzaklaştırılması neticesinde yanma odasında silikat oluşumunun azalmasının bir sonucu olarak depozitin başlangıç yüzeyi oluşmamakta veya bu oluşum uzun sürede olmakta ve kalsiyum bağ yapamayarak oranı azalmaktadır.

Gaz motorunda kullanılan yağlama yağında tespit edilen elementlerin yağın kullanım süresine bağlı olarak konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.43'te, gösterilmektedir. Buna göre, yağlama yağında tespit edilen Ag, Al, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn ve Fe motor ekipmanlarının aşınmasından; K, Na, V ve Si yanma odasındaki kirleticilerden; B, Ba, Mg, P, Zn ve Ca yağda bulunan katkı maddelerinden gelmektedir. Şekil 4.43.a)'ya bakıldığında, aşınma kaynaklı yağlama yağında tespit edilen elementlerden Fe konsantrasyonun diğerlerine kıyasla yüksek olduğu görülmektedir. Bu elementlerin, yağın kullanım süresine göre konsantrasyon

değerlerindeki değişim trendinin genel olarak benzerlik gösterdiği ve 1150 saat süresinde en yüksek değere ulaştığı ve sonrasında azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.43: Gaz motorlarında kullanılan yağlama yağındaki metallerin zamana bağlı olarak konsantrasyonu, a) Aşınma, b) Kirletici, c) Katkı maddesi.

Yağdaki Si konsantrasyonu, yaklaşık 1600 saatlik bir kullanım sonucunda yaklaşık 180 katına çıkmaktadır. Bu durumun nedeni, yanma odasına depo gazıyla gelen siloksanların oksidasyonundan oluşan silisyum oksitlerin belli bir kısmının yağda birikmesidir. 2015 yılında Álvarez-Flórez ve Egusquiza tarafından yapılan çalışmada kullanılan motor yağının, polidimetil siloksan yapılı $[(CH_3)_2SiO]_x$ organosilikon bileşiğinin birikmesiyle kirlendiği sonucuna varılmıştır. Yağlama yağındaki kirlenici kaynaklı elementlerin durumuna Şekil 4.43.b)’den bakıldığında, V, Si ve Na elementlerinin başlangıçta yağda bulunmadığı bununla birlikte, yağın kullanımı süresince Na konsantrasyonunun az miktarda arttığı ancak V değerinin değişmediği görülmektedir. İlaveten, K elementi başlangıçta yağda az miktarda bulunmakta ve yağın kullanımı süresince konsantrasyonu bir miktar artmaktadır.

Yağlama yağının üretiminde kullanılan katkı maddelerinden gelen elementlerin kullanım süresine göre değişimi Şekil 4.43.c)’de verilmiştir. Buna göre Ba yağda bulunmamakta ve yağın kullanımı süresince de miktarı artmamaktadır. B, Mg, P ve Zn elementleri ise başlangıçta 1-6 ppm konsantrasyon aralığında bulunmakta olup bu elementlerin miktarları zamanla önemli ölçüde değişmemektedir. Bununla birlikte yağdaki başlangıç Ca miktarının oldukça yüksek olduğu (yaklaşık 1600 ppm) görülmektedir ancak çalışma süresi ile konsantrasyonları azalmaktadır [Hoang and Pham, 2019]. Ayrıca bu sonuç doğrultusunda, depozitin XRD analizleriyle tespit edilen $CaSO_4$ kristalinin oluşumundan da yağlama yağının sorumlu olduğu söylenebilmektedir. 2012 yılında Palazzotto ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, yeni LFG yağ formülasyonlarının oluşturulmasıyla, yağ ömrünün uzatılmasının sağlanması ve yanma odası birikintileri en aza indirilmesi gerektiği vurgulanmaktadır. Bu kapsamda, mevcut olan ürünlere göre geliştirilen yağın kullanılması neticesinde yağ değişim aralıklarının uzatıldığı, sülfatlı depozit içeriğinin azaltıldığı ve asitlerin aşındırıcı etkilerine karşı koruma sağlandığı ifade edilmektedir.

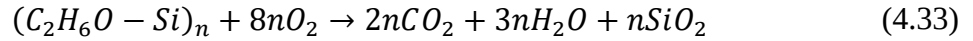
4.2.4. Yanma Odasında Oluşan Metal Oksitlerin Yanma Odasının İç Yüzeylerinde Birikimi

Depozit oluşum mekanizmasının belirlenmesi için yanma odası depozitlerinin karakterize edilmesi önemlidir. Bu kapsamda depozitin morfolojik analiz sonuçlarına göre, depozit oksitlenmiş maddelerden ve kristallerden oluşmaktadır. Yapı olarak amorf ve oldukça gözeneklidir. Depozitin elementel analizleri sonucunda esas

elementler olarak Si, S, Ca, Sn, Sb gibi elementlerin oksitlerini içerdiği görülmektedir. Bununla birlikte, piston halkalarının hareketi için kullanılan yağdan geldiği düşünülen inorganik bileşikler içerir. Yanma odasında depozit oluşumu sürecinde oksijenin rolü önemlidir. Bu öneme işaret eden en önemli kanıtlardan biri depozitlerin elementel analiz sonuçlarıdır. SEM-EDS ve XRF sonuçlarına göre depozitin ağırlıkça yaklaşık olarak yarısı oksijenden oluşmaktadır.

Depo gazındaki bileşiklerin yanma odasında oksidasyonu sonucunda oluşan metal oksitlerin genel oksidasyon tepkimesinin oluşturulması için, depo gazında en yaygın olarak tespit edilen siloksanların genel oksidasyon tepkime formülü (Eşitlik 4.33) referans alınmıştır. Siloksanların oksidasyon tepkimesine göre organik gruba bağlı olan silisyum, yüksek sıcaklık ve basınç altında bağ yapısının bozulmasıyla organik gruptan kopmakta ve oksijenle birleşmesi neticesinde katı formdaki silisyum oksitler oluşmaktadır. Dolayısıyla yanma odasındaki diğer organometalik bileşiklerinde benzer mekanizma ile oksitlenerek metal oksitleri oluşturduğu ifade edilebilmektedir. Eşitlik 4.34'teki mekanizma, organik bileşiklerin genel oksidasyon tepkimesi formülünü temsil etmektedir.

Organosilisyum bileşiklerinin (Siloksanların) yanma tepkimesi:



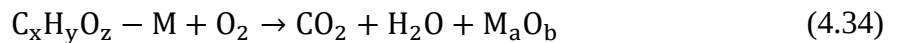
C_2H_6O : Organik grup

Si: Organik gruba bağlı silisyum metali

$(C_2H_6O - Si)_n$: Organometalik bileşik (Siloksan)

SiO_2 : Metal oksit (Silisyum oksit)

Organometalik bileşiklerin genel yanma tepkimesi:



$C_xH_yO_z$: Organik grup

M: Organik gruba bağlı metal

$C_xH_yO_z - M$: Organometalik bileşik

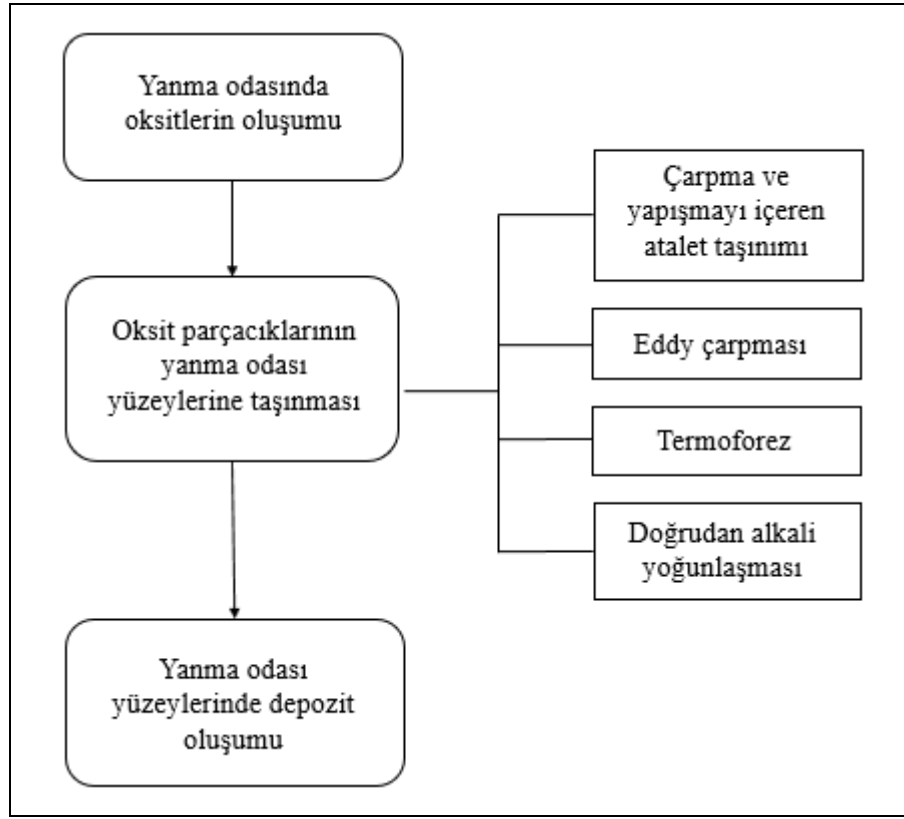
M_aO_b : Metal oksit (MO)

Depozit oluşum mekanizması, motorda meydana gelen birçok olayı açıklamaktadır. Şekil 4.44'te, yanma odası depozitlerinin birikim mekanizması şematik olarak gösterilmektedir. Buna göre, depo gazı motorlarının yanma odasında oluşan metal oksit parçacıklarının motor yüzeyindeki birikimine etkisi olan mekanizmalar çarpma ve yapışmayı içeren atalet taşınımı, Eddy çarpması, termoforez ve doğrudan alkali yoğunlaşmasıdır (DAY) [Baxter, 1993]. Bu mekanizmaların her biri, sırasıyla momentum, türbülans yoğunluğu, sıcaklık gradyanı, alkali buharlarının buhar basıncı gibi belirli bir itici güce sahiptir. Bu itici güçler, bu mekanizmaların her birini kontrol eden çok çeşitli parametrelere yol açmaktadır. Bu mekanizmalar vasıtasıyla metal oksit parçacıklarının yanma odası yüzeylerine ulaşması ve tutunması olayı motorun çalışma periyodu süresince devam ederek depozit katmanı oluşmaktadır. Bu katman, daha ağır parçacıkların atalet çarpması yoluyla birikmesi, hafif parçacıkların girdap çarpması ve/veya termoforez yoluyla birikmesi ve buharların ve gazların ayrıca genel olarak sırasıyla yoğunlaşma ve heterojen reaksiyonlar yoluyla yüzeyde birikmesi yoluyla oluşmaktadır [Lokare, 2008].

Yanma odasındaki depozitin miktarı, depo gazında bulunan bileşiklerden metal oksit (MO) oluşum miktarına ve oluşan bu metal oksitlerden bir kısmının çıkış valfi açıldığında egzoz gazıyla birlikte yanma odasından çıkışına ve bir miktarının yağlama yağında birikmesine bağlı olarak Eşitlik 4.35'te belirtildiği gibidir. Yanma odasında oluşan toplam metal oksit miktarından, egzoz valfinden çıkan metal oksitlerin miktarı ile yağlama yağında biriken metal oksitlerin miktarı çıkarıldığında elde edilen miktar yanma odasının yüzeylerinde biriken metal oksit parçacıklarının miktarıdır. Burada, yanma odası yüzeylerine ulaşan parçacıkların birikiminin hesaplanmasında depozitin birikim hızı (dR_{dep}/dt) parametresi kullanılmaktadır. Eşitlik 4.36'da ifade edilen depozit birikim hızı, belirtilen dört mekanizma yoluyla gerçekleşen parçacık birikiminin toplamını göstermektedir [Yang et al., 2017]. Burada $A_{varış}$ atalet, Eddy çarpması ve termoforetik kuvvetler sayesinde yanma odası yüzeyine ulaşan parçacıkların akısını, $\eta_{yapışma}$ bu parçacıkların yüzeye ulaştıktan sonraki yapışma verimini ve I_v DAY kütle akısını ifade etmektedir.

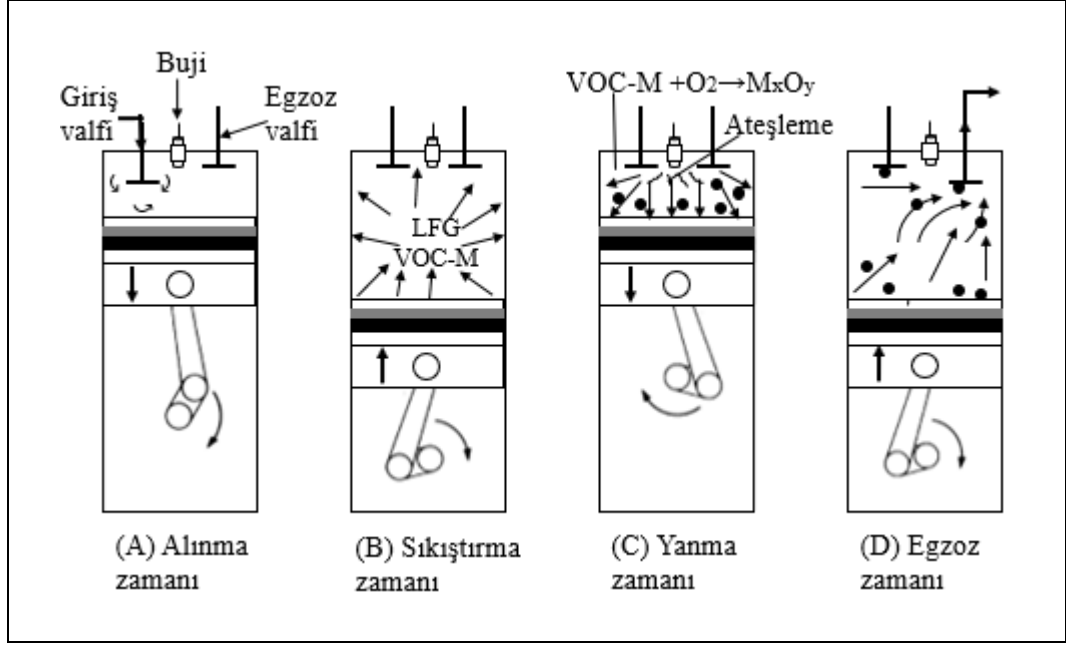
$$\text{Depozit miktarı} = \text{Oluşan MO} - \text{Egzozdan çıkan MO} - \text{Yağda biriken MO} \quad (4.35)$$

$$\frac{dR_{dep}}{dt} = A_{varış}\eta_{yapışma} + I_v \quad (4.36)$$



Şekil 4.44: Yanma odası depozitlerinin birikim mekanizması.

Gaz motorunun yanma odasındaki oksidasyon tepkimeleri sonucunda oluşan metal oksitlerin (MO) bir kısmının yanma odası parçalarının yüzeyindeki birikimi şematik olarak Şekil 4.45'te gösterilmektedir. $t=0$ anında temiz olan motor yüzeyi, $t=t_1$ anında yanma odasında oluşan ilk metal oksit parçacıkları (yüksek yüzey aktivitesine ve yüksek yüzey enerjisine sahip parçacıklar) tarafından ince bir film tabakası şeklinde kaplanarak başlangıç depozit yüzeyi oluşmaktadır ($t=t_2$). Böylelikle, temiz motor yüzeyinin kaplanmasıyla daha fazla nanoparçacığın tutunabileceği yeni bir yüzey meydana gelmektedir. Başlangıç depozit yüzeyinin oluşmasında etkin olan mekanizma termoforez mekanizmasıdır. İlk depozit katmanı oluşuktan sonra büyük ve orta büyüklükteki parçacıkların, bu katman üzerine yapışmaya başlamaktadır [Zhou et al., 2007]. Çarpma mekanizması, atalet çarpması ve Eddy çarpması olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Sonuç olarak $t=t_3$ anında başlangıç birikim yüzeyi ile yanma odasında oluşmaya devam eden metal oksit parçacıkları arasında gerçekleşen kimyasal ve fiziksel etkileşimler neticesinde birikinti kalınlığı artmaya devam etmektedir. Depozitlerin temizlenmesi için motorun bakım nedeniyle durdurulduğu



Şekil 4.46: Depo gazı motorunun yanma odasındaki metal oksit parçacıklarının termoforez mekanizmasıyla birikimi.

Başlangıç depozit katmanı üzerinde metal oksit nanoparçacıklarının birikimine neden olan çarpma ve yapışmayı içeren atalet taşınımı mekanizması için parçacıkların hızlarıyla orantılı olan momentum önemli etkiye sahiptir. Parçacıklar, sahip oldukları momentumun bir sonucu olarak silindir kapağı piston başı yüzeylerine taşınmaktadır. Çarpma ve yapışmayı içeren atalet taşınımı mekanizması şu şekildedir:

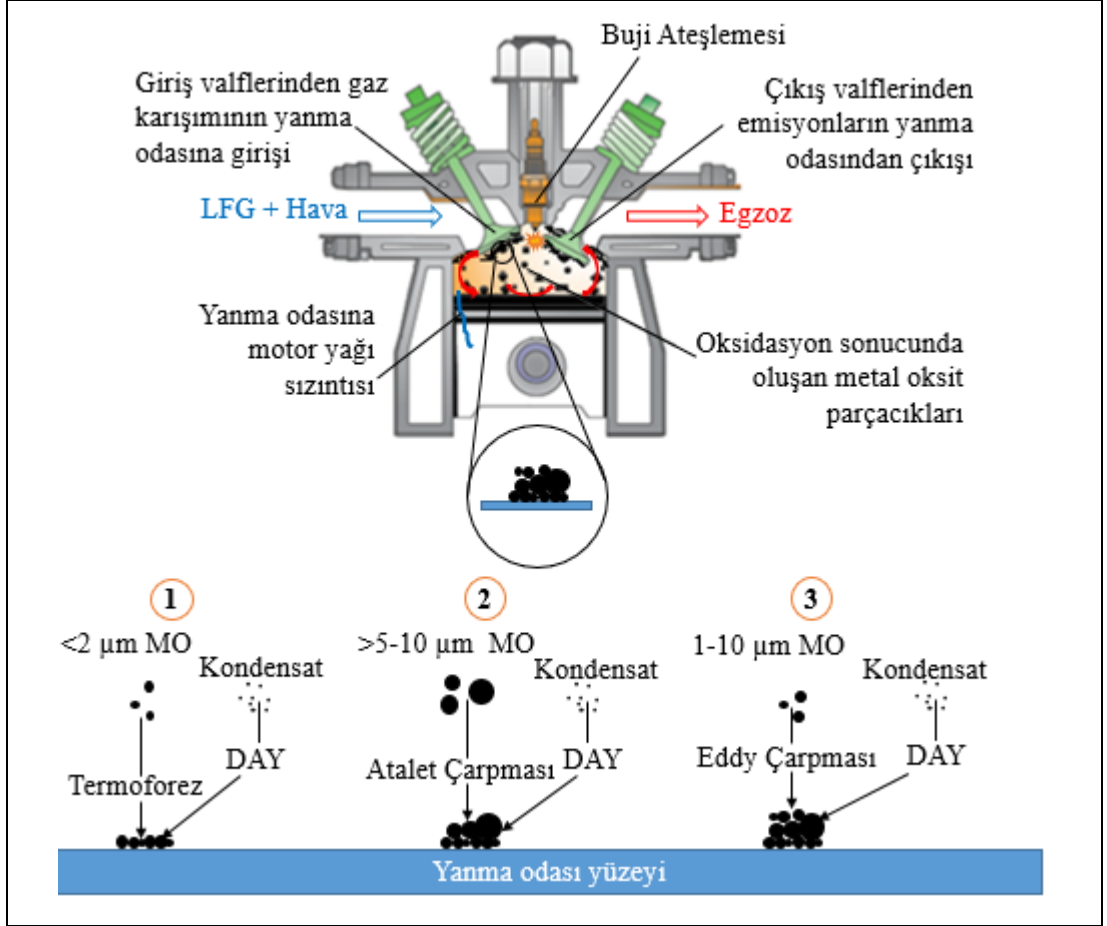
- Yanma odasında oluşan oksit parçacıklar ile gaz aynı akış çizgisinde (*streamline*) birlikte hareket etmektedir.
- Bu esnada yanma odası iç yüzeyine daha yakın bölgelerde akış çizgileri yön değiştirmeye başlamakta ve uzaklaşma eğilimine girmektedir.
- Ancak parçacıklar momentumlarından dolayı yörüngelerini gazdan farklı bir şekilde değiştirebilmektedir.
- Bu durumda parçacıkların yörüngelerindeki sapmadan dolayı, yanma odası iç yüzeyi ve sonrasında birikim yüzeyi ile temas ederek bu yüzeyler üzerinde parçacık birikimine neden olmaktadır.

Metal oksit parçacıklarının atalet ve Eddy taşınımı mekanizmalarıyla yanma odası yüzeylerine ulaşması olayını takip eden yapışma mekanizmasıyla bu parçacıkların bir kısmı yüzeyde tutunarak birikmektedir.

4.2.4.1. Depozit Oluşum Mekanizması Parametrelerinin Genel Değerlendirmesi

Depo gazıyla çalışan gaz motorlarının yanma odalarının iç yüzeylerinde oluşan depozitlerin birikim mekanizmasında parçacık çarpma ve yapışma mekanizmalarının yanı sıra oluşan metal oksit (MO) parçacığı ile yanma odası yüzeyi arasındaki sıcaklık farkından dolayı gerçekleşen termoforezin ve yanma odasındaki alkalilerin buharlaşmasının etkin rol oynadığı bilinmektedir. Depo gazından enerji üretiminde depozit oluşumundan sorumlu mekanizmalar Şekil 4.47’de bir arada gösterilmektedir. İlk aşamada, kaba parçacıklar ($>5-10\ \mu\text{m}$) gaz akış çizgilerinden kaçmak ve ardından yanma odası yüzeyine çarpmak için yeterli ataletle sahiptir. Ancak, geri tepmeleri kolaydır ve oldukça büyük kinetik enerjileri nedeniyle biriktirilemezler. Bundan dolayı, ince parçacıkların termoforez mekanizması ile ($<2\ \mu\text{m}$) birikmesinden sonra temiz yanma odası yüzeyinde başlangıç tabakası oluşmakta ve dolayısıyla çarpan parçacıkların daha kolay tutunması sağlanmaktadır. Bu nedenle, çarpan parçacıkların yapışma olasılığı artmakta ve böylece başlangıç tabakası üzerinde bir tabaka oluşumuna yol açmaktadır. Eddy (girdap) mekanizmasıyla, düşük atalet nedeniyle sadece küçük parçacıklar ($<10\ \mu\text{m}$) akış çizgileri boyunca akmaya devam etmekte ve daha sonra birikim yüzeyine çarparak bu yüzey üzerine çökmektedir [Liu et al., 2018]. Depozit oluşum süreçlerinin tamamında, DAY mekanizması rol oynamaktadır.

2017 yılında Yang ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, birikim mekanizmalarının depozit oluşumu üzerine katkısını anlamak amacıyla, bağıl birikmiş depozit kütlesi terimi raporlanmıştır. Bağıl birikmiş depozit kütlesi, motorun belli bir çalışma süresince birikmiş depozit kütlesinin, toplam depozit kütlesine oranıdır. Buna göre, atalet çarpmasının neden olduğu bağıl birikmiş depozit kütlesi termoforezin neden olduğundan yaklaşık 8 kat ve doğrudan alkali yoğunlaşmanın neden olduğundan 100 kat daha büyüktür. Bu sonuç, depozit oluşumunda atalet çarpmasının en baskın mekanizma olduğunu ve DAY’nin etkisinin nispeten az olduğunu göstermektedir. Motorun yanma odasındaki alkali buharlarının depozit kütlesine katkısı depozit oluşumunun ilk aşamasında sadece %2 iken son aşamada %0,1’dir. Bunun nedeni, çökeltme yüzey sıcaklığındaki bir artışla, alkali fazların doymuş buhar basıncının artmasına bağlı olarak alkali buharının kısmi basıncının doğrudan alkali buhar yoğunlaşmasını karşılayamamasıdır.



Şekil 4.47: Depo gazından enerji üretiminde depozit oluşum mekanizması.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Depo gazından enerji üretimi yapan Odayeri, Kömürcüoda ve Dilovası Tesislerinde çalıştırılan gaz motorlarının silindir kapağında ve piston başında oluşan depozitlerin morfolojik yapısı ve elementel bileşimi incelenerek depozitler karakterize edilmiş ve birikim mekanizması oluşturulmuştur. Depozit numunelerinin morfolojik yapısı SEM ile ve element içerikleri SEM-EDS, ICP-OES, ICP-MS, WDXRF, XRD yöntemleri ile belirlenmiştir. SEM sonuçları neticesinde üst yüzeyin, metal oksit parçacıklarının rastgele birikmesi nedeniyle daha gözenekli, düzensiz ve dalgalı bir yüzey olduğu ancak alt yüzeyin üst yüzeye göre daha pürüzsüz ve kompakt olduğu görülmüştür. SEM kesit görüntülerinden, depozitin iç yüzeyi gözenekli bir şekil alırken üst yüzeyde karnabahar görünümünde düzensiz bir yapı oluşmaktadır. İki yüzey arasındaki bu farkın nedeni, depo gazındaki bileşikler yanma sırasında oksitlenmeye başladığında oluşan metal oksitlerin başlangıçta yanma odası parçalarının temiz yüzeylerine çarptıktan sonra yüzeye yapışmasının beraberinde eriyerek düz bir tabaka oluşturmasıdır. Yüzeyin tamamen kaplanmasıyla oluşan ilk depozit tabakası üzerine metal oksit parçacıklarının bağlanmasıyla depozit zamana bağlı olarak kalınlaşmaktadır.

Bu çalışmada, yanma odası depozitlerinin elementel bileşiminin SEM-EDS analiziyle belirlenmesi için analiz yöntemi geliştirilmiştir. ICP-OES, ICP-MS ve XRF analizlerinde depozitteki miktarı %0,1'den yüksek olarak tespit edilen elementler (O, Si, Ca, S, Sb, Sn, Mg, Na, Fe, Al) ile sadece SEM-EDS'de tespit edilebilen C ve N elementleri olmak üzere toplam 12 element SEM-EDS'de tayin edilmiştir. SEM mikrografisinin üzerinde farklı büyüklükte seçilen alanlarda bu 12 elementin taraması yapılarak ağırlık oranları belirlenmiş ve sonuçlar ortalama şeklinde verilmiştir. Farklı alan analizi ile elementlerin depozitteki ağırlık oranlarının belirlenmesindeki hata payı en aza indirgenmiştir. Ayrıca, depozitlerin alt ve üst yüzeylerinin yanı sıra iç kesit yüzeyi de analiz edilerek gaz motorunun bir çalışma periyodu boyunca (yaklaşık 1600 saat) oluşan depozit kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. SEM-EDS tekniğiyle analizi yapılan üç yüzeydeki oksijen miktarı depozitin toplam kütlelerinin yaklaşık olarak yarısına eşittir. SEM-EDS analizi, depozitin yanma odası parçalarının metal yüzeyine yapışan tarafı olan alt yüzeydeki element dağılımı ile birikintinin bittiği ve yanma odası iç ortamıyla temas halindeki tarafı olan üst yüzeydeki element dağılımının

birbirinden farklı olduğunu göstermiştir. Buna göre Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerinin alt yüzeyindeki esas elementlerin ağırlık oranlarının (%) sıralaması $O>Si>C>S>Ca>Sb>N>Sn$ şeklindeyken, üst yüzeylerinde $O>Ca>S>Si>C>Sb>Sn>N$ şeklindedir. Dilovası depozitlerinin alt yüzeyindeki esas elementlerin ağırlık oranlarının sıralaması $O>Si>C>Sb>Ca>S>N>Sn$ şeklindeyken üst yüzeyinde $O>Si>Sb>C>Sn>Ca>S>N$ şeklindedir. Depozitlerin iç kesit yüzeyinde silisyum miktarı yukarıdan aşağıya doğru artarken, sülfür ve kalsiyum miktarları azalmıştır. Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerindeki elementlerin dağılımı yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen Dilovası depozitlerinin elementel dağılımı oldukça farklıdır. Bu sonuçlar gösteriyor ki, depolanan katı atığın niteliğine bağlı olarak depo gazının bileşimi farklılık gösterebilmekte ve bu durum depozitin içeriğini etkilemektedir. Dilovası depozitinin içeriğinde özellikle Sb miktarının diğer tesislerin depozit içeriğine göre yüksek çıkmasının sebebinin, Sb içeriği yüksek olan atıkların daha fazla depolanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

ICP-OES ve ICP-MS teknikleriyle Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V ve Zn elementleri olmak üzere 28 element depozitlerde tayin edilmiştir. Buna göre Odayeri ve Kömürcüoda tesislerine ait depozitlerde Ca, S, Sb, Si ve Sn elementlerinin ağırlık oranları %1'in üzerindeyken, Dilovası tesisine ait depozitlerde bu elementlere ilaveten As bulunmuştur. Bu elementlerin dışında kalan elementlerin ise depozitlerdeki miktarlarının %1'in altında olduğu belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında EDXRF ve WDXRF tekniklerinin kullanılması neticesinde gaz motorunda oluşan depozitin analizi için uygun XRF yöntemi belirlenmiştir. Buna göre, yanma odası depoziti oksit formunda olduğu için depozitteki oksijen miktarını tespit etme kabiliyetine sahip olan WDXRF yöntemi, depozitin elementel bileşiminin belirlenmesi için daha uygun bir yöntemdir. Depozitlerde Al, As, Bi, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, O, P, S, Sb, Si, Sn, Sr, Ti ve Zn olmak üzere toplam 23 element tespit edilmiştir. XRF analizinde belirlenen O miktarı SEM-EDS sonuçlarına benzer bir şekilde depozitin yaklaşık olarak ağırlıkça yarısını oluşturmaktadır. O haricindeki diğer elementlerin dağılımı ise ICP yöntemlerinden elde edilen sonuçlara benzerdir. XRF analizi ile miktarı ağırlıkça %1'in üzerinde olan elementler Ca, S, Sb, Si ve Sn'dir.

SEM-EDS, ICP-OES, ICP-MS ve XRF analiz yöntemleriyle Ca, S, Si, Sb ve Sn elementleri esas element olarak belirlenmiştir. Tüm elementel analiz sonuçlarının

doğrusal regresyon analizi neticesinde Odayeri ve Kömürcüoda Enerji Üretim Tesislerine ait depozitlerin R^2 değerlerinin yüksek olduğu ancak Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait depozitin R^2 değerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Elementel analiz metotlarıyla tespit edilen ortak elementlerin (Al, Ca, Fe, Mg, Na, S, Si, Sb, Sn) ağırlık oranları çoğunlukla birbiriyle bağdaşmakla birlikte özellikle Al, Fe ve Mg elementlerinin SEM-EDS sonuçlarının ICP ve XRF sonuçlarıyla bağdaşma oranı düşüktür.

Yanma odasındaki bileşiklerin oksidasyonu esnasında bazı elementlerin kristal forma dönüşerek depozit bünyesinde biriktiği XRD analiziyle ortaya çıkarılmıştır. Odayeri ve Kömürcüoda Enerji Üretim Tesislerine ait depozitlerin kırınım grafiğinden kristalleşmenin olduğu ancak Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerde kristalleşmenin tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür. Odayeri ve Kömürcüoda depozitlerinde CaSO_4 ve SiO_2 kristalleri tespit edilirken Dilovası depozitlerinde sadece CaSO_4 kristali mevcuttur. Depozit içinde bulunan Si, Ca ve S elementlerinin kristal formda bileşikler oluşturduğu görülmektedir.

Depozitlerin çoklu elementel analiz sonuçları, Si, S, Ca, Sb, Sn, C ve N'nin %1'den yüksek ağırlık oranına sahip olduğunu göstermiştir. Bu elementlerin oksidasyon kimyasına bağlı olarak Si, S ve Sb oksitlerin, bu elementleri içeren depo gazındaki uçucu organik bileşiklerden (siloksanlar, merkaptanlar, diğer organometalik bileşikler) ve Ca oksitlerin ise yanma odasına bir miktar sızan motor yağlama yağındaki kalsiyumlu katkı maddelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Depozitteki silisyumun oluşumundan sorumlu bileşik olan depo gazındaki siloksanlar, metanın yanması esnasında okside olarak SiO_2 'leri oluşturmaktadır. Depozitteki sülfürlü bileşikler de aynı şekilde okside olarak sülfürlü gazları oluşturmakta ve bu gazlar yağdaki kalsiyumlu bileşiklerin yanmasıyla açığa çıkan kalsiyum ile tepkimeye girerek kristal formda CaSO_4 'ı oluşturmaktadır. Depozitlerde tespit edilen Sb ve Sn'nin kaynağının ise, depo gazında bulunan tetrametilkalay ve trimetilantimon gibi organometalik bileşikler olduğu belirlenmiştir. Depozitteki karbonun ve azotun kaynağı ise, depo gazında bulunan hidrokarbonlar ve NH_3 bileşikleridir.

Depo gazıyla ve motor yağlama yağıyla yanma odasına gelen ve bünyesinde element bulunduran bileşiklerin yanma odasındaki oksidasyon tepkimeleri neticesinde oluşturduğu metal oksit ve kristal nanoparçacıklarının bir kısmı egzoz valfinden yanma odasını terk ederken kalan kısmı yanma odası parçalarında birikmektedir. Bu parçacıkların birikmesinde en etkin mekanizmaların çarpma ve yapışmayı içeren atalet

taşınımının, sıcaklık gradyanından dolayı gerçekleşen termoforezin ve yanma odasındaki alkali buharlarının doğrudan yoğunlaşmasının olduğu belirlenmiştir. Küçük parçacıkların ($<2 \mu\text{m}$) termoforez mekanizması ile birikmesinden sonra büyük parçacıkların daha kolay tutunmasını sağlayan yüzey oluşmaktadır ve bundan sonra atalet çarpması mekanizmasıyla büyük parçacıklar da ($>5-10 \mu\text{m}$) yüzeyde birirmektedir. Eddy çarpmasının depozit oluşumuna katkısı az olmakla birlikte küçük parçacıklar ($1-10 \mu\text{m}$) bu mekanizmayla birikim yüzeyine çarparak üzerine çökmektedir.

Yapılan bu tez çalışması kapsamında edinilen bulgular ışığında gelecekte yapılması gereken çalışmalar önerilmiştir. Buna göre içten yanmalı gaz motorlarında depozit birikimini önlemek amacıyla depozitte esas element olarak tespit edilen elementleri içeren bileşikler (siloksanlar, H_2S , merkaptanlar vb.) depo gazından uzaklaştırılmalı ve kalsiyum içeriği düşük olan motor yağlama yağı kullanılmalıdır. Çünkü Odayeri Enerji Üretim Tesisindeki gaz motorunun piston başı ve silindir kapağı depozitlerindeki SiO_2 , SO_3 ve CaO ağırlık oranlarının toplamı sırasıyla %97,4 ve %98,7'ye eşitken; Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisinde %98,8 ve %99,1'e eşittir. Dilovası Enerji Üretim Tesisindeki gaz motorunun piston başı ve silindir kapağı depozitlerindeki SiO_2 , SO_3 , CaO , As_2O_3 ve Sb_2O_3 ağırlık oranlarının toplamı ise sırasıyla %98,0 ve %99,7'ye eşittir. Yapılan daha önceki araştırma çalışmalarında, motor içindeki depozitlerin ana sebebinin depo gazında bulunan siloksanlar olduğu ve depozitin temel bileşeninin silikatlar olduğu vurgulanmıştır. Ancak, yanma odasında oluşan depozitin elementel içeriğine bakıldığında, silikatlar kadar sülfür oksitlerin ve kalsiyum oksitlerin de önemli oranda depozit oluşumuna katkısı bulunmaktadır. Bundan dolayı yapılan bu tez çalışmasında, depo gazındaki siloksanlara ilaveten diğer bileşiklerinde depozit oluşumuna neden olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Gaz arıtma sistemleri dikkatli bir şekilde değerlendirilmeli ve depozitteki esas elementlerden sorumlu olan her bir bileşiği depo gazından uzaklaştırabilecek şekilde tasarlanmalıdır. Aktif karbon ve diğer adsorbanlar (silika jel, kil) kullanılarak depo gazından siloksanların uzaklaştırılması için sunulan ve çoğunlukla laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışmalar yapılmıştır. Depo gazı arıtma tesisi üreticileri, istenmeyen bileşikleri adsorbe edebilecek daha iyi arıtma sistemlerinin tasarımı için sahada daha fazla çalışma yapmalıdır. Bu sayede gaz motorunda oluşan depozit birikme miktarı azalacak ve birikme süresi uzayacağı için motorun normal bakım

periyodunda temizlenmesi ile depozit oluşumundan kaynaklanan motor, bakım ve işletme sorunları giderilecektir.

KAYNAKLAR

- Ajhar M., Travesset M., Yüce S., Melin T., (2010), “Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview”, *Bioresource Technology*, 101 (9), 2913–2923.
- Allen M.R., Braithwaite A., Hills C.C., (1996), “Analysis of the trace volatile organic compounds in landfill gas using automated thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 62 (1), 43–52.
- Allen M.R., Braithwaite A., Hills C.C., (1997), “Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U.K Waste Disposal Sites”, *Environmental Science Technology*, 31, 1054-1061.
- Arnold M., Kajolinna T., (2010), “Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas” *Waste Management*, 30, 1011–1017.
- Badjagbo K., Furtos A., Alae M., Moore S., Sauv  S., (2009), “Direct Analysis of Volatile Methylsiloxanes in Gaseous Matrixes Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Tandem Mass Spectrometry”, *Analytical Chemistry*, 81, 7288–7293.
- Badjagbo K., H roux M., Alae M., Moore S., Sauv  S., (2010), “Quantitative Analysis of Volatile Methylsiloxanes in Waste-to-Energy Landfill Biogases Using Direct APCI-MS/MS”, *Environmental Science and Technology*, 44, 600–605.
- Baxter L.L., (1993), “Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach”, *Biomass and Bioenergy*, 4(2), 85-102.
- Bentley R., Chasteen T.G., (2002), “Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth”, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66 (2), 250–271.
- Bolelli G., Bursi M., Lusvarghi L., Manfredini T., Matikainen V., Rigon R., Vuoristo P., (2018), “Tribology of FeVCrC coatings deposited by HVOF and HVAF thermal spray processes”, *Wear*, 394–395, 113-133.
- Calbry-Muzyka A.S., Gantenbein A., Schneebeli J., Frei A., Knorpp A.J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A., (2019), “Deep removal of sulfur and trace organic compounds from biogas to protect a catalytic methanation reactor, *Chemical Engineering Journal*, 360, 577–590.
- Cheng S.S., (1994), “A physical mechanism for deposit formation in a combustion chamber”, *Journal of Fuels & Lubricants*, 103(4), 944-953.
- Chiche D., Diverchy C., Lucquin A.C., Porcheron F., Defoort F., (2013), “Synthesis Gas Purification”, *Oil Gas Science Technology*, 68 (4), 707–723.

Chin K.F., Wan C., Li Y., Alaimo C.P., Green P.G., Young T. M., Kleeman M.J., (2020), “Statistical analysis of trace contaminants measured in biogas”, *Science of the Total Environment*, 729, 138702.

Demirbaş A., (2005), “Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31 (2), 171–192.

Diaby M., Sablier M., Le Negrate A., El Fassi M., Bocquet J., (2009), “Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation”, *Carbon*, 47 (2), 355–66.

Dimkovski Z., Bååth L., Rosén S., Ohlsson R., Rosén B.G., (2011), “Interference measurements of deposits on cylinder liner surfaces”, *Wear*, 270 (3–4), 247–251.

Dincer F., Odabasi M., Muezzinoglu A., (2006), “Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography–mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1122 (1–2), 222–229.

Eklund B., Anderson E.P., Walker B.L., Burrows D.B., (1998), “Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill”, *Environmental Science Technology*, 32, 2233–2237.

Fairweather R.J., Barlaz M.A., (1998), “Hydrogen sulfide production during decomposition of landfill inputs”, *Journal of Environmental Engineering*, 124, 353–361.

Feldmann J., Hirner A.V., (1995), “Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 60 (2–4), 339–359.

Florez-Alvarez J., Egusquiza E., (2015), “Analysis of damage caused by siloxanes in stationary reciprocating internal combustion engines operating with landfill gas”, *Engineering Failure Analysis*, 50, 29–38.

Flytzani-Stephanopoulos, M., Zhu, T., Li, Y., (2000), “Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO₂-laden gas streams”, *Catalysis Today*, 62, 145–158.

Gardner N., Manley B.J.W., Pearson J.M., (1993), “Gas emissions from landfills and their contributions to global warming”, *Applied Energy*, 44 (2), 165–174.

Gersen S., Visser P., van Essen M., Brown M., Lewis A., Levinsky H., (2019), “Impact of silica deposition on the performance of gas-fired domestic appliances caused by the combustion of siloxanes in the fuel”, *Renewable Energy*, 132, 575–586.

Ghorbel L., Tatin R., Couvert A., (2014), “Relevance of an organic solvent for absorption of siloxanes”, *Environmental Technology*, 35 (3), 72–82.

Glindemann D., Morgenstern P., Wennrich R., Stottmeister U., Bergmann A., (1996), "Toxic oxide deposits from the combustion of landfill gas and biogas", *Environmental Science and Pollution Research*, 3, 75–77.

Glindemann D., Novak J.T., Murthy S.N., Gerwin S., Forbes R., Higgins M., (2004) "Standardized biosolids incubation, headspace odor measurement and odor production consumption cycles", in: *Proceedings Water Environment. Federation and AWWA Odors and Air Emissions Conference*, Bellevue, Washington.

González C. R.-N., Björklund E., Forteza R., Cerdà V., (2013), "Volatile organic compounds in landfill odorant emissions on the island of Mallorca", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93 (4), 434–449.

Hoang A.T., Pham V.V., (2019), "Impact of Jatropha Oil on Engine Performance, Emission Characteristics, Deposit Formation, and Lubricating Oil Degradation", *Combustion Science and Technology*, 191 (3), 504–519.

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

Ilgen G., Glindemann D., Herrmann R., Hertel F., Huang J.-H., (2008), "Organometals of tin, lead and mercury compounds in landfill gases and leachates from Bavaria, Germany", *Waste Management*, 28, 1518–1527.

Jorand F., Brun M., Blin-Simian N., Sahetchian K., (2000), "Formation of combustion chamber deposits during ignition delay", *Combustion Science and Technology*, 151 (1), 189–203.

Kim K.-H., Baek K.S.O., Choi Y.-J., Sunwoo Y., Jeon E.-C., Hong J.H., (2006), "The emissions of major aromatic VOC as landfill gas from urban landfill sites in Korea", *Environmental Monitoring and Assessment*, 118, 407–422.

Kleinhans U., Wieland C., Frandsen F.J., Spliethoff H., (2018), "Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior", *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 65-168.

Kleinhans U., Wieland C., Babat S., Spliethoff H., (2019), "Large Eddy Simulation of a particle-laden flow around a cylinder: Importance of thermal boundary layer effects for slagging and fouling", *Fuel*, 241, 585-606.

Konkol I., Cebula J., Bohdziewicz J., Piotrowski K., Sakiewicz P., Piechaczek-Wereszczyńska M., Cenian A., (2020), "Mineral deposit formation in gas engines during combustion of biogas from landfills and municipal WWTP", *Ecological Chemistry and Engineering S*, 27(3), 347-356.

Konkol I., Cebula J., Swierczek L., Piechaczek-Wereszczyńska M., Cenian A., (2022), "Biogas Pollution and Mineral Deposits Formed on the Elements of Landfill Gas Engines", *Materials*, 15, 2408.

Kymäläinen M., Lähde K., Arnold M., Kurola J.M., Romantschuk M., Kautola H., (2012), “Biogasification of biowaste and sewage sludge–Measurement of biogas quality”, *Journal of Environmental Management*, 95, 122–127.

Langford V., Gray J., MacLagan R., McEwan M., (2013), “Detection of siloxanes in landfill gas and biogas using SIFT-MS”, *Current Analytical Chemistry*, 9, 558–564.
Läntelä J., Rasi S., Lehtinen J., Rintala J., (2012), “Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling”, *Applied Energy*, 92, 307–314.

Lee B.E., Fletcher C.A.J., Shin S.H., Kwon S.B., (2002), “Computational study of fouling deposit due to surface-coated particles in coal-fired power utility boilers”, *Fuel* 81, 2001–2008.

Li, S., Xu, T., Sun, P., Zhou, Q., Tan H., Hui, S., (2008), “NO_x and SO_x emissions of a high sulfur self-retention coal during air-staged combustion”, *Fuel*, 87, 723–731.

Li Y., Alaimo C.P., Kim M., Kado N.Y., Peppers J., Xue J., Wan C., Green P.G., Zhang R., Jenkins B.M., Vogel C.F. A., Wuertz S., Young T.M., Kleeman M.J., (2019), “Composition and Toxicity of Biogas Produced from Different Feedstocks in California”, *Environmental Science and Technology*, 53, 11569–11579.

Liamsanguan C., Gheewala S.H., (2008), “LCA: A decision support tool for environmental assessment of MSW management systems”, *Journal of Environmental Management*, 87, 132–138.

Liu Y., Cheng L., Ji J., Wang Q., Fang M., (2018), “Ash deposition behavior of a high-alkali coal in circulating fluidized bed combustion at different bed temperatures and the effect of kaolin”, *The Royal Society of Chemistry*, 8, 33817–33827.

Liu Z., Li J., Zhu M., Wang Q., Lu X., Zhang Y., Zhang Z., Zhang D., (2019), “Morphological and Mineralogical Characterization of Ash Deposits during Circulating Fluidized Bed Combustion of Zhundong Lignite”, *Energy Fuels*, 33, 2122–2132.

Lokare S. S., (2008), “A Mechanistic Investigation of Ash Deposition in Pulverized-Coal and Biomass Combustion”, *Doktora tezi*, Brigham Young University.

Lomans B.P., van der Drift C., Pol A., Op den H.J.M., (2002), “Camp Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds”, *Cellular and Molecular Life Sciences*, CMLS, 59, 575–588.

Maillefer S., Lehr C.R., Cullen W.R., (2003), “The analysis of volatile trace compounds in landfill gases, compost heaps and forest air”, *Applied Organometallic Chemistry*, 17, 154–160.

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

Maryutina T.A., Soin A.V., (2009), “Novel approach to the elemental analysis of crude and diesel oil”, *Analytical Chemistry*, 81, 5896–5901.

Materazzi M., Lettieri P., Mazzei L., Taylor R., Chapman C., (2015), “Fate and behavior of inorganic constituents of RDF in a two-stage fluid bed-plasma gasification plant”, *Fuel*, 150, 473–485.

McBean E.A., (2008), “Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters”, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 35, 431-436.

McGilvery C.M., Jiang J., Rounthwaite N.J., Williams R., Giuliani F., Britton T.B., (2020), “Characterization of carbonaceous deposits on diesel injector nozzles”, *Fuel*, 274, 117629.

Mescia D., Hernáíndez S.P., Conoci A., Russo N., (2011), “MSW landfill biogas desulfurization”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7884–7890.

Mitra S. K., Jiang K., Haas K., Feldmann J., (2005), “Municipal landfills exhale newly formed organotins”, *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 1066–1068.

Moreno A.I., Arnáiz N., Font R., Carratalá A., (2014), “Chemical characterization of emissions from a municipal solid waste treatment plant”, *Waste Management*, 34, 2393–2399.

Müller, M., Schnell, U., Scheffknecht, G., (2013), “Modelling the fate of sulphur during pulverized coal combustion under conventional and oxy-fuel conditions”, *Energy Procedia*, 37, 1377 – 1388.

Nair A.T., Senthilnathan J., Nagendra S. M. S., (2019), “Emerging perspectives on VOC emissions from landfill sites: Impact on tropospheric chemistry and local air quality”, *Process Safety and Environmental Protection*, 121, 143–154.

Nair N., Vas A., Zhu T., Sun W., Gutierrez J., Chen J., Egolfopoulos F., Tsotsis T.T., (2013), “Effect of Siloxanes Contained in Natural Gas on the Operation of a Residential Furnace”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (18), 6253–6261.

Nair N., Zhang X.W., Gutierrez J., Chen J., Egolfopoulos F., Tsotsis T., (2012), “Impact of Siloxane Impurities on the Performance of an Engine Operating on Renewable Natural Gas”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (48), 15786–15795.

Naja G.M., Alary R., Bajeat P., Bellenfant G., Godon J.J., Jaeg J.P., et al. (2011), “Assessment of biogas potential hazards”, *Renewable Energy*, 36, 3445–3451.

Narros A., Del Peso M.I., Mele G., Vinot M., Fernández E., Rodríguez M.E., (2009), “Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on tenax tubes and TD-GC-MS”, *Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 5 - 9 October 2009.

Nelson A.J., Reynolds J.G., Roos J.W., (2002), "Comprehensive characterization of engine deposits from fuel containing MMT[®]", *The Science of the Total Environment*, 295, 183–205.

Obis M. F., Germain P., Troesch O., Spillemaecker M., Benbelkacem H., (2017), "Valorization of MSWI bottom ash for biogas desulfurization: Influence of biogas water content", *Waste Management*, 60, 388–396.

O'Brien C., (2001), "Formation Mechanisms of Combustion Chamber Deposits", Doktora tezi, Massachusetts Institute of Technology.

Ohannessian A., Desjardin V., Chatain V., Germain P., (2008), "Volatile organic silicon compounds: the most undesirable contaminants in biogases", *Water Science & Technology*, 58(9), 1775-17781.

Östürk Ö., Sevimoğlu O., (2017), "Çöp gazından gelen siloksanların enerji üretimindeki sınırlamaları ve gazdan uzaklaştırma metotları", *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7, 42-53.

Östürk Ö., Sevimoğlu O., (2020), "Identification of major and minor elements by multiple analysis responsible for deposit formation on engine utilizing landfill gas", *Fuel*, 277, 118125.

Östürk Ö., Sevimoğlu O., (2021), "Trace elements microanalysis of metal oxides in deposit formed on combustion chamber surface of landfill gas engine using focused ion beam/scanning electron microscopy technique", *Engineering Failure Analysis*, 123, 105297.

Paik, S.C., Chung, J.S., (1995), "Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, 5, 233-243.

Palazzotto J. D., Timar J., Beckman A. T., (2018), "Design and Development of a New Landfill/Biogas Engine Oil for Modern, High BMEP Natural Gas Engines", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 134, 082808.

Palmiotto M., Fattore E., Paiano V., Celeste G., Colombo A., Davoli E., (2014), "Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: Toxicological risk and odor nuisance effects", *Environmental International*, 68, 16–24.

Pan H., Geng Y., Jiang P., Dong H., Sun L., Wu R., (2018), "An energy-based sustainability evaluation on a combined landfill and LFG power generation system", *Energy*, 143, 310–322.

Piechota G., Hagmann M., Buczkowski R., (2012), "Removal and determination of trimethylsilanol from the landfill gas", *Bioresource Technology*, 103, 16–20.

Piechota G., Igliński B., Buczkowski R., (2013), "Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes", *Energy Conversion and Management*, 68, 219–226.

Piechota G., Igliński B., Buczkowski R., (2015), “An experimental approach for the development of direct-absorption sampling method for determination of trimethylsilanol and volatile methylsiloxanes by the GC-MS technique in landfill gas”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95 (9), 867–877.

Pinel-Raffaitin P., Amouroux D., LeHécho I., Rodríguez-Gonzalez P., Potin-Gautier M., (2008), “Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills”, *Water Research*, 42, 987–996.

Pinel-Raffaitin P., Pecheyran C., Amouroux D., (2008), “New volatile selenium and tellurium species in fermentation gases produced by composting duck manure”, *Atmospheric Environment*, 42, 7786–7794.

Popat S.C., Deshusses M.A., (2008), “Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: opportunities and challenges”, *Environmental Science & Technology*, 42 (22), 8510–8515.

Porowska D., (2016), “Assessment of a degree of geochemical maturation and activity of a closed landfill site in Poland”, *Environmental Earth Science*, 75 (33), 1–8.

Rasi S., Lantela J., Rintala J., (2011), “Trace compounds affecting biogas energy utilization—A review”, *Energy Conversion and Management*, 52, 3369–3375.

Rasi S., Lehtinen J., Rintala J., (2010), “Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatment plants, landfills, and co-digestion plants”, *Renewable Energy*, 35, 2666–2673.

Rey M.D., Font R., Aracil I., (2013), “Biogas from MSW landfill: Composition and determination of chlorine content with the AOX (adsorbable organically bound halogens) technique”, *Energy*, 63, 161–167.

Rivera-Montenegro L., Valenzuela E.I., González-Sánchez A., Muñoz R., Quijano G., (2022), “Volatile Methyl Siloxanes as Key Biogas Pollutants: Occurrence, Impacts and Treatment Technologies”, *Bio Energy Research*, 1-16.

Roles J., Verstraete W., (2004), “Occurrence and origin of phosphine in landfill gas”, *Science of The Total Environment*, 327, 185–196.

Rollinson A.N., (2018), “Fire, Explosion and chemical toxicity hazards of gasification energy from waste”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 54, 273–280.

Saral A., Demir S., Yıldız S., (2009), “Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul-Turkey via a modelling approach”, *Journal of Hazardous Material*, 168 (1), 338–345.

Schweigkofler M., and Niessner R., (1999), “Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis”, *Environmental Science and Technology*, 33, 3680–3685.

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

Schwind R.A., Wooldridge M.S., (2020), "Effects of organic silicon compounds on syngas auto-ignition behavior", *Combustion and Flame*, 212, 234–241.

Sel I., Çakmakçı M., Özkaya B., Altan H.S., (2016), "Case study on prediction of remaining methane potential of landfilled municipal solid waste by statistical analysis of waste composition data", *Waste Management*, 56, 310–317.

Sevimoğlu O., (2015), "Assessment of limiting factors for potential energy production in waste to energy projects", *Fresenius Environmental Bulletin*, 24 (7), 2362–2373.

Sevimoğlu O., Tansel B., (2013a), "Effect of persistent trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: A case study", *Waste Management*, 33 (1), 74–80.

Sevimoğlu O., Tansel B., (2013b), "Composition and source identification of deposits forming in landfill gas (LFG) engines and effects of activated carbon treatment on deposit composition", *Journal of Environmental Management*, 128, 300–305.

Sheng, C., Xu, M., Zhang, J., Xu, Y., (2000), "Comparison of sulphur retention by coal ash in different types of combustors", *Fuel Processing Technology*, 64, 1-11.

Smith G.C., Hopwood A.B., Titchener K.J., (2002), "Microcharacterization of heavy-duty diesel engine piston deposits", *Surface and Interface Analysis*, 33, 259–268.

Stanuch I., Sozańska M., Biegańska J., Cebula J., Nowak J., (2020), "Fluctuations of the elemental composition in the layers of mineral deposits formed on the elements of biogas engines", *Scientific Reports*, 10, 4244.

Storey J.M., Theiss T.J., Kass M.D., Finney C.E.A., Lewis S., Kaul B.C., Besmann T.M., Thomas J.F., Rogers H., Sepaniak M., (2014), "Fuel Flexibility: Landfill Gas Contaminant Mitigation for Power Generation", ORNL/TM-2014/44, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN, United States.

Struk M., Vítězová M., Vítěz T., Bartoš M., Kushkevych I., (2019), "Modřice plant anaerobic digester: microbial distribution and biogas production", *Water, Air, & Soil Pollution*, 230 (240), 1–13.

Surita S.C., Tansel B., (2015), "Preliminary investigation to characterization deposits forming during combustion of biogas from anaerobic digesters and landfills", *Renewable Energy*, 80, 674–681.

Suryantoro M.T., Sugiarto B., Mulyadi F., (2016), "Growth and characterization of deposits in the combustion chamber of a diesel engine fueled with B50 and Indonesian biodiesel fuel (IBF)", *Biofuel Research Journal*, 3 (4), 521-527.

Suzuki K., Cox A.G., Mcleod C.W., Stoddart J., (2002), “Multi-element analysis of landfillgas by ICP emission and mass spectrometry”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82 (11-12), 815–823.

Takuwa Y., Matsumoto T., Oshita K., Takaoka M., Morisawa S., Takeda N., (2009), “Characterization of trace constituents in landfill gas and a comparison of sites in Asia”, *Journal of Material Cycles and Waste Management* volume, 11, 305–311.

Talbot L., (1980), “Thermophoresis of particles in a heated boundary layer”, *Journal of Fluid Mechanics*, (1980), 101(4), 737-758.

Tansel B., Surita S.C., (2014a), “Oxidation of siloxanes during biogas combustion and nano-toxicity of Si-based particles released to the atmosphere”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 37 (1), 166–173.

Tansel B., Surita S.C., (2014b), “Differences in volatile methyl siloxane (VMS) profiles in biogas from landfills and anaerobic digesters and energetics of VMS transformations”, *Waste Management*, 34, 2271–2277.

Tansel B., Surita S.C., (2016), “Selectivity and limitations of carbon sorption tubes for capturing siloxanes in biogas during field sampling”, *Waste Management*, 52, 122–129.

Tansel B., Surita S.C., (2019), “Managing siloxanes in biogas-to-energy facilities: Economic comparison of pre- vs post-combustion practices”, *Waste Management*, 96, 121–127.

Thayer J. S., (2010), “Roles of Organometal(loid) Compounds in Environmental Cycles”, *Metal Ions in Life Sciences*, 7, 1–32.

Tozlu A., Özahi E., Abuşoğlu A., (2016), “Waste to energy technologies for municipal solid waste management in Gaziantep”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 809–815.

Tucker E. L., Chickering G. W., Spreadbury C. J., Laux S. J., Townsend T. G., (2020), “A componential approach for evaluating the sources of trace metals in municipal solid waste”, *Chemosphere*, 127524.

Urban W., Lohmann H., Salazar Gómez J.I., (2009), “Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 193 (1), 359–366.

Wang G., Zhang Z., Hao Z., (2019), “Recent advances in technologies for the removal of volatile methylsiloxanes: A case in biogas purification process”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49 (24), 2257–2313.

Wang Q., Zuo X., Xia M., Xie H., He F., Shen S., Bouazza A., Zhu L., (2019), “Field investigation of temporal variation of volatile organic compounds at a landfill in Hangzhou, China”, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 18162–18180.

Weidenlener A., Pfeil J., Kubach H., Koch T., Forooghi P., Frohnapfel B., Magagnato F., (2018), “The influence of operating conditions on combustion chamber deposit surface structure, deposit thickness and thermal properties”, *Automotive Engine Technology*, 3, 111-127.

Wheless E., Pierce J., (2004), “Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update”, SWANA 27th Landfill Gas Conference, San Antonio, North America, Mart 2004.

Wichman I.S., (2003), “Material flammability, combustion, toxicity and fire hazard in transportation”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29 (3), 247–299.

Xia Y., Zhang H., Phoungthong K., Shi D.-X., Shen W.-H., Shao L.-M., He P.-J., (2015), “Leaching characteristics of calcium-based compounds in MSWI Residues: From the viewpoint of clogging risk”, *Waste Management*, 42, 93–100.

Wu T., Wang X., Li D., Yi Z. (2010), “Emission of volatile organic sulfür compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes”, *Atmospheric Environment*, 44, 5065–5071.

Xu L., Xu S., Zhi L., He X., Zhang C., Cai Y., (2017), “Methylsiloxanes Release from One Landfill through Yearly Cycle and Their Removal Mechanisms (Especially Hydroxylation) In Leachates”, *Environmental Science and Technology*, 51, 12337-12346.

Yang L., Chen Z., Zhang X., Liu Y., Xie Y., (2015), “Comparison study of landfill gas emissions from subtropical landfill with various phases: A case study in Wuhan, China”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65 (8), 980–986.

Yang X., Ingham D., Ma L., Zhou H., Pourkashanian M., (2017), “Understanding the ash deposition formation in Zhundong lignite combustion through dynamic CFD modelling analysis”, *Fuel*, 194, 533-543.

Zhou H., Jensen P.A., Frandsen F.J., (2007), “Dynamic mechanistic model of superheater deposit growth and shedding in a biomass fired grate boiler”, *Fuel*, 86, 1519–1533.

Zhou C. (R.), Sendt K., Haynes B.S., (2013), “Experimental and kinetic modelling study of H₂S oxidation”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 34, 625–632.

Zuberi M.J.S., Ali S.F., (2015), “Greenhouse effect reduction by recovering energy from waste landfills in Pakistan”, *Sustainable Environment & Energy Systems*, 44, 117–131.

ÖZGEÇMİŞ

Özge ÖSTÜRK 2009 yılında başladığı Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünü 2013 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında başladı ve 2015 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Öğretim Üyesi Yetiştirme programı (ÖYP) kapsamında Sinop Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak 2016 yılında atandı ve 2547 sayılı Kanunun 35. maddesi uyarınca Gebze Teknik Üniversitesinde görevlendirildi. 2016 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Östürk Ö., Sevimoğlu O., (2020), “Identification of major and minor elements by multiple analysis responsible for deposit formation on engine utilizing landfill gas”, Fuel, 277, 118125.

Östürk Ö., Sevimoğlu O., (2021), “Trace elements microanalysis of metal oxides in deposit formed on combustion chamber surface of landfill gas engine using focused ion beam/scanning electron microscopy technique”, Engineering Failure Analysis, 123, 105297.

Ek B: Açıklamalar

Tablo B1.1: Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin enine kesiti boyunca alttan üste doğru elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları.

Yanma odası parçası	Depozit kalınlığı	Ağırlıkça yüzde dağılım (%)											
		Al	C	Ca	Fe	Mg	N	Na	O	S	Sb	Si	Sn
Piston başı	0	1.49	12.36	2.09	0	1.03	3.03	1.36	50.36	4.93	1.71	20.59	1.04
	73	0.9	18.91	9.74	0.16	0.14	1.02	0.18	43.25	6.1	4.11	14.86	0.64
	151	0.73	33.03	8.3	0.16	0.23	1.52	0.37	36.27	5	3.12	10.59	0.68
	230	1.06	28.98	10.18	0.09	0.24	1.32	0.36	38	5.93	2.92	10.18	0.73
	309	0.91	27.7	11.13	0.12	0.16	1.13	0.27	38.99	6.64	2.5	9.78	0.67
	388	1.02	19.82	15.32	0.16	0.06	0.93	0.09	41.14	9.66	2.28	9.18	0.33
	472	1.08	18.62	16.34	0.31	0.08	0.98	0.04	40.67	9.53	2.19	9.62	0.51
	553	1.34	20.04	14.73	0.39	0.28	1.03	0.42	40.65	10.81	2.11	7.6	0.6
	625	0.86	18.71	18.36	0.27	0.07	1.23	0.06	40.59	11.47	1.23	6.84	0.31
	696	0.52	14.65	16.48	0.22	0.17	1.33	0.14	42.42	11.17	1.9	10.13	0.85
	771	0.53	17.74	15.13	0.19	0.04	1.07	0.05	41.55	9.94	2	10.9	0.87
	850	0.15	16.97	14.08	0.1	0.07	1.35	0.06	43.88	9.39	1.79	11.34	0.82
	924	0.29	18.52	14.8	0.27	0.07	1.19	0.03	41.45	9.8	1.92	10.8	0.85
	996	0.33	23.74	10.19	0.15	0.21	1.84	0.3	42.39	7.37	1.85	10.82	0.81
	1069	0.46	21.13	10.93	0.12	0.29	1.96	0.4	43.33	7.88	1.85	10.69	0.97
Yanma odası kapağı	1147	0.41	19.01	11.43	0.18	0.24	1.71	0.38	43.78	7.8	2	11.99	1.06
	1217	0.64	8.64	19.73	3.2	0.17	0.93	0.39	43.26	9.83	2.92	8.73	1.56
	0	0.43	2.91	6.23	0.34	0.48	1.25	1.17	57.13	7.27	3.16	18.21	1.41
	83	0.45	1.5	13.75	0.22	0.28	0.81	0.32	49.18	9.32	3.78	19.33	1.06
	159	0.27	1.62	19.66	0.31	0.12	0.39	0.09	44.99	12.14	3.1	16.31	0.98
	235	0.27	1.45	19.23	0.35	0.18	0.95	0.2	45.07	11.42	3.29	16.75	0.84
	312	0.17	1.28	20.46	0.34	0.13	0.88	0.07	45.73	11.53	3.17	15.47	0.77
	388	0.24	1.35	24.36	0.49	0.17	0.54	0.12	41.27	11.62	3.88	14.7	1.26

Tablo B1.1: Devam.

461	0.29	1.08	19.39	0.2	0.2	0.8	0.27	45.8	11.2	3.33	16.62	0.83
539	0.21	1.25	22.3	0.41	0.15	0.37	0.15	44.43	12.21	3.15	14.61	0.75
618	0.36	1.2	23.97	0.62	0.28	0.29	0.19	40.96	12.16	4.2	14.56	1.19
697	0.22	1.75	25.52	0.56	0.15	0.71	0.05	39.06	13.89	3.55	13.46	1.09
776	0.13	2.42	18.13	0.28	0.09	0.67	0.12	48.77	12.73	1.86	13.17	1.63
826	0.25	3.07	21.44	0.16	0.23	0.61	0.21	45.2	14.03	1.88	11.62	1.31

Tablo B1.2: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin enine kesiti boyunca alttan üste doğru elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları.

Yanma odası parçası	Depozit kalınlığı	Ağırlıkça yüzde dağılım (%)											
		Al	C	Ca	Fe	Mg	N	Na	O	S	Sb	Si	Sn
Piston başı	0	1.88	7.02	2.51	0.55	1.37	2.7	2.47	53.65	4.81	2.6	18.73	1.71
	79	0.72	1.68	3.77	0.6	0.22	0.73	0.16	48.04	3.11	5.96	33.92	1.08
	156	0.5	1.85	14.64	0.23	0.14	0.77	0.1	44.92	9.65	6.07	20.23	0.91
	234	2.61	3.72	20.28	1.57	0.25	0.45	0.18	37.82	11.49	7.43	12.85	1.36
	311	2.72	2.84	20.94	0.93	0.07	1.02	0.04	39.53	12.21	5.74	13.2	0.76
	389	0.41	1.95	18.72	0.56	0.1	0.79	0.23	48.46	13.85	3.65	10.68	0.6
	468	0.29	1.74	21.22	0.61	0.15	0.17	0.15	44.17	14.56	3.36	12.34	1.25
	545	0.94	2.58	18.88	0.9	0.1	0.74	0.15	41.49	9.91	5.34	16.86	2.12
	623	0.5	1.63	21.97	1.01	0.16	0.07	0.19	41.21	13.38	4.35	14.1	1.44
	700	0.3	1.94	17.12	0.62	0.11	0.52	0.1	44.88	11.12	3.87	18.1	1.31
	778	0.42	2.31	18.9	0.81	0.04	0.17	0.01	42.43	12.04	3.6	17.46	1.8
	858	0.26	1.79	23.55	0.71	0.08	0.27	0.09	42.76	16.7	2.83	9.93	1.04
	935	0.29	2.12	21.06	0.63	0.06	0.42	0.07	43.22	14.29	2.72	13.67	1.46
	1012	0.4	2.33	16.72	0.37	0.2	0.62	0.24	44.04	11.25	3.29	18.8	1.73
	1089	0.27	2.97	14.5	0.39	0.13	0.49	0.2	46.86	10.28	3.07	18.93	1.91
	1166	0.2	4.57	16.21	0.27	0.05	0.19	0.03	47.22	11.04	2.46	16.34	1.41
	1216	0.44	6.29	18.66	0.58	0.14	0.43	0.23	41.97	12.11	2.75	14.2	2.18
Yanma odası kapağı	0	0.82	4.88	2.55	0.71	0.7	1.32	1.32	52.22	3.85	3.61	26.61	1.41
	79	0.31	1.87	9.24	0.31	0.12	0.74	0.18	51.65	6.69	0.86	25.92	2.12
	156	0.3	1.79	13.19	0.33	0.06	0.72	0.16	50.59	9.08	1.01	21.24	1.53
	233	0.3	2.19	16.21	0.2	0.16	1.21	0.29	51.79	11.85	0.93	14.09	0.79
	310	0.18	3.57	23.37	0.56	0.01	0.14	0	45.11	15.09	1.2	10.04	0.72
	388	0.41	3.41	25.73	0.53	0.1	0.79	0.24	43.17	16.54	1.49	7.01	0.59
	467	0.59	3.75	24.82	0.44	0.18	0.76	0.22	42.19	16.04	1.72	8.41	0.86
	544	0.22	3.44	24.42	0.32	0.02	0.63	0.12	46.26	16.8	1.11	6.29	0.37
	621	0.52	4.46	19.78	0.26	0.3	1.5	0.73	50.12	15.34	0.83	5.73	0.44
	698	1.01	4.27	20.13	0.69	0.37	1.28	0.89	49.2	15.61	0.93	5.1	0.52
	776	0.83	4.11	21.41	0.59	0.31	1.23	0.53	48.09	15.59	1.14	5.31	0.85
	876	0.9	2.5	23.36	1.16	0.2	0.69	0.36	45.12	15	1.32	6.72	2.68

Tablo B1.3: Dilovası Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin enine kesiti boyunca alttan üste doğru elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları.

Yanma odası parçası	Depozit kalınlığı	Ağırlıkça yüzde dağılım (%)											
		Al	C	Ca	Fe	Mg	N	Na	O	S	Sb	Si	Sn
Piston başı	0	0.31	5.86	1.53	0.22	0.82	1.95	0.03	56.61	1.46	5.61	25.11	0.5
	78	0.89	16.11	0.22	0	1.24	7.85	1.32	55.82	1.05	5.49	9.69	0.32
	158	0.74	7.15	0.8	0.12	1.74	4.86	1.57	52.6	1.78	13.18	14.64	0.82
	235	0.26	4.22	2.75	0.38	1.26	2.66	0.43	44.54	2.49	22.19	18.05	0.77
	312	0.48	2.42	2.52	0.36	1.11	1.33	0.23	37.78	1.87	28.12	22.42	1.37
	390	0.48	2.42	2.52	0.36	1.11	1.33	0.23	37.78	1.87	28.12	22.42	1.37
	473	0.33	2.09	2.14	0.33	0.86	1.2	0.17	37.25	1.46	29.83	23.01	1.32
	549	0.65	1.22	2.79	0.97	0.71	0.21	0.17	33.08	1.29	29.23	27.93	1.76
	625	0.69	1.75	2.77	1.88	0.79	0.23	0.1	32.21	1.47	31.06	25.44	1.6
	701	0.41	3.43	3.1	0.61	0.95	0.9	0.17	38.51	1.79	24.75	23.73	1.65
	777	0.69	3.3	7.3	0.38	1.09	1.38	0.62	47.93	5	12.49	18.14	1.69
	877	0.46	2.77	6.49	0.28	0.75	0.43	0.19	40.27	3	17.74	23.69	3.92
Yanma odası kapağı	0	1.03	9.32	0.2	0	1.64	3.7	2.29	60.91	0.87	0.93	18.53	0.77
	80	0.57	8.09	0.86	0.01	1.34	2.79	1.28	56.62	1.17	4.63	21.88	0.75
	157	0.57	8.09	0.86	0.01	1.34	2.79	1.28	56.62	1.17	4.63	21.88	0.75
	234	0.65	5.81	1.7	0.05	1.24	2	1.17	55.19	1.9	5.93	23.34	1.02
	311	0.3	2.58	0.71	0.39	1.02	1.15	0.51	51.1	0.77	9.61	30.77	1.1
	388	0.22	1.97	0.89	0.33	0.96	0.77	0.13	48.65	0.58	11.3	33.21	0.98
	466	0.89	16.11	0.22	0	1.24	7.86	1.32	55.81	1.05	5.49	9.68	0.32
	546	0.26	4.22	2.75	0.38	1.26	2.66	0.43	44.54	2.49	22.19	18.05	0.77
	623	0.26	4.22	2.75	0.38	1.26	2.66	0.43	44.54	2.49	22.19	18.05	0.77
	700	0.48	2.42	2.52	0.36	1.11	1.32	0.23	37.78	1.87	28.13	22.42	1.37
	778	0.48	2.42	2.52	0.36	1.11	1.32	0.23	37.78	1.87	28.13	22.42	1.37
	858	7.67	4.57	2.04	0.37	1.07	1.49	0.61	49.37	1.67	8.36	21.72	1.06

Tablo B1.4: Odayeri Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin elementel analizlerinin toplu gösterimi.

Element	Birim	SEM-EDS		ICP		XRF	
Al	%	0,69	± 0,39	0,026023	± 0,000986	0,2725	± 0,130815
Ba	%	T.E.		0,00188	± 0,001055	T.E.	
Be	%	T.E.		1,47E-06	± 4,7E-08	T.E.	
C	%	6,49	± 4,47	T.E.		T.E.	
Ca	%	12,4	± 9,683976	16,4	± 0,565685	13,7925	± 3,334008
Cd	%	T.E.		4,66E-06	± 5,4E-07	T.E.	
Cl	%	T.E.		T.E.		0,0125	± 0,003536
Co	%	T.E.		0,000119	± 1,7E-05	0,005	± 0,007071
Cr	%	T.E.		0,004951	± 8,1E-05	0,02	± 0
Cu	%	T.E.		0,01527	± 0,012042	0,2125	± 0,074246
Fe	%	0,66	± 0,693316	0,05586	± 0,02832	0,6875	± 0,816708
K	%	T.E.		0,006517	± 0,003195	0,0425	± 0,017678

Tablo B1.4: Devam.

Li	%	T.E.		4,34E-05	± 1,3E-05	T.E.	
Mg	%	0,55	± 0,354463	0,02516	± 0,006187	0,0975	± 0,010607
Mn	%	T.E.		0,002089	± 0,000136	0,0075	± 0,010607
Mo	%	T.E.		0,000145	± 1,24E-05	T.E.	
N	%	2,19	± 1,802251	T.E.		T.E.	
Na	%	1,07	± 0,732808	0,110625	± 0,033269	0,145	± 0,049497
Ni	%	T.E.		0,005069	± 0,005239	0,0075	± 0,010607
O	%	50,10	± 8,062108	T.E.		48,6025	± 0,350018
P	%	T.E.		T.E.		0,17	± 0,014142
Pb	%	T.E.		0,003412	± 0,000572	T.E.	
S	%	8,72	± 4,167634	12,6	± 0,353553	13,41	± 2,559727
Sb	%	2,35	± 1,078124	1,275	± 0,247487	2,515	± 0,13435
Se	%	T.E.		1,28E-05	± 4,01E-06	T.E.	
Si	%	13,40	± 3,511624	13,65	± 0,212132	18,605	± 3,302189
Sn	%	1,39	± 0,4607	0,95275	± 0,035709	1,35	± 1,909188
Sr	%	T.E.		0,004657	± 0,00054	0,005	± 0,007071
Ti	%	T.E.		0,001668	± 0,000364	T.E.	
V	%	T.E.		0,000258	± 0,000159	T.E.	
Zn	%	T.E.		0,002651	± 0,000589	0,0375	± 0,010607

Tablo B1.5: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin elementel analizlerinin toplu gösterimi.

Element	Birim	SEM-EDS		ICP		XRF	
Al	%	0,8355	± 0,460051	0,029188	± 0,004388	0,282	± 0,159806
As	%	T.E.		0,022575	± 0,002256	0,044	± 0,001414
Ba	%	T.E.		0,002564	± 0,001202	T.E.	
Be	%	T.E.		1,51E-06	± 1,13E-08	T.E.	
Bi	%	T.E.		T.E.		0,024	± 0
C	%	6,18575	± 2,727394	T.E.		T.E.	
Ca	%	10,82	± 9,600364	16,45	± 0,777817	16,1345	± 1,42482
Cd	%	T.E.		2,87E-05	± 3,03E-06	T.E.	
Co	%	T.E.		0,000607	± 0,000155	T.E.	
Cr	%	T.E.		0,01013	± 0,000637	0,0145	± 0,002121
Cu	%	T.E.		0,032543	± 0,00687	0,0315	± 0,003536
Fe	%	0,40175	± 0,293467	0,08177	± 0,011738	0,18	± 0,074953
K	%	T.E.		0,015343	± 0,005844	0,039	± 0,024042
Li	%	T.E.		0,000054	± 4,61E-05	T.E.	
Mg	%	0,50175	± 1,92848	0,035923	± 0,002938	0,114	± 0,022627
Mn	%	T.E.		0,00293	± 0,000544	T.E.	
Mo	%	T.E.		0,000289	± 0,000103	T.E.	
N	%	1,73025	± 0,492689	T.E.		T.E.	
Na	%	1,04475	± 1,132898	0,135075	± 0,016157	0,1065	± 0,027577
Ni	%	T.E.		0,002745	± 0,000392	0,009	± 0,001414

Tablo B1.5: Devam.

O	%	50,378	± 8,353398	T.E.		50,423	± 0,789131
P	%	T.E.		T.E.		0,0805	± 0,02192
Pb	%	T.E.		0,002628	± 0,000184	T.E.	
S	%	7,73825	± 4,794421	13	± 0,141421	14,4095	± 1,414921
Sb	%	2,101	± 1,110994	1,575	± 0,176777	1,3935	± 0,082731
Se	%	T.E.		1,29E-05	± 2,93E-07	T.E.	
Si	%	16,696	± 5,521411	14,1	± 0,707107	15,796	± 1,56412
Sn	%	1,56475	± 0,680359	0,996	± 0,03182	0,879	± 0,243245
Sr	%	T.E.		0,004526	± 0,000208	0,0095	± 0,000707
Ti	%	T.E.		0,002491	± 0,000848	T.E.	
V	%	T.E.		0,000255	± 2,83E-05	T.E.	
Zn	%	T.E.		0,00514	± 0,002585	0,0305	± 0,000707

Tablo B1.6: Kömürcüoda Enerji Üretim Tesisine ait depozitlerin elementel analizlerinin toplu gösterimi.

Element	Birim	SEM-EDS		ICP	
Al	%	2,431	± 3,5712066	0,087815	± 0,0372433
As	%		T.E.	8,555E-05	± 2,157E-05
Ba	%		T.E.	0,0091404	± 0,0046452
Be	%		T.E.	1,514E-06	± 3,111E-08
C	%	8,18825	± 10,546209		T.E.
Ca	%	1,53025	± 1,1758703	3,7	± 1,1313708
Cd	%		T.E.	1,701E-05	± 7,177E-07
Co	%		T.E.	0,0001935	± 2,404E-05
Cr	%		T.E.	0,0024203	± 0,000518
Cu	%		T.E.	0,018885	± 0,0108541
Fe	%	0,22525	± 0,1557356	0,0320075	± 0,0027754
K	%		T.E.	0,0037973	± 0,0011996
Li	%		T.E.	0,0000701	± 4,9E-05
Mg	%	1,209	± 0,2208091	0,0157875	± 0,0003076
Mn	%		T.E.	0,000903	± 0,0001534
Mo	%		T.E.	0,000436	± 6,93E-05
N	%	2,07025	± 2,4022335		T.E.
Na	%	0,714	± 0,7725917	0,069785	± 0,0155705
Ni	%		T.E.	0,0076343	± 0,0053326
O	%	46,20275	± 7,0946676		T.E.
Pb	%		T.E.	0,0006828	± 0,0001128
S	%	1,394	± 0,4521593	2,7	± 0,7071068
Sb	%	11,49475	± 9,4756167	13,625	± 2,8637825
Se	%		T.E.	3,255E-05	± 3,224E-06
Si	%	23,0235	± 9,3445288	33,9	± 1,979899
Sn	%	1,51775	± 1,0407245	1,26725	± 0,1644023
Sr	%		T.E.	0,0013535	± 0,000391

Tablo B1.6: Devam.

Ti	%	T.E.	0,0020278 ± 4,844E-05
V	%	T.E.	0,000197 ± 9,405E-05
Zn	%	T.E.	0,0108408 ± 0,0045386