

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TAŞIT EMİSYONLARINDAN KAYNAKLI PARTİKÜL MADDENİN  
MİKRO YAPI KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ali ALADAĞ**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**OCAK 2021**



**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TAŞIT EMİSYONLARINDAN KAYNAKLI PARTİKÜL MADDENİN MİKRO  
YAPI KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ali ALADAĞ  
190805001**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Bekir GÜNEY**

**OCAK 2021**







## **BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK**

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

**Ali ALADAĞ**





## ÖNSÖZ

Tez çalışmam esnasında tezin oluşturulması, yazılması ve bitirilmesi sürecinde sabır gayret ve anlayışla çalışmalarımı destekleyen, tecrübe ve bilgileriyle yoluma ışık tutan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen sayın Dr. Öğr. Üyesi Bekir GÜNEY hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yetişmem de büyük emeği olan, daima en büyük destekçim olan yardımlarını esirgemeyen, zorlukla karşılaştığım her yerde bana cesaret verip geleceğe umutla bakmamı sağlayan sevgili aileme ve biricik eşime hiç eksik etmedikleri maddi manevi desteklerinden sevgi ve ilgilerinden dolayı en derin sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu Yüksek Lisans Tezi Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri(BAP) Koordinatörlüğünün 16-YL-19 No'lu projesi ile desteklenmiştir.

Ocak 2021 Ali ALADAĞ

Makine Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
SEMBOLLER .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT .....	xxi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. YAKITLAR VE YANMA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Dizel Yakıtlar .....	5
2.2 Benzin Yakıtlar .....	6
2.3 LPG Yakıtlar .....	7
2.4 Yanma Mekanizması.....	8
<b>3. YANMA SONUCUNDA MEYDANA GELEN KİRLLETİCİ EMİSYONLAR</b>	<b>11</b>
3.1 Karbonmonoksit (CO).....	11
3.2 Azot Oksitler (NOx).....	11
3.3 Hidrokarbonlar (HC) .....	12
3.4 Kükürt Dioksit (SO <sub>2</sub> ).....	14
3.5 Kurşun ve Bileşikleri (Pb).....	14
3.6 Partikül Madde (PM).....	15
<b>4. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>17</b>
4.1 Emisyon Standartları ve Kontrol Değerleri.....	17
4.1.1. Dizel motorlar .....	18
4.1.2. Benzinli ve gaz yakıtlı motorlar.....	19
4.2 Emisyon testleri.....	19
4.3 Partikül Maddelerin Toplanması .....	20
4.4 Karakterizasyon Testleri .....	21
4.5 Mikroyapı Deneylerinin Yapılması.....	21
4.6 XRD Deneylerinin Yapılması .....	23
4.7 FTIR Deneylerinin Yapılması .....	24
<b>5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>27</b>
5.1 Test Edilen Otomobillere Ait Emisyon Değerlerinin Analizi .....	27
5.1.1 Dizel yakıtlı otomobillerin emisyon analizi.....	27
5.1.2 Benzinli yakıtlı otomobillerin emisyon analizi.....	28
5.1.3 LPG'li otomobillerin emisyon analizi .....	28
5.1.4 Mikroyapıların analiz edilmesi .....	29
5.1.4.1Dizel yakıtlar .....	29
5.1.4.2Benzin yakıtlar.....	32
5.1.4.3LPG yakıtlar.....	36

5.2	X-ray Difraksiyon Analizinin Yapılması .....	40
5.2.1	Dizel yakıtlar.....	40
5.2.2	Benzin yakıtlar .....	43
5.2.3	LPG yakıtlar.....	46
5.3	FTIR Septroskopisi Analizinin Yapılması .....	48
5.3.1	Dizel yakıtlar.....	48
5.3.2	Benzin yakıtlar .....	49
5.3.3	LPG yakıtlar.....	51
<b>6</b>	<b>TARTIŞMA.....</b>	<b>53</b>
6.1	Emisyon Ölçümleri.....	53
6.1.1	Dizel.....	53
6.1.2	Benzin .....	54
6.1.3	LPG.....	55
<b>7</b>	<b>SONUÇLAR.....</b>	<b>57</b>
7.1	Emisyon ölçümleri.....	57
7.1.1	Dizel.....	57
7.1.2	Benzin .....	58
7.1.3	LPG.....	58
<b>KAYNAKLAR.....</b>		<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	Error! Bookmark not defined.	

## KISALTMALAR

<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>LPG</b>	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
<b>EPA</b>	: Amerika Birleşik Devleti Çevre Koruma Ajansı
<b>PAH</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>EDS</b>	: Enerji Dispersiv Spektrum
<b>XRD</b>	: X Işımı Difraksiyon Tekniği
<b>ICE</b>	: İçten Yanmalı Motorlar
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>LNG</b>	: Sıvılaştırılmış Doğalgaz
<b>CNG</b>	: Sıkıştırılmış Doğalgaz
<b>AB</b>	: Avrupa Birliği
<b>GHG</b>	: Sera Gazı



## SEMBOLLER

<b>NO<sub>x</sub></b>	: Azot Oksit
<b>NO</b>	: Nitrik Oksit
<b>NO<sub>2</sub></b>	: Azot Dioksit
<b>N<sub>2</sub>O</b>	: Azot Oksit
<b>NH<sub>4</sub></b>	: Amonyum
<b>NH<sub>3</sub></b>	: Amonyak
<b>PM</b>	: Partükül Madde
<b>SO<sub>x</sub></b>	: Sülfür Oksit
<b>HC</b>	: Hidrokarbon
<b>CO</b>	: Karbon Monoksit
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Karbon Dioksit
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Su
<b>SO<sub>2</sub></b>	: Kükürt Dioksit
<b>O<sub>2</sub></b>	: Oksijen
<b>N<sub>2</sub></b>	: Azot
<b>Pb</b>	: Kurşun
<b>HNO<sub>3</sub></b>	: Nitrik Asit
<b>CH<sub>4</sub></b>	: Metan
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	: Propan
<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	: Bütan
<b>λ</b>	: Lambda
<b>θ</b>	: Çarpma Açısı
<b>d</b>	: Uzaklık
<b>SI</b>	: Kıvılcım Ateşlemeli



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 4.1 : Binek otomobiller için AB emisyon standartları.....	18
Çizelge 4.2 : Dizel yakıtlı motorlu taşıtlarda absorpsiyon katsayısı sınır değerleri. .	19
Çizelge 4.3: Benzinli ve gaz yakıtlı motorlu taşıtlarda karbonmonoksit sınır değerleri. ....	19
Çizelge5.1 : Dizel yakıtlı araçlara ait emisyon sonuçları. ....	27
Çizelge5.2 : Benzin yakıtlı araçlara ait emisyon sonuçları.....	28
Çizelge5.3 : LPG yakıtlı test araçlarına ait emisyon verileri.....	28
Çizelge5.4 : Dizel PM emisyonlarına ait elementlerin EDS analizi atomik oranları.	31
Çizelge5.5 : Benzin PM emisyonlarına ait elementlerin EDS analizi atomik oranları. ....	36
Çizelge5.6 : LPG PM emisyonlarına ait elementlerin EDS analizi atomik oranları.	39
Çizelge5.7 : Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri. ....	41
Çizelge5.8 : Benzin yakıttan kaynaklanan partikül maddenin XRD spektrumları....	44
Çizelge5.9 : LPG yakıttan kaynaklanan partikül maddenin XRD spektrumları. ....	47



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 4.1</b> : Emisyon test cihazı.....	<b>20</b>
<b>Şekil4.2</b> : Partikül madde toplama düzeneği. ....	<b>21</b>
<b>Şekil 4.3</b> : XRD spektroskopisi cihazı.....	<b>24</b>
<b>Şekil4.4</b> : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazı.....	<b>26</b>
<b>Şekil5.1</b> : Dizel PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 50.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki 1 no'lu noktanın EDS spektrumu, c) (a)'daki 2 no'lu bölgenin EDS spektrumu, d) (a)'daki 3 no'lu bölgenin EDS spektrumu...	<b>30</b>
<b>Şekil5.2</b> : Dizel PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 30.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki görüntünün yüzeyinden alınan EDS spektrumu, c) 100 kX büyütmüş görüntü, d) 200 kX büyütmüş görüntü.....	<b>31</b>
<b>Şekil5.3</b> : Benzin PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 50.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki 1 no'lu bölgenin EDS spektrumu, c) (a)'daki 2 no'lu bölgenin EDS spektrumu, d) (a)'daki 3 no'lu noktanın EDS spektrumu...	<b>34</b>
<b>Şekil5.4</b> : Benzin PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 30.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki görüntünün yüzeyinden alınan EDS spektrumu, c) 100 kX büyütmüş görüntü, d) 200 kX büyütmüş görüntü.....	<b>35</b>
<b>Şekil5.5</b> : LPG PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 2.50 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki 1 no'lu bölgenin EDS spektrumu, c) (a)'daki 2 no'lu noktanın EDS spektrumu, d) (a)'daki 3 no'lu bölgenin EDS spektrumu...	<b>38</b>
<b>Şekil5.6</b> : LPG PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 1.10 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki görüntünün yüzeyinden alınan EDS spektrumu, c) 5.00 kX büyütmüş görüntü, d) 50.0 kX büyütmüş görüntü.....	<b>38</b>
<b>Şekil5.7</b> : Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri.....	<b>41</b>
<b>Şekil 5.8</b> : Benzin yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri.....	<b>44</b>
<b>Şekil5.9</b> : LPG yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri.....	<b>47</b>
<b>Şekil5.10</b> : Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin FTIR spektrumları.....	<b>49</b>
<b>Şekil5.11</b> : Benzin yakıttan elde edilen partikül maddenin FTIR spektrumları.....	<b>51</b>
<b>Şekil5.12</b> : LPG yakıttan elde edilen partikül maddenin FTIR spektrumları.....	<b>52</b>



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TAŞIT EMİSYONLARINDAN KAYNAKLI PARTİKÜL MADDENİN MİKRO YAPI KARAKTERİZASYONU

Ali ALADAĞ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Bekir GÜNEY

Ocak, 2021, 93 sayfa

İnsan nüfusunun hızlı artışı ve sanayileşmeye bağlı olarak insanların sağlığı ve refah düzeyleri de etkilenmiştir. Bu etkileşimin en başında canlıların sağlığı ve çevre kirliliği yer almaktadır. Çevre kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisi taşıt emisyonlarıdır. Taşıt emisyonları, taşıt kullanımı sırasında yakıtların, katkı maddelerinin yanması ve sistemdeki motor parçalarının aşınması sebebiyle havaya salınan parçacıkları ifade eder. Bu emisyonlar motor tipi, yakıt cinsi, yanma prosesi ve çevre şartları gibi farklı durumlara bağlı olarak meydana gelmektedir. Bu çalışmada dizel, benzin, lpg yakıtlı taşıtlardan salınan partikül maddelerin(PM) kompleks yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektrometre (EDS), X Işını difraksiyon tekniği (XRD) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FITR) teknikleri kullanılarak karakterizasyon yapılmıştır. EDS analizi sonucunda N, Na, Mg, Br, Si, Hg, S, Pb, Cl, K, Ca, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn gibi elementlerin olduğu tespit edilmiştir. CO, HC, NO, SO<sub>2</sub> gibi bileşiklerin varlığı FITR analizi ile tespit edilmiştir. Bu element ve kompleks yapılar toksik özellikte elemanlar içermektedir. Fosil kaynaklı yakıtların hala çevreyi kirlletici atıkları salmaya devam ettiği analiz sonuçları ile teyit edilmiştir. Bu çevre kirliliği insanlarda solunum ve kalp, damar sistemlerinde hastalığa sebep olmaktadır. Çevre üzerinde de hava kirliliği, ozon yıkıcı etkisi ve asit yağmurları şeklinde bozulmalara neden olmaya devam etmektedir.

**AnahtarKelimeler:** Emisyon,partikül madde, hava kirliliği, dizel yakıt, benzin yakıt, LPG yakıt, mikro yapı, SEM, FITR, XRD,EDS.



## **ABSTRACT**

**MastersThesis**

### **MICRO-STRUCTURE OF PARTICULATE MATERIAL ARISING FROM VEHICLE CHARACTERIZATION EMISSIONS**

**Ali ALADAĞ**

**Karamanoğlu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mechanical Engineering**

**Advisor: Dr. Öğr. Üyesi Bekir GÜNEY**

**January, 2021, 93pages**

Due to the rapid increase in the human population and industrialization, the health and well-being of people have also been affected. Health of living things and environmental pollution are at the top of this interaction. One of the most important causes of environmental pollution is vehicle emissions. Vehicle emissions refer to the particles released into the air due to the burning of fuels, additives and the erosion of engine parts in the system during vehicle use. These emissions occur depending on different conditions such as engine type, fuel type, combustion process and environmental conditions. In this study, the characterization of the complex structures of particulate matter (PM) released from diesel, gasoline, LPG fuel vehicles was performed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction technique (XRD) and fourier conversion infrared spectroscopy (FITR) techniques. . As a result of EDS analysis, elements such as N, Na, Mg, Br, Si, Hg, S, Pb, Cl, K, Ca, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn were determined. The presence of compounds such as CO, HC, NO, SO<sub>2</sub> was determined by FITR analysis. These elements and complex structures contain elements with toxic properties. It has been confirmed by the analysis results that fossil fuels still continue to release polluting wastes. This environmental pollution causes diseases in the respiratory and cardiovascular systems of humans. It continues to cause degradation in the environment in the form of air pollution, ozone destructive effect and acid rain.

**Keywords:** Emission, particulate matter, air pollution, diesel fuel, gasoline fuel, LPG fuel, microstructure, SEM, FTIR, XRD, EDS.



## 1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, kentleşme, sanayileşme ve artan enerji talebi hava kirliliğini şaşırtıcı biçimde arttırmaktadır. Bu durum her yıl dünyada tonlarda hava kirleticinin tabiata kontrolsüz şekilde bırakılmasından kaynaklanmaktadır. Artan kirletici madde konsantrasyonları nedeniyle hava kalitesindeki bozulma 21. yüzyıl insanlık alemi gündeminin ön sıralarında yer almaktadır. Çünkü, ortam havası kirliliği hava kalitesini ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Anderson ve diğerleri, 2012; Grobéty ve diğerleri, 2010). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) atmosfer kirliliğini insanların doğrudan maruziyeti sebebiyle en büyük ve en fazla etkileyen kirlilik olarak kabul etmektedir. WHO raporlarına göre, dünyadaki insanların %90'ı kirlenmiş hava tenefüs etmekte, 9 milyon insan hava kirliliğine dayalı sebeplerden ölmektedir. Ayrıca, hava kirliliği sebebiyle her yıl 800.000 insan iki yıl daha erken ölmektedir (WHO, 2018).

Kirlilik çevreye zararlı unsurların girmesine yol açarak kötü sağlık etkilerine neden olur. Bu, gürültü, ısı veya ışık gibi kimyasal maddeler veya enerji şeklinde olabilir. Havayı, toprağı ve suyu kirletebilir(Landriğan ve diğerleri, 2018). Hava kirliliği, ortam havasında izin verilen seviyelerin üzerinde yayılan maddelerle ilgilidir. Kimyasal hava kirliliği katı (partikül), sıvı veya gaz emisyonlarından kaynaklanır. Kaynaklarına ve türevlerine bağlı olarak, bu kirleticiler kapalı veya açık, birincil (doğrudan atmosfere yayılırsa) veya ikincil kirleticiler olarak sınıflandırılabilir.

Bazı fiziksel aktiviteler (rüzgar, sıcaklık, nem, yangın, volkan vb.) çevrede farklı kirleticiler açığa çıkarmasına rağmen, antropojenik (insan faaliyetine bağlı) aktiviteler çevresel hava kirliliğinin ana nedenidir. Tehlikeli kimyasallar kazara çevreye yayılabilir ancak endüstriyel tesislerden, taşıtlardan ve diğer faaliyetlerden bir dizi hava kirletici salınır ve insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Tanım olarak; bir hava kirletici, insanlara, hayvanlara, bitki örtüsüne veya malzemeye zarar verebilecek herhangi bir maddedir. İnsanlar söz konusu olduğunda, hava kirletici, ölüme veya ciddi hastalık artışına neden olabilir. İnsan sağlığı için potansiyel bir tehlike olabilir veya tehlikeyi arttırabilir (Schlatter, 1994).

İnsani faaliyetler kaynaklı, konutlarda ısınma amaçlı yakıt tüketimi, evsel atıklar, endüstriyel tesis atıkları ve taşıt egzoz emisyonları, başlıca çevre kirleticilerdir (Güney ve Küçüksarıyıldız, 2019). Kontrolsüz olarak atmosfere yayılan bu kirleticiler, bölgesel ozon oluşumu, sulardaki azot miktarının artması, ikincil partikül oluşumu(Carslaw ve diğerleri, 2011), asit duman oluşumu, asit yağmurları (Bisson ve diğerleri, 2005), insan, hayvan hastalıkları ve bitki örtüsüne zarar verme (Havenith ve Verbeek, 1997; Palash ve diğerleri, 2013), iklim değişikliği, ekolojik etkiler (Johnson, 2004; Penner ve diğerleri, 1998) gibi birçok önemli çevresel bozulmanın merkezinde yer almaktadır.

Son zamanlarda taşıtlardan kaynaklanan kirletici emisyonlar yasal olarak kontrol edilmesi sebebiyle önemli ölçüde azaltılmıştır. Ancak, dünya genelinde kara, deniz ve hava taşıt sayıları hızla artmaktadır. Artan taşıt sayısı doğal olarak çevre kirliliğini önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu yüzden tüm dünyada taşıt emisyonları hala önemli kirlilik kaynağı olmaya devam etmektedir.

Taşıt emisyonları, iklim ve çevre şartları, sıcaklık, motor çalışma parametreleri,yakıt cinsi gibi birçok sebebe bağlıdır (Mofijur ve diğerleri, 2019; T. Wallington ve diğerleri, 2006). Günümüzde taşıtlarda fosil esaslı ham petrol yakıtlar kullanılmaktadır (Tissot ve Welte, 2013). Araç egzozu kirleticileri çoğunlukla benzinli araçlar tarafından yayılan yanmamış hidrokarbonlar (HC) ve karbonmonoksit (CO) ve dizel motorlardan yayılan partikül maddelerden (PM) kaynaklanır. Motorlu araçlardan yanma sırasındaatmosferesalınan zararlı gazlartaşıtlardan kaynaklanan hava kirliliğinin ana sebebidir(Ogur ve Kariuki, 2014). İçten yanmalı motorlarda yanma, yakıt ve hava karışımından enerji açığa çıkarmanın temel kimyasal işlemidir. Bu yanma yöntemi, yüksek sıcaklık ve basınçta bir yanma odasında bir çeşit nanoparçacık sentezleme yöntemidir (Swapna ve diğerleri, 2017).

Genel olarak hava ile karıştırılmış egzoz dumanı, sistemden hızla soğuyarak katı, sıvı veya her iki şekilde de atmosfere salınmaktadır. Bu duman havada bir müddet asılı kalabilen organik ve inorganik maddelerin karışımında oluşan, boyutları, bileşimi ve orijini farklı bir kirletici formundadır. Egzoz dumanının büyük bir kısmı bu sırada, çekirdeklenerek katılaşmaktadır (Mazzarella ve diğerleri, 2007).

Egzoz dumanı kanalıyla yayılan azot oksitler ( $\text{NO}_x$ ), karbonmonoksit (CO), sülfür oksitler ( $\text{SO}_x$ ), partikül madde (PM), aldehydler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve metaller gibi kirlilik emisyonları hava kirliliğinin önemli kaynaklarından dır (Carslaw ve diğ erleri, 2011; Mazzarella ve diğ erleri, 2007).





## 2. YAKITLAR VE YANMA

### 2.1 Dizel Yakıtlar

Dizel motorlar silindir içerisinde oksijen içeren havanın sıkıştırılıp 500-700 °C arasında sıcaklığa ulaştığında enjektörden püskürtülen yakıtın yanması sonucu enerji açığa çıkmasıyla güç üretimi sağlayan motordur. Çalışma prensibi olarak dizel çevrimi ile çalışmaktadır. Yanma odası içerisinde bir miktar oksijen gazı piston tarafından sıkıştırılır. Pistonun yukarı doğru hareketiyle sıkışan gazı sıcaklığı gittikçe artar. Uygun basınç değeri elde edildikten sonra enjektörler tarafından dizel yakıtı atomize edilerek yüksek sıcaklığa ulaşan gaz ile patlatılır. Bu sayede piston aşağı doğru kuvvetle yol alır. Motorun süpürme işleminde, egzoz gazının silindirin dışına atılması ve taze hava çekilmesi işlemi, valfler veya giriş ve çıkış kanalları aracılığıyla yapılır. Egzoz emisyonları dizel motorlar için en bariz istenilmeyen durumdur. Dizel egzozundan yayılan NO<sub>x</sub> ve partiküller emisyonları hem görünür (duman) hem de görünmez şekilde yüksektir. Hem NO<sub>x</sub> hem de partiküller önemli çevresel kirleticilerdir. Benzinli motorların egzozundan farklı olarak, dizel egzoz çok daha az yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlar ve karbonmonoksit üretir. Dizel emisyonlarının önemi nedeniyle, nasıl oluştuklarını görmek için yanma sürecine daha yakından bakmak önemlidir. Çünkü yanma sırasında bir silindirde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal süreçler çok karmaşıktır ve tam olarak anlayamamıştır (Marketing, 2007). Bu çalışma bu açıdan büyük önem taşımaktadır.

Ham petrolün damıtılması yoluyla elde edilen yakıtların başında dizel ve benzin gibi sıvı hidrokarbon yakıtlar gelmektedir. Ham petrolün damıtılması esnasında asfalt, jet yakıtı, lpg ve diğer ürünler oluşmaktadır. Dizel yakıtlar ham petrolün 200-300 °C arasında damıtılması esnasında oluşan baskın olarak C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> karbon molekülleri ve hidrojen ile düşük miktarlarda sülfür, azot ve oksijen içeren organik bileşiklerin karışımlarıdır. Dizel yakıtların en önemli özellikleri arasında vizkozitesi, setan sayısı, uçuculuğu, yanma noktası ve özgül ağırlığı gelmektedir. Dizel yakıtlara motorin veya mazot da denilmektedir. Dizel yakıtlarda bulunan hidrokarbonlar arasında parafinler, naftenler, olefinler ve aromatikler olarak sınıflandırılır (Srivastava ve Prasad, 2000). Her sınıfın farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri vardır. Ortalama özgül ağırlığı 0,89 g/cm<sup>3</sup> dür. Aynı sınıftaki bileşikler için kaynama noktası karbon sayısı ile artar. Genellikle dizel yakıttaki kararsızlık, yüksek molekül ağırlıklı azot ve kükürt içeren

bileşikler, organik asitler ve reaktif olefinler gibi öncüllerin yakıt çözünürlüğü sınırlı olan türlerin kimyasal dönüşümünden kaynaklanır. Dönüştürme işlemi genellikle öncüllerin oksidasyonunu içerir. Bazı çözünmüş metaller (özellikle bakır), oksidasyon katalizörleri olarak işlev görerek dönüşüme katkıda bulunur. Yakıtın setan sayısı ateşleme kalitesini tanımlar. Dizel yakıtların minimum 40 setan sayısı günümüz dizel motorlarında yeterli performansı sağladığı kabul edilmektedir. Çalışma düzgünlüğü, tekleme, duman emisyonları, gürültü ve çalıştırma kolaylığı yakıtın ateşleme kalitesine bağlıdır(Marketing, 2007).Dizel yakıtlar, çok çeşitli motor tiplerinin, çalışma şartları, çevrimler, yakıt sistemi teknolojileri, motor sıcaklıkları ve yakıt sistemi basınçlarındaki farklılıklarını karşılamalıdır(Agarwal ve diğerleri, 2013).

## **2.2 Benzin Yakıtlar**

Buji ateşlemeli motor; silindir içerisinde hava ile yakıtın sıkıştırılıp buji ile ateşlenerek yakılması sonucu enerji açığa çıkarıp güç üreten motorlardır. Benzin ile havanın oluşturduğu karışım kıvılcım yardımıyla ateşlenmesi sonucu yanma meydana gelir. Yanmanın etkisiyle pistonun hareketi gerçekleşir. Benzin motorları dört zamanlı çevrim veya otto çevrimi olarak anılırlar.Otto çevrimi dört aşamadan oluşmaktadır. Bunlar emme-sıkıştırma-iş zamanı-egzozdur. İki zamanlı çalışan motorlarda vardır. Bunlar yalnızca tahrik gerektiren mekanizmalarda kullanılırlar.

Benzin, ham petrolden damıtılması ile üretilen bir yan üründür. İçten yanmalı motorlar için yakıt olarak kullanılan uçucu, yanıcı özellikte ağırlıklı olarak sıvı hidrokarbonlardan oluşan bir yakıttır. Benzinin bileşiminde bulunan bu hidrokarbonlar ve sonrada ilave edilen katkı maddeleri fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Bu yakıtlar daha büyük oranda otomobillerde kullanılır. Ayrıca, bir çok ısı motoruna güç vermek içinde kullanılmaktadır. Buji ateşlemeli motorlarda yüksek performans ve düşük emisyon özelliklerinden dolayı benzin yakıtlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda sıvı ve katı yağlar için çözücü olarakda kullanılır. Benzin, kullanılan tüm petrol ürünlerinin yaklaşık yarısını oluşturur. Bunun aksine, dizel ~%20 ve gazyağı (jet yakıtı) ~%8 oranında meydana gelmiştir (Çakmak ve Özcan, 2018). Benzinin çoğu, hacimce yaklaşık %10 yakıt etanol içerir. Etanol, benzine, sera gazı emisyonlarını ve Yenilenebilir Yakıt Standardının gereksinimlerini karşılamak için eklenir. Benzin donma derecesi düşük, kaynama

sıcaklığı 32-204 °C arasında, 0,680-0,760 g/cm<sup>3</sup> özgül ağırlığında, kendine özgü bir kokusu olan hidrokarbon kombinasyonudur. Ham petrolden elde edilen bazı benzin doğrudan araçlarda kullanılmamaktadır. Bu hidrokarbonlardan izo-parafinler, aromatik hidrokarbonlar ve olefinler yakıtın vuruntu direncini arttırması için katılır. Benzinli motorda karbon birikintisine sebep olmasından dolayı aromatik hidrokarbonların düzensiz emisyonları (formaldehit, asetaldehit, benzen, tolüen ve ksilen) sınırlandırılmıştır. Ayrıca, yakıtın uçuculuğunu arttırdığı için olefinlerde sınırlandırılmıştır (Yitao ve diğerleri, 2009). Akaryakıt şirketleri benzinin içerisine uygun kimyasal konsantrasyonlarda deterjan katkı maddeleri ilave etmektedirler. İlave deterjan enjektörü, giriş valfini ve yanma odası kalıntılarını temizlemek/önlemek, motor performansı arttırmak ve bu özellikleri uzun süreli güvenilirlik bir şekilde devam ettirmek amacıyla katılmaktadır. Benzin, molekül başına 4-12 karbon atomu içeren hidrokarbonlardan oluşur. Spesifik olarak, beş ana hidrokarbon türü mevcuttur; parafinler (alkanlar), aromatikler, oksijenatlar, naftenler (sikloalkanlar) ve olefinler (alkenler) içerir. Bazı benzin, aromatik hidrokarbonlar, oksijenatlar ve tipik olarak rafineride uzaklaştırılan az miktarda organosülfür kontaminantları gibi diğer organik bileşikler içerir. Metal deaktivatörler, korozyon inhibitörleri, oksijenatlar ve antioksidanlar gibi çeşitli katkı maddeleri de benzine dahildir. Listelenen her deterjan ortak bir genel yapıya sahiptir; değişken sayıda monomer ve hidrofilik azot içeren bir kafa ve uzun bir hidrofobik kuyuktan oluşur. Bileşiğin hidrofobik bölgesinin amacı, bir taşıyıcı sıvıdaki çözünürlüğü arttırmaktır. Azot içeren başlık, azot içeren spesifik fonksiyonel gruba bağlı olarak değişir. Yaygın fonksiyonel gruplar aminler, aromatik amin ve süksinimidlerdir. Genellikle deterjanın hidrofilik azot içeren bölgesinin metal yüzeye yapışarak ve ince bir hidrokarbon film oluşturarak tortu oluşumunu önlemek ve metalin yüzeyine bağlanan birikintiyi çözmek amacıyla kullanılır (Tsoler ve Broze, 1999).

### 2.3 LPG Yakıtlar

LPG (liquefied petroleum gas - sıvılaştırılmış petrol gazı) düşük basınçlarda sıvılaşabilen gazlar olarak tanımlanır ve çoğunlukla üç ve dört karbonlu (C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub>) hidrokarbonları içerir. LPG çeşitli hidrokarbonların bir karışımıdır ve ana bileşenleri ya propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) ya da bütan (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) ya da ikisinin birleşimidir. LPG, doğal gaz işleme veya ham petrol rafinasyonunun yan ürünü olarak üretilmektedir. Dünyada

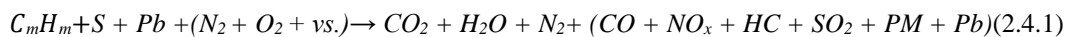
LPG'nin yaklaşık %30'u petrol rafinerisinden, %70'i ise doğal gaz işlemeden üretilmektedir. Dünyada en çok kullanılan alternatif yakıtlardan birisi LPG'dir. LPGdoğal haliyle toksik özelliği bulunmayan, renksiz, kokusuz bir maddedir. Olası sızıntıları ve tehlikeleri anlamak için üretimi esnasında içerisine kokar madde ilave edilir. Yüksek derecede yanıcı ve uçucudur. Yoğunluğu atmosfer havasının bir buçuk katıdır. Bu nedenle devamlı zemin yüzeylerinde çökeler. LPG atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında gaz halinde bulunur. LPG orta basınçla sıkıştırıldığında veya sıcaklık yeterince azaltıldığında sıvılaştırılabilir. Sıvı halde kullanıma hazır tutmak için 20 bar'a kadar basınçta çelik tanklarda depolanır. LPG ortam sıcaklığının artması gibi farklı sebeplerden dolayı genişlenebilir. Bundan dolayı depolama tanklarında genişlemeye izin verecek şekilde boşluk bırakılmaktadır. LPG toksik özellikte değildir. Ancak yüksek tutuşma özelliği sayesinde yangın ve patlama riski çok fazladır(Massi, 2012).

LPG, daha düşük kirletici emisyonu olan geleneksel yakıtlara kıyasla karşılaştırılabilir bir performansa sahiptir. LPG çevre dostudur. Neredeyse hiç partikül madde (PM), düşük seviyedekarbonmonoksit (CO),hidrokarbonlar (HC) ve azot oksitler (NO<sub>x</sub>) olmadan atmosfere daha az kirletici madde üretir. LPG, toplam yakıt döngüsü boyunca ölçüldüğünde diğer tüm fosil yakıtlara kıyasla daha az sera gazı (GHG) yayar (Massi, 2012).

## **2.4 Yanma Mekanizması**

Yeryüzünün farklı derinliklerinde kaya ve toprak havzalarında birikmiş, çok uzun zaman dilimlerinde, basınç ve ısı etkisiyle değişime uğramış hayvan ve bitkilerden meydana gelen enerji kaynakları fosil yakıtlar olarak tanımlanmaktadır. Fosil yakıtlar, hidrojen ve yüksek oranlarda karbon içeren organik maddelerden oluşmaktadır. Petrol, doğal gaz ve kömür fosil yakıtların en yaygın bilinenleridir. Bunlardan, katı, sıvı ve gaz haldeki hidrokarbonlara ham petrol adı verilir.Genel olarak bir petrol,%25 aromatik hidrokarbon, %40 naften,%30 parafinden meydana gelir. Kalan %5'lik kısım kükürt bileşikleri, azot ve oksijenden oluşur.Hidrokarbonların sıvı haline petrol, katı haline bitümlü şist ve gaz haline doğal gaz denir.Ham petrolün damıtılması sırasında, farklı sıcaklıklarda dizel, benzin ve LPG yakıtları yan ürün olarak elde edilir. Ham petrolün işlenmesi ve arıtılmasıyla, yaklaşık %11 LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı, propan veya propan-bütan karışımı),

%18dizel ve fuel oil, %43 benzin, %5 asfalt, %9 jet yakıtı ve %14 diğer ürünler elde edilebilir. Petrol kolayalevlenebilen yüksek yanma özelliğine sahip bir fosil yakıttır.İçten yanmalı motorlarda yanma kimyasal ve fiziksel süreçlerden meydana gelen karışık, modellenmesi oldukça güç ve hala kesin olarak anlaşılamamış bir konudur. Yakıt yüksek basınç altında bir silindire enjekte edildiğinde, küçük damlacıklar halinde atomize olur ve nozuldan uzaklaştıkça buharlaşmaya başlar. Silindirin herhangi bir noktasındaki yakıt-hava oranı yakıtsız bir noktada sıfırdan, henüz buharlaşmamış bir yakıt damlasının içindeki sonsuzluğa kadar değişebilir. Genel olarak, yakıt-hava oranı, meme ucunun yakınında yüksektir ve burada ileriye doğru düşüktür ancak karıştırma işleminin karmaşıklığı nedeniyle, yakıt-hava oranı silindir içinde eşit olarak değişmez. Yanma sadece belirli bir yakıt hava oranı aralığında olabilir. Oran çok düşükse, yanmayı desteklemek için yeterli yakıt yoktur ve oran çok yüksekse, yeterli hava yoktur. Yakıt sıcak havaya buharlaştıkça oksitlenmeye başlar. Daha fazla yakıt buharlaşıp hava ile karıştığında, oksidasyon reaksiyonlarının sayısı ve oranı ateşleme gecikme süresinin sonuna kadar artar. O zaman, ateşleme birçok yerde bağımsız olarak meydana gelir ve yanma aralığında yakıt-hava oranlarına sahip bölgelerde yanma çok hızlı bir şekilde yayılır. Ateşlemeden sonraki bu ilk yanmaya önceden karıştırılmış yanma aşaması denir. Tipik tam yük işletiminde motor tarafından kullanılan yakıtın yaklaşık yüzde 5 ile 10'unu tüketir. Önceden karıştırılmış yanma aşamasının sonunda yakıtın çoğu henüz enjekte edilmemiştir veya hala yanmayacak kadar zengin bir bölgededir. Bununla birlikte, enjeksiyon devam eder ve yakıt, ilk yanma sonucu oluşan ısı salınımı ve türbülansın yardımıyla hava ile buharlaşmaya ve karışmaya devam eder. Bu, gerekli yakıt hava oranıyla hızla daha fazla gaz üretir ve yanma devam eder. Difüzyon kontrollü veya karıştırma kontrollü yanma aşaması olarak adlandırılan işlem, ideal olarak kalan yakıtı tamamen tüketir. Bu arka plan bilgisi, dizel motorda yanma sırasında kirleticilerin nasıl oluştuğunu daha iyi anlamayı sağlar. NO<sub>x</sub>, hidrokarbonlar, CO ve partiküllerin hepsi farklı koşullar altında ve farklı mekanizmalar ile oluşturulur(Marketing, 2007).Uygulamada ideal şartların oluşturulamaması sebebiyle yanmanın eksik olmasına bağlı olarak yanma sonucu Denklem (2.4.1)'dekitepkimler oluşmaktadır.



Yanma ürünü olarak motorlu araçların egzozundan salınan bileşenler atmosfer gazlarıyla reaksiyona girerek kirletici maddeler meydana getirmektedir. Hidrokarbon (HC) emisyonunun yaklaşık %60'ı kükürdioksit ( $SO_2$ ), karbonmonoksit (CO), azot oksitler ( $NO_x$ ), partikül madde (PM) ve kurşun bileşiklerinin (Pb) tümü yanma sonucu bu tür kimyasal reaksiyonlarla oluşarak egzoz gazları ile atmosfere atılmaktadır (Kutlar ve diğerleri, 1998). Motorlarda yakıt ile havanın karışarak yanması ile  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  ve  $O_2$  gibi ürünler oluşur. Çevrim sonucu tamyanma olmamış veya disosyasyon oluşmuş ise bunlara ilaveten NO,  $H_2$ , CO gibi ürünler meydana gelir. Yakıtın tamamen yanması yeterli miktarda oksijen ve hava ile sağlanır. Böylece yakıttan en yüksek verim elde edilir. Dizel motorlarda hava ile yakıt karışımı tamamlanmadan karışım doğrudansilindir içinde başladığı için yanma başlar. Bu durum ise egzoz da yanmamış gazların bulunmasına neden olmaktadır. Motorun yanma odasındaki hava miktarına bağlı olarak yanmanın tam olarak gerçekleşip gerçekleşmediği anlaşılır. Termodinamik hesaplamalara göre yakıt bir kg olarak kabul edilir. Bu bir kg'lık yakıtın tamamen yanması için gerekli olan hava bu hesaplamalarla bulunur.

### 3. YANMA SONUCUNDA MEYDANA GELEN KİRLETİCİ EMİSYONLAR

#### 3.1 Karbonmonoksit (CO)

Karbonmonoksit emisyonları, zengin karışımlardan kaynaklanan hava-yakıt oranı  $\lambda$ 'nın 1'den küçük olduğu tamamlanmamış yanma sonucu açığa çıkmaktadır. Böyle karışımlarda, yeterli oksijen olmadığı için karbonun tamamını karbondioksite dönüştürmez. Bu süreçte düşük miktarda karbonmonoksitin çevreye yayılması kimyasal kinetik etkiler sebebiyle oluşan zayıf şartlardan kaynaklanmaktadır. Silindire giren hava ve yakıtın homojen karışımı ayarlanarak CO emisyonları kontrol edilebilir (Faiz ve diğerleri, 1996; Güney ve Küçükşarıyıldız, 2019). Yüksek yakıt hava oranına sahip içten yanmalı dizel motorlarda CO oluşumu en alt seviyededir. Ama, yanma odasında yetersiz türbülans yada yetersiz hava-yakıt karışımı olmuşsa veya damlacıklar çok büyükse CO üretilebilir (Reşitoğlu ve diğerleri, 2015). Karbonmonoksit kokusuz, zehirli, verensiz bir gazdır. CO'nun kalpte, beyinde ve diğer dokularda işlev bozukluğuna sebep olması kanın oksijen taşıma kapasitesini azaltmasına bağlıdır. Bu kirleticiler kalp hastalığı olan insanlar ve doğmamış veya yeni doğan çocuklar için büyük tehlike oluşturmaktadır. Karbonmonoksit'e maruz kalmaksızlıklı insanlarda bilerefleks zayıflığı, baş ağrısı, boğulma, yorgunluk, zihin bulanıklığı ve konsantrasyon bozukluğuna sebep olabilir (Kampa ve Castanas, 2008; Walsh, 2019).

#### 3.2 Azot Oksitler (NO<sub>x</sub>)

Azot oksit, insanlar için son derece toksik gazlar olan nitrik oksit (NO), azot dioksit (NO<sub>2</sub>), azot oksit (N<sub>2</sub>O) ve az miktarda diğer azot-oksijen içeren bileşikler için kullanılan kolektif terimdir. Taşıtlar NO, NO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>O gibi azot oksit emisyonlarının %75'ini yayar. Biri havadaki azot (N<sub>2</sub>), diğeri fosil yakıt kaynaklı azot olmak üzere iki tip azot (N) vardır. Genel olarak, ateşleme gecikmesi düşük setan sayısına bağlı olarak önceden karıştırılmış yanma miktarından etkilenir, böylece yanmanın sonundaki sıcaklık artar. Azot bileşiklerinin dahil olduğu kimyasal reaksiyonlar, yanma işlemlerinde azot oksit oluşum mekanizmalarının kaynağıdır. NO<sub>x</sub> silindirdeki maksimum sıcaklık, yanmadaki oksijen konsantrasyonu, buharlaşma ısısı ve kalma süresinin büyük etkilerinden kaynaklanmaktadır (Han ve diğerleri, 2017; Tüccar ve diğerleri, 2014). Normalde NO renksiz, kokusuz gaz ve sıvı halde mavi renkli gaz

olarak bilinirken, NO<sub>2</sub> keskin kokulu kırmızımsı kahverengi bir gazdır (Charles, 2013; Hoekman ve Robbins, 2012). NO<sub>x</sub>, atmosferde oksijen (O) ve ozon (O<sub>3</sub>) ile kimyasal olarak reaksiyona girer. Bununla birlikte NO, HO<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> gibi bileşiklerle NO<sub>2</sub> oluşturmak üzere reaksiyona girerek genel ozon konsantrasyonunu arttırır. Ozon üretim döngüsü, asit yağmurunun oluşumuna sebep olan nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) üretimi ile son bulur (Crutzen, 1979). Tüm yakıt yakma motorları yanmanın bir yan ürünü olarak NO<sub>x</sub> üretir. Bilindiği gibi dizel araçlar NO<sub>x</sub>'a en fazla katkıda bulunurken, benzin yakıtlı taşıtlar daha az ve LPG'li yakıtlar ise en az NO<sub>x</sub>'a sebep olur.

Motor emisyonunda bulunan NO<sub>x</sub> konsantrasyonu yanma sıcaklığına, yanma süresinin uzunluğuna ve motordaki azot ve oksijenin konsantrasyonuna bağlıdır. Hava-yakıt oranı (l), yakıttaki azotun yanma havasındaki oksijenle reaksiyonu sonucu azot oksitleri oluştuğu için NO<sub>x</sub> emisyon miktarının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Hava/yakıt oranı, yanmanın zayıf durumda olduğunu gösteren orandan daha büyük olduğunda, yakıt karışımı önemli ölçüde daha az miktarda yakıt ve fazla miktarda hava içerir. Zayıf yanma için tasarlanmış motorlar daha yüksek sıkıştırma oranlarına ulaşabilir ve böylece daha iyi performans üretebilir. Bununla birlikte, havada bulunan aşırı oksijen nedeniyle yüksek miktarda NO<sub>x</sub> üretecektir. Yanma sıcaklığı da NO<sub>x</sub> oluşumunu etkileyen birincil faktörlerden biridir. NO<sub>x</sub> oluşumu zirve yanma sıcaklığı ile doğru orantılıdır ve yüksek sıcaklıklar egzozdan daha yüksek NO<sub>x</sub> emisyonu üretir. Yakıttaki azot miktarı, daha fazla azot bileşiği içeren yakıtlar daha yüksek NO<sub>x</sub> emisyonları ile sonuçlandığından NO<sub>x</sub> emisyonlarının seviyesini belirler. Yakıt tipi seçenekleri hem ulaşılan teorik alev sıcaklığının hem de radyoaktif ısı aktarım hızının oluşumunu değiştirir.

### **3.3 Hidrokarbonlar (HC)**

Hidrokarbonların (HC) kaynağı fosil ve biyo yakıtlardır (Zhang ve diğerleri, 2019). Fosil yakıtlar, aromatikler, parafinler ve olefinler gibi binlerce çeşit hidrokarbonun bir karışımıdır. Bu hidrokarbonlar, içten yanmalı motorlarda yanma süreçlerini ve emisyonları etkileyen farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Yitao ve diğerleri, 2009).

Hidrokarbonlar, içten yanmalı motorlarda eksik yanma mekanizmasıyla açığa çıkar (Wallington ve diğerleri, 2008), ortalama yanma odasına giren yakıtın %1-

1,5'ini oluştururlar. Eksik yanma süreci yakıt tüketimini ve motor performansını etkiler (Baskar ve Senthilkumar, 2016).

Sıkıştırma sırasında yanma odasının etrafındaki dar boşlukların yakıt-hava karışımı ile dolması, yağ tabakaları içinde yakıtın emilimi, kalıntıların yağ filmi etkisi göstermesi, sıvı yakıtın silindir içinde kalması, karışımın supap yatak boşluklarına sızması gibi mekanizmalar önemli HC kaynaklarıdır. Taşıt egzozunda, motor karterinde, yakıt sisteminde ve silindir cidarının yakınında küçük hacimli bölgelerde alevin ilerlemesi mümkün olmadığı için meydana gelen yetersiz sıcaklık nedeniyle yanmamış yakıtlar HC oluşumuna önemli katkı sağlamaktadır. Bu noktada, silindir merkezinin sıcaklığı hava-yakıt karışımından önemli derecede yüksektir (Correa ve Arbilla, 2008). Değişken yanma şartlarında ateşleme zamanlaması yakıt/hava oranı, egzoz gazlarının tekrar çevrime gönderilme miktarı gibi faktörler tam olarak kontrol edilemediklerinden, yanma kalitesi düşer ve yakıtın bir kısmı kısmen yanabilir yada hiç yanmayabilir. Tam yanmanın olabilmesi için yeterli oksijenin bulunmadığı zengin karışımlarda HC emisyonları artabilir. Fakir karışımlarda düşük alev yayılma hızına bağlı olarak yakıtın tamamı yanmadan dışarıya atılacağından bu durumda HC emisyonlarını artırabilir. Hız kesme (yavaşlama) ve motor freni sırasında gaz kelebeği tamamen kapalı durumdadır. Bu durumda rölanti kanalından silindir içine bir miktar yakıt girebilir ama bu düşük komprasyon ve zengin karışımda yeterli hava bulunmamaktadır. Yetersiz oksijen ve düşük sıkıştırma eksik yanmaya sebep olur. Bu durumda HC emisyonlarının artmasına sebep olur.

Yanmamış HC emisyonu diğer hava kirleticilerinin emisyonlarını da etkiler (Kerbachi ve diğerleri, 2017). Bazı HC'lar doğrudan yanma kaynaklarından yayılırken (Hayakawa, 2016), bazıları azot oksitler ( $NO_x$ ) ve hidroksil (OH) ile reaksiyon sonucu oluşur (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1997; Guo ve Kamens, 1991). Taşıt emisyonlarının çoğu, doğrudan birincil organik aerosol, elementel karbon ve ikincil organik aerosol üretimine yol açan çoğu karbonlu ince partiküllerden meydana gelir (Jimenez ve diğerleri, 2009).

Benzin ve dizel araçların egzoz emisyonlarındaki organik bileşiklerin bir kısmı uçucu iken önemli bir kısmı yarı uçucudur. Uçucu organik bileşikler buhar fazında bulunurken, yarı uçucu organik bileşikler çevre şartlarına bağlı olarak doğrudan gaz veya partikül olarak bulunur (May ve diğerleri, 2013). Taşıtlardan kaynaklanan yarı uçucu emisyonlar tipik olarak  $C_{12}$  ve  $C_{35}$  arasında değişen alifatik ve aromatik

hidrokarbonları içerir (Alam ve diğeri, 2018; Alam ve diğeri, 2019; Gentner ve diğeri, 2012). Benzinli motorların yaydığı organik bileşiklerin çoğu uçucu organik bileşiklerdir. Dizel emisyonlu hidrokarbonların sadece %30'u uçucudur. Benzinli motor emisyonları tipik olarak C<sub>12</sub>'nin altındaki karbon numarası aralığındadır, dizel motor emisyonları ise esas olarak C<sub>8</sub> ile C<sub>25</sub> arasındadır (Gentner ve diğeri, 2012). Dizel esaslı yanmamış yakıt (C<sub>15</sub>-C<sub>23</sub> organikler), yanmamış yağlama yağı (C<sub>15</sub>-C<sub>36</sub> organikler) ve sülfat içerir (Jacobson ve diğeri, 2005). Ayrıca, motor yağlama yağı esas olarak C<sub>18</sub> ile C<sub>36</sub> bileşik aralığına katkıda bulunurken dizel yakıt C<sub>20</sub> hidrokarbonlarına sebep olmaktadır(Alam ve diğeri, 2016).

Hidrokarbonlar diğeri kirleticilerle reaksiyona girerek yeryüzünde ozon oluşumunu tetiklemektedir. Taşıt emisyonların %50'sinden fazlasının oluşmasına HC'lar sebep olmaktadır(Krzyżanowski ve diğeri, 2005).

### **3.4 Kükürt Dioksit (SO<sub>2</sub>)**

Motor yakıtlarında bulunan kükürt, kükürt dioksitin açığa çıkmasına sebep olur.Motorlarda kullanılan kükürt seviyesi dizel yakıtta %0,05'in altında, benzin yakıtta ise %0,03'ün altında olmalıdır. Ozon etkisi oluşumuna SO<sub>2</sub> ve asidik aerosoller büyük katkı sağlamaktadır(Utell ve diğeri, 1994). Kükürt oksitler atmosferde yaygın olarak; SO<sub>2</sub>, sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve inorganik sülfat yapılarında bulunur. Güçlü kokulu ve renksiz yapıya sahip olan SO<sub>2</sub>, direkt olarak solunduğunda tahriş edici etki gösterir. Solunum sistemine giren yüksek miktarda SO<sub>2</sub>'nin %90'dan fazlası üst solunum sisteminde emilir. Buna bağlı olarak, amfizem,bronşit ve diğeri akciğeri hastalıklarıoluşmaktadır. SO<sub>2</sub> maruziyeti hava geçişlerini azaltarak, astım hastaları ile yetişkinlerin akciğerilerinden daha fazla çalışması gereken küçük çocukların akciğerilerinde problemler oluşturur.

### **3.5 Kurşun ve Bileşikleri (Pb)**

Kurşun; oktan sayısını artırmak için benzine katılır. Bu katkı benzinin tutuşmaya karşı gösterdiği direncin seviyesini belirler. Ülkemizde USA, AB'de benzine kurşun eklenmesiyasaklanmış durumdadır. Bu düzenleme atmosferdeki kurşun kirliliğinin önemli derecede düşmesini sağlamıştır. Ancak kurşunun araç tipi ve fosil yakıtların kaynaklarına bağlı olarak kimyasal kompozisyonda bulunması olasıdır. Kan

basıncının artması kan,sinir ve organlarda hasar oluşması ve zihinsel yeteneğin azalması kurşun zehirlenmesine bağlı nedenlerden olabilir. Beslenme ve solunum sisteminde meydana gelen bozulmalar kurşunun vucutta birikmesinden kaynaklanabilir.

### **3.6 Partikül Madde (PM)**

Atmosferdeki en önemli ince partikül madde (PM) kaynaklarından biri içten yanmalı motorlardır (Robinson ve diğerleri, 2010). PM insanlar, hayvanlar ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri ile bilinmektedir (Giechaskiel ve diğerleri, 2009; Ristovski ve diğerleri, 2012). PM yakıtın yanma ürünlerinin karmaşık bir karışımıdır ve bileşimi motor tipi, çalışma şartları, kullanılan yakıt, katkı maddeleri ve emisyon kontrol sistemlerine bağlıdır (Maricq, 2007; Nemmar ve diğerleri, 2007).

Taşıtlarda yanma, yakıt (genellikle hidrokarbonlar) ve oksidan (genellikle oksijen), arasındaki ekzotermik kimyasal reaksiyonlar ile ısı üretimi ve kimyasal dönüşümlerin meydana gelmesidir. Tam yanma reaksiyonu durumunda sadece CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O açığa çıkar (Ahmed ve Krumpelt, 2001). PM yanma sırasında yüksek sıcaklık ve basınç altında karışım bileşenleri arasındaki reaksiyon, yağlama yağının ve katkı maddelerinin yanması, yakıtın eksik yanması ve hidrokarbon olmayan bileşenlerin yanması dahil olmak üzere farklı ideal olmayan işlemlerden kaynaklanabilir (Majewski, 2012).

Genel olarak hava ile karıştırılmış egzoz dumanı, sistemden hızla soğuyarak katı, sıvı veya her iki şekilde de atmosfere salınmaktadır. Bu duman havada bir müddet asılı kalabilen organik ve inorganik maddelerin karışımında oluşan, boyutları, bileşimi ve orijini farklı bir kirletici formundadır (Mazzarella ve diğerleri, 2007). Askıdaki parçacıkların boyutu birkaç nm ile onlarca µm arasında değişen boyutlardadır. Kaba parçacıklar (PM<sub>10</sub>) daha büyük parçacıkların yıpranmasıyla mekanik prosesler sonucu üretilir. İnce parçacıklar (PM<sub>2,5</sub>), (<1 µm) büyük ölçüde gazlardan oluşur, bunların en inceleri (<0,1 µm), (ultra ince), yeni parçacıklar oluşturan yoğunlaşma veya kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan çekirdeklenme ile oluşan gazlardan oluşur. Egzoz dumanının büyük bir kısmı bu sırada, çekirdeklenerek katılaşmaktadır. İkincil parçacıklar olarak adlandırılan bu PM'lerin bileşimi bu esnada kimyasal reaksiyonla tekrar oluşmaktadır. Bu yoğunlaşma ve

aglomerasyon süreci PM'nin boyut ve miktarına da etki etmektedir(Braniš ve diğeri, 2002).

Çevre kirliliğinin ana faktörlerinden olan fosil yakıtlar taşıt sistemlerinin hayati bileşenidir(Hung ve Wang, 2001). Dizel egzozunun yaklaşık 20.000 farklı kimyasal bileşik içerdiği tahmin edilmektedir (Larsson ve diğeri, 2007). PM, nitrat ve sülfatlar gibi asitler, organik kimyasallar, ağır metaller, toprak veya toz parçacıklarından oluşan sıvı damlacıklarının ve aşırı küçük parçacıkların kompleks bir kombinasyonudur(Yue ve diğeri, 2015). PM kaynakları hem doğal hem de antropojeniktir. Yapay PM kaynakları, mekanik ve endüstriyel proseslerde yanma, araç emisyonları ve tütün dumanını içerir. Doğal kaynaklar arasında volkanlar, yangınlar, toz fırtınaları ve aerosol haline gelmiş deniz tuzu bulunur.

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın sınıflandırmasına göre egzoz dumanı kaynaklı partiküller; PM<sub>10</sub> aerodinamik çapı 10µm'den küçük kaba parçacıkları, PM<sub>2,5</sub> aerodinamik çapı 2,5 µm'den küçük ince parçacıkları tanımlanır (Solomon ve diğeri, 2008). PM'nin çoğunluğu esas olarak fosil yakıt yanmasından kaynaklanmaktadır (Holgate ve diğeri 1999). Kentsel alanlardaki trafik hem PM<sub>10</sub> hem de PM<sub>2,5</sub> atmosferik partiküllerinin yayılmasına büyük katkıda bulunur (Heinrich ve diğeri, 2005).

Bu çalışmadaki ana hedeflerimiz;

Emisyon ölçümleri yapılarak elde edilen verilerin kontrol değerleri ile kıyaslanmasını yapmak.

SEM analizi yaparak emisyon partikül maddelerinin mikro yapı, tane boyutu özelliklerini tespit etmek.

EDS analizi yaparak partikül maddelerin kimyasal kompozisyonu hakkında bilgiler sağlamak.

XRD analizi yaparak partikül maddelerin kristal yapılar ve morfolojik formları tespit etmek.

FTIR analizi yaparak PM oluşumunu sağlayan başta temel kirleticiler olan NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, CO ve hidrokarbonlar gibi emisyon gazlarının ve yapıda bulunması muhtemel elemanların konsantrasyonunu, dizel, benzinli ve LPG'yi ana yakıt olarak kullanan taşıtlar üzerinden belirlemek.

#### **4. MATERYAL VE METOT**

İlk olarak, kirlilik ve kirliliğe sebep olan taşıt emisyonlarının oluşumunun arka planını açıklamak için literatür taraması yapıldı. Literatür taraması makaleler, dergiler, konferans bildirileri, internet ve kitaplar gibi çeşitli kaynaklardan yapılmıştır. Çalışmamızla ilgili tüm bilgiler; yakıtlar, motorlar, emisyonların standartları ve oluşumu, partikül maddelerin mikro yapı, fiziksel ve kimyasal özelliklerini içeren arka plan bilgilerinin kesin bir özetini oluşturmak için analiz edilmiştir. Aynı zamanda, dizel, benzin ve LPG arasındaki karşılaştırmalar da kaydedildi. Ardından, emisyon ölçümleri yapılarak her bir yakıt için PM toplandı. Toplanan partikül maddelerin mikro yapı, morfoloji ve kimyasal karakterizasyonunu yapmak için SEM, EDS, XRD ve FTIR deneyleri yapıldı. Elde edilen bilgiler literatür ışığında yorumlanarak dizel, benzin ve LPG yakıtlardan kaynaklanan emisyonların karakterizasyonu gerçekleştirildi. Sonuçta hidrokarbon (HC), karbondioksit (CO<sub>2</sub>), karbonmonoksit (CO) ve partikül madde (PM) gibi araçlardan kaynaklanan egzoz emisyonları açıklandı.

##### **4.1 Emisyon Standartları ve Kontrol Değerleri**

Dünya otomotiv sektöründe Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa emisyon standartları temel olarak alınmaktadır. Bu standartların amacı, otomobil üreticileri için, ürettikleri yeni taşıtların emisyon değerlerini belirlemektir. Binek otomobiller için Avrupa Birliği emisyon standartları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ancak, taşıt emisyonları ve doğal çevreye etkileri üzerinde titizlikle durulması gerekmektedir. Çünkü, çevre ve insan sağlığı açısından en az zarar veren ideal seviyeyi yakalamak gerekmektedir.

**Çizelge 4.1 : Binek otomobiller için AB emisyon standartları.**

Standart	Tarih	CO	HC	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
g/km						
Benzinli Araçlar						
Euro 1	1992,07	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	1996,01	2,2	-	0,5	-	-
Euro 3	2000,01	2,30	0,20	-	0,15	-
Euro 4	2005,01	1,0	0,10	-	0,08	-
Euro 5	2009,09	1,0	0,10	-	0,06	0,005
Euro 6	2014,09	1,0	0,10	-	0,06	0,005
Dizel Araçlar						
Euro 1	1992,07	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	1996,01	1,0	-	0,7	-	0,08
Euro 2	1996,01	1,0	-	0,9	-	0,10
Euro 3	2000,01	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	2005,01	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	2009,09	0,50	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	2014,09	0,50	-	0,17	0,08	0,005

Bu kapsamda ülkemizde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 11 Mart 2017 tarih ve 30004 sayılı Resmi Gazetede “Egzoz Gazı Emisyonu Kontrolü Yönetmeliği” hazırlanmıştır. Bu yönetmelik, trafiğe katılan motorlu kara taşıtlarının egzozlarından salınan gazların sebep olduğu hava kirliliğinden ve etkilerinden, canlıları ve çevreyi korumak, egzozgazı kirleticilerini azaltmak ve ölçümler yaparak kontrol etme şartlarını belirlemek amacıyla hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan taşıtlara ait Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 30 Kasım 2013 tarih ve 28837 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan “Egzoz Gazı Emisyonu Kontrolü ile Benzin ve Motorin Kalitesi Yönetmeliğinin”de belirtilen egzoz emisyonları ölçülmüştür. Yönetmelikte belirtilen yakıt türlerinin emisyon sınır değerleri aşağıda açıklanmıştır.

#### 4.1.1. Dizel motorlar

Yönetmelik kapsamında dizel yakıtlı motorların emisyon değeri en son üç serbest ivme devrinin aritmetik ortalaması alınarak belirlenir. Ölçülen emisyon değeri sınır değerini aşıyorsa taşıt “başarısız” kabul edilir ve muayeneden geçemez. Model yılı 1979 ve öncesi olan dizel motorlu araçlar bu ölçümden “muaf”tır. Çizelge 4.2’de dizel motorlar için sınır değerler verilmiştir.

**Çizelge 4.2 :**Dizel yakıtlı motorlu taşıtlarda absorpsiyon katsayısı sınır değerleri.

Sınır Değerler	Absorpsiyon Katsayısı*
Normal emişli dizel motorlarda (Turbosuz)	2,5 m <sup>-1</sup>
Aşırı doldurmalı (Turbolu)	3,0 m <sup>-1</sup>
2011 model ve daha yüksek modellerde	1,5 m <sup>-1</sup>

\* **Absorpsiyon katsayısı:** Duman koyuluğunu gösteren ve egzoz gazı içinden geçen ışığın soğurması ile ölçülen katsayıdır (Anonim, 2017).

#### 4.1.2. Benzinli ve gaz yakıtlı motorlar

LNG,LPG, CNG'ye sahip çift yakıtlı taşıtlarda her iki yakıt içinde egzoz ölçümü yapılır ve ölçüm sonuçları çizelgedeki sınır değerlerin karşılaması gerekmektedir. Çizelge 4.3'de benzinli ve gazlı araçlar için ölçülecek egzoz gazı ve sınır değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3:** Benzinli ve gaz yakıtlı motorlu taşıtlarda karbonmonoksit sınır değerleri.

Sınır Değerler	Karbonmonoksit %CO (Hacim)
Egzoz sisteminde katalitik dönüştürücü ve benzeri emisyon kontrol donanımı olmayan taşıtlar	
Rölantide	
1975 ve öncesi modeller	En fazla 6
1976 -1986 arası modeller	En fazla 4,5
1987 ve sonrası modeller	En fazla 3,5
Egzoz sisteminde katalitik dönüştürücü ve benzeri emisyon kontrol donanımı olan taşıtlar	
Rölantide (n<2000 min <sup>-1</sup> )	
Taşıtların imalatçısının belirlediği CO miktarı yoksa	En fazla 0,5
2003 model ve daha yüksek modeller	En fazla 0,3
Yüksek Rölantide (n≥2000 min <sup>-1</sup> )	
Taşıtların imalatçısının belirlediği CO miktarı yoksa	En fazla 0,3
2003 model ve daha yüksek modeller	En fazla 0,2

#### 4.2 Emisyon Testleri

Emisyon testleri ticari yakıt kullanan gazlı (LPG), benzinli ve dizel yakıtlı 2011-2020 model binek otomobiller arasından seçilen 10'ar adet araç üzerinde yapıldı. Emisyon ölçümleri, Karaman, Türkiye'de özel bir iş yerinde ölçüldü. Ölçümler, kararlı rejim durumunda (85-90°C sıcaklıkta), T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanan Egzoz Gazı Emisyon Kontrolü ve Benzin ve Motorin Kalitesi

Yönetmeliğinde açıklanan şartlarda ve oda sıcaklığında Şekil 4.1'de gösterilen cihazlarla yapıldı.



Şekil 4.1 : Emisyon test cihazı.

### 4.3 Partikül Maddelerin Toplanması

Taşıt kaynaklı kirletici emisyonlar gerçek atmosferik şartlarda çevreye yayılmaktadır. Çalışmamıza kapsamındaki egzoz emisyonlarının karakterizasyonu için örnek numuneler emisyon testi yapılan otomobillerden toplandı. PM toplama sırasında her yakıt cinsi için on farklı binek otomobil, atmosferik ortamda rölanti ve yüksek devir şartlarında çalıştırıldı. Otomobiller dört silindirli, 2011-2020 model araçlar arasından seçildi. Parçacık toplama, Ocak 2020'den Haziran 2020'ye kadar kentsel alanda dış mekanda gerçekleştirildi. Test araçları, 10.000 km ile 165.000 km arasında seyahat eden bakımlı araçlardan seçildi. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanan "Egzoz Gazı Emisyon Kontrolü ve Benzin ve Motorin Kalitesi Yönetmeliği" esas alınarak inceleme konusu test aracı emisyon partikülleri belirtilen sınır değerler esas alınarak toplandı. PM örnek numuneleri otomobillerin egzoz hattı sonuna yerleştirilen Şekil 4.2'de gösterilen düzenekteki cam yüzeyde biriktirilerek toplandı. Toplanan numuneler laboratuvar testleri için cam şişede muhafaza edildi.



Şekil 4.2 :Partikül madde toplama düzeneği.

#### 4.4 Karakterizasyon Testleri

Üretilen PM'lerin atmosferik ortamda bulunma şekillerini anlayabilmek için dizel, benzinli ve LPG yakıtlı araçlara ait numuneleri analiz etmek (Güney, 2013)benzer şekilde malzeme karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılan ve aşağıda detaylı olarak açıklanan SEM, EDS, XRD ve FTIR teknikleri seçilmiştir.

#### 4.5 Mikroyapı Deneylerinin Yapılması

Elektronmikroskopisi, numunelerinyüzeyininmorfolojikkarakterizasyonuüçingüçlü ve çokyönlübirtekniktir. TaramalıElektronMikroskobu (SEM) yüksekçözünürlüktegörüntülereldeetmekamacıylakullanılanbirmikroskoptürüdür.

GeneldeSEM'de,

Tungsten, Lantanheksaboritkatotveyaalnemisyonlutabancadaüretilenyüksekvoltajle lektrondemetiinceleneceknumuneyüzeyinegönderilir. Bu mikroskoplarda genelolarakyüksekvoltaj 200 eV'dan 1000 keV'akadaryükselebilir.

Elektrondemetiyoğunlaştırıcıelektromanyetikmercekletoplanarak,

objektifmercekle odaklanarak,

elektromanyetiksaptırıcıbobinlerlenumuneyüzeyinitarar. Taratılmasırındaelektron ve numuneatomlarıarasındakifizikseletkileşmeler (elastik, elastikolmayançarpışmalar ve diğerleri) kaynaklımeydanagelensinyallerinbiriktirilmesibirçokfarklıtürdeelektron, fotonveyaışınımüretilmesinenedenolabilir.

Yüksek çözünürlükte görüntü elde edebilmek için, elektron kolonu, elektron mikroskopun tüm bileşenleri, elektron kaynağı, numune, kirlenmeye, titreşimlere ve yaygürültüye karşı, korumak için özel bir bölme devakumlanır. Vakumlanmadığında, sütun dışındaki atomlar ve moleküller bulunabilir. Bunların elektronlarla etkileşimleri, elektrondemetin insapmasınaneden olur ve görüntü kalitesini düşürür. Ayrıca, yüksek vakum, kolondaki detektörler tarafından elektronların toplanma verimliliğini artırır.

Bir SEM'de hızlandırılmış elektronlar önemli miktarlardaki kinetik enerji taşır ve bu enerji, üretilen elektronların katınunumune yaygürültü gönderilmesinin sırasında elektron-numune etkileşimlerini vasıtasıyla çeşitli sinyallerin üretilmesine sebep olur. Bu sinyaller, ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, kırınımlı geri saçılmış elektronlar, fotonlardan oluşur. SEM'de elektronlardan görüntüleme için kullanılan geri saçılmış (back scattered electrons) ve ikincil elektronlar (secondary electrons) olmak üzere iki tip elektron ortaya çıkar. Geri saçılan elektronlar birincil elektron ışınına aittir ve ışın ve numune arasındaki elastik etkileşimlerden sonra geri yansıtılır. Geri saçılan elektronları, numune yüzeyini yaklaşık 1000 nm derin bölgelerinde dengeli olarak yüksek enerjili elektronlardır. Bu süreçten numunedeki atomun iyon çözümlenmesinde elektron ayırılması, numuneye çarpan elektron sayısında olur.

Enerji dengelenmesi gereği ayrılan elektronun yerine bir üst yörüngedeki elektron ortamı arar. Karakteristik X ışını yayarak geçer. Öte yandan, ikincil elektronların numunenin atomlarından kaynaklanması; bunların elektron ışını ve numune arasındaki elastik olmayan etkileşimlerinin bir sonucudur.

İkincil elektronların sintilatör vasıtasıyla toplanıp,

numunenin tarama sinyali konumun uyları tarafından yüzey görüntüsü elde edilir.

Tüm süreç nano saniye aralığı gibi bir zaman diliminde gerçekleştirilir.

İkincil elektronların numune yüzeyinin

10 nm'den daha aşağı yukarı mesafelerde geldiğinden numunenin topografik görüntüsü yüksek çözünürlükte elde edilir. İkincil elektronların yüksek 50 eV seviyesinde enerjileri vardır. Bu sayede numuneye ait makro ve mikroyapıların kolaylıkla değerlendirilir.

Elektrondemeti tarafından uyarılan numunenin yayılan bu X ışını numunenin element muhtevasını belirleyen atomun özel kimlik kart niteliğindedir. Bu SEM-EDS

yönteminin nokta, çizgi bölge ve yüzey analizlerinin elementel bileşiminin karakterize etmekte kullanılmaktadır. Malzeme ile etkene değilse, ışın numune elektronu ile etkileşime girmeyecek ve hiçbir bilgi edinilmeyecektir. Genellikle, bununun iletken hale getirmek amacıyla, bir püskürtme işlemiyle altın, karbon veya platin ile kaplanabilir.

Çalışmamız kapsamında dizel, benzinli ve LPG yakıtlı otomobillerden toplanan PM numunelerinin yüzey morfolojilerinin karakterizasyonu Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarında, EDS ile donatılmış, SEM (HITACHI SU5000) cihazıyla yapıldı.

#### 4.6 XRD Deneylerinin Yapılması

Numunenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin şekli, boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi gibi yapısal özellikleri X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile belirlendi. X-ışını içinden geçtiği madde elektronları ile etkileşime girerek saçılmayı meydana getirir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli yapıdan saçılırsa, saçılmayı üreten merkezler arasındaki uzaklık  $x$ -ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğundan saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir. Kristal yapının açıklanmasında, birçok maddenin düzenli yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklığın  $X$ -ışını dalga boyu mertebesinde olması gibi sebeplerden dolayı bu teknik yaygın olarak kullanılmaktadır. Kristal yapıyı oluşturan atomlar, gelen  $X$ -ışını demetini bütün yönlerde saçar. Bu saçılma sırasında belli yönlerdeki ışıklardan bazıları birbirini yok ederken bazı ışınlar birbirini kuvvetlendirerek kırınım (difraksiyon) meydana getirir.  $X$ -ışını demeti atom düzlemine Bragg açısı olarak tanımlanan belirli bir açı ile çarpılır. Buradan yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam katlarına eşit olduğundan, bu ışınlar aynı fazı tanımlar. Tanımlanan bu  $x$  ışınlarının materyalin difraksiyon piklerini oluşturur. Difraksiyon pikini elde edebilmek için;  $x$ -ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı ( $\theta$ ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık ( $d$ ) ve gelen  $x$ -ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ) arasında  $2d\sin\theta = n\lambda$  gibi bir bağıntının bulunması vardır. Kırınımın meydana gelmesi  $x$ -ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine  $\theta$  açısı ile çarpması gerekir. Tek kristal yapı düzlemlerde,  $x$ -ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bu saçılma kırınımı meydana

getirir.Farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınlar dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Yansıyan ışınlar ancak bu durumda aynı fazda olurlar. XRD çalışmalarında, kullanılan sabit dalga boyunu üretmek için x ışını tüpleri kullanılır. Dalga boyu sabit x-ışınlarının yayınlanması, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yapılır. Bu sayede yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılarak yüksek enerji potansiyeli kazandırılır.Bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarparak, onun yörüngesine girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın yörüngedeki bir elektrona çarparak onu yörüngesinden çıkartarak, atomu kararsız hale getirir. Kararsız atomdaki elektronun yerini daha yüksek enerjili yörüngedeki bir elektron doldurur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, spesifik x-ışını fotonu olarak yayınlanır (Skoog ve Holler, 1998).

Bu çalışmada, dizel, benzinli ve LPG yakıtlı otomobillerden toplanan PM numunelerinin kompozisyonlarında mevcut olan kristal yapılarını tanımlamak amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) Cu-Ka radyasyonlu bir Bruker D8 gelişmiş difraktometre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) Şekil 4.3'de gösterilen cihaz kullanıldı.



Şekil 4.3 : XRD spektroskopisi cihazı.

#### 4.7 FTIR Deneylerinin Yapılması

Atomların ve moleküllerin elektromanyetik radyasyon titreşimsel etkileşmesi spektroskopik tekniklerin temelini oluşturmaktadır. Nükleer manyetik rezonans ve kütle spektroskopisi, kızılötesi (IR) spektroskopisi ve atomik spektroskopisi bu tekniklerin başlıcalarıdır (Ibañez ve Cifuentes, 2001). Titreşimsel spektroskopisi

tekniklerinde en yaygın kullanılan IR spektroskopisi güçlü analiz yöntemidir. Bir moleküldeki bağların ve atom gruplarının IR absorpsiyon bantları aktif olabilmesi rotasyonel veya titreşimsel hareket sonucunda dipol momentinde değişikliğe bağlıdır. Gerilme ve eğilme titreşimi olmak üzere iki çeşit olan bu titreşim hareketlerinin her birinin kendine ait dalga boyu değeri mevcuttur. IR ışınması elektromanyetik spektrumda görünür mikro dalgalar ve bölge arasında bulunur. Kızılötesi bölge elektromanyetik spektrumları  $14000-50 \text{ cm}^{-1}$  aralıklarında dalga boyu ışınmaları üretmektedir. Bu aralıklar,  $14000-4000 \text{ cm}^{-1}$  arası dalga boylarıyakın IR,  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  arası dalga boylarıorta-IR ve  $400-50 \text{ cm}^{-1}$  arası dalga boylarıuzak IR olmak üzere üç dalga boyundan meydana gelmektedir . Bu dalga boyu aralıklarında malzeme üzerine kızılötesi ışınlar gönderilir. Numune içerisindeki her kendi bağın enerjisine göre, belirli dalga boylarındaki bu ışınları absorbe etmesi yada geçirmesi numunenin özelliklerini karakterize eder(Smith, 2011).

Spektroskopik tekniklerle numune moleküllerinin ve kimyasal reaksiyonlarının karakterizasyonu hakkında, kimyasal, fiziksel, yapısal ve kalitatif-kantitatif bilgi toplanabilir. Bu bilgiler yayılan veya absorblanan enerjinin dalga boyu ve frekansı sayesinde toplanır. Tahribatsız ve ekonomik olmaları, numune yapılarına ait kapsamlı bilgiler sağlamaları çok geniş alanda kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Bu yöntemler kimyasal metotlarla bağıntılı olan titreşimsel enerji seviyelerini ölçmektedir. Doğru frekansda elektromanyetik radyasyon uygulandığında numunenin moleküllerinde titreşme meydana gelir. Bunun sonucunda molekül bağlarının uzunlukları ve gerilme açıları değişiklik gösterir. Titreşimsel spektroskopi metotlarında titreşime sebep olan radyasyon absorblanır ve bu bağlı olarak bir pik meydana gelir. Yani, IR ışınları belirli moleküller tarafından absorblanarak moleküller titreşim enerjisine dönüşür. IR ışınını absorblayan bağlar farklı şekillerde kendi yapılarına bağlı olarak titreşirler. Spesifik bir titreşimin frekansı, moleküle yönlendirilen IR radyasyonuna eşit olduğunda molekül radyasyonu absorblar. IR radyasyonu molekül tarafından absorblandığında ise söz konusu enerji çeşitli şekillerdeki titreşimsel veya rotasyonel hareketlere dönüşür (Ibañez ve diğerleri, 2001).

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), organik veya inorganik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan bir analiz yöntemidir. Spektroskopik yöntemlerde ışın şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak

alınırken FTIR'da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. FTIR; kızılötesi ışıkla, bağların titreşimi sayesinde moleküler türleri tespit eder. Katı, sıvı, gaz örneklerle çalışılabilirdiğinden kolay bir analiz yoludur. Maddeyi meydana getiren atomlar arasındaki bağların titreşimlerine karşılık gelen frekans değerleri numunenin bir çeşit parmak izi gibidir. Her maddenin kendine has bir titreşim spektrumu vardır (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014).

Bu çalışmada, dizel, benzinli ve LPG yakıtlı otomobillerden toplanan PM numunelerinin kompozisyonlarında mevcut olan hem karmaşık hem de serbest bağ yapılı moleküllerin spektrumları titreşim frekansları yardımıyla Şekil 4.4'de gösterilen fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Bruker Vertex 70 ATR-FTIR) cihazı kullanılarak tespit edildi. Numuneler fonksiyonel grup bölgesi olarak adlandırılan belirgin absorpsiyon bantlarının görüldüğü  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralıklarında titreşime maruz bırakılmıştır. İşlem sonunda elde edilen pikler değerlendirilerek emisyonlara ait partikül maddelerin yapılarında yer alan fonksiyonel gruplar literatürde yer alan FTIR tablolarının incelenmesiyle belirlenmiştir.



**Şekil 4.4:** Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazı.

## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Test edilen otomobillere ait deney sonuçları bu bölümde açıklanarak değerlendirilmiştir.

### 5.1 Test Edilen Otomobillere Ait Emisyon Değerlerinin Analizi

Otomobillerin emisyon ölçümleri "*Egzoz Gazı Emisyonu Kontrolü ile Benzin ve Motorin Kalitesi Yönetmeliği*" sınır değerlerine göre yapıldı. Emisyon analizleri standartlarda belirlenen sınır değerlerine uygunluğu kontrol edilerek yapıldı. Ölçümü yapılan emisyon değerlerinin ortalama değerleri alınarak standart maksimum değerlerini aşıp aşmadığı hesaplandı.

#### 5.1.1 Dizel yakıtlı otomobillerin emisyon analizi

Yönetmelikte dizel yakıtlı araçlar için egzoz gazlarındaki koyuluk değerini esas almaktadır. Dizel araçlarda üç ölçüm yapılarak ortalaması alınıp, ortalama değere bakılmaktadır. Dizel yakıtlı araçların egzoz ölçüm değerleri Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.1** : Dizel yakıtlı araçlara ait emisyon sonuçları.

Model Yılı	Koyuluk Limit Değeri	Koyuluk Ortalama (m <sup>-1</sup> )	Koyuluk 1.Ölçüm	Koyuluk 2.Ölçüm	Koyuluk 3.Ölçüm
2011	1,500	0,020	0,000	0,000	0,060
2011	1,500	0,230	0,220	0,130	0,350
2012	2,500	0,940	0,430	0,720	1,680
2012	1,500	0,170	0,080	0,130	0,300
2015	3,000	0,520	0,890	0,420	0,250
2017	1,500	0,000	0,000	0,000	0,000
2018	1,500	0,010	0,010	1,010	0,010
2019	0,000	0,010	0,000	0,000	0,030
2019	1,500	0,010	0,010	0,010	0,010
2020	0,000	0,010	0,000	0,010	0,020
Ortalama	1,450	0,192	0,164	0,143	0,271

Dizel yakıtlı araçların egzoz ölçümü sonucunda ortalama koyuluk değeri 0,192 olarak bulunmuştur. Ölçülen bu emisyon değeri ortalaması 2011 ve daha üst modeller için uygulanan AB emisyon standartlarının altında çıkmıştır.

### 5.1.2 Benzinliyakıtlı otomobillerin emisyon analizi

Benzin yakıtlı otomobillere ait veriler Çizelge 5.2'de gösterilmiştir. Bu araçlar üzerinde yapılan ölçümlere göre karbonmonoksit'in (CO) maksimum değeri 0,299, minimum değeri 0,010 ve ortalama değeri 0,089 olarak bulunmuştur. Bu değerler binek otomobiller için AB Emisyon Standartları'na göre başarılı olarak kabul edilmektedir.

**Çizelge 5.2 :** Benzin yakıtlı araçlara ait emisyon sonuçları.

Model Yılı	Yakıt Cinsi	Düşük Devir ( $\text{min}^{-1}$ )	Yüksek Devir ( $\text{min}^{-1}$ )	Lambda	CO miktarı (% Hacimce)
2011	Benzin	740	2740	0,990	0,070
2012	Benzin	730	3190	0,990	0,020
2013	Benzin	790	2790	0,990	0,020
2014	Benzin	600	2660	0,990	0,220
2015	Benzin	740	2680	1,000	0,030
2016	Benzin	770	3390	0,990	0,110
2016	Benzin	700	2900	1,980	0,299
2017	Benzin	700	2740	0,990	0,030
2018	Benzin	850	2760	1,000	0,010
2019	Benzin	700	2910	0,990	0,010
	Ortalama	732	2876	0,993	0,089

### 5.1.3 LPG'li otomobillerin emisyon analizi

Analizi yapılan LPG yakıtlı otomobillere ait veriler Çizelge 5.3'de verilmiştir. LPG yakıtlı araçların maksimum CO miktarı 0,160, minimum karbonmonoksit (CO) miktarı 0,000 ve ortalama karbonmonoksit (CO) miktarı 0,037 olarak tespit edilmiştir. Söz konusu araçlar 2011 yılı ve daha sonra trafiğe çıkmıştır. Bu ortalama değer AB Emisyon Standartları'na göre uygundur.

**Çizelge 5.3 :** LPG yakıtlı test araçlarına ait emisyon verileri.

Model Yılı	Yakıt Cinsi	Yüksek Devir ( $\text{min}^{-1}$ )	Lambda	CO miktarı (% Hacim)
2011	LPG	2740	1,030	0,010
2011	LPG	2880	1,000	0,030
2012	LPG	3530	0,980	0,160
2012	LPG	2980	1,010	0,010
2013	LPG	2730	1,000	0,020
2014	LPG	2590	0,990	0,060
2015	LPG	2440	0,970	0,000
2016	LPG	3000	1,000	0,040

2018	LPG	2480	1,000	0,010
2019	LPG	2330	0,990	0,030
	Ortalama	2770	0,997	0,037

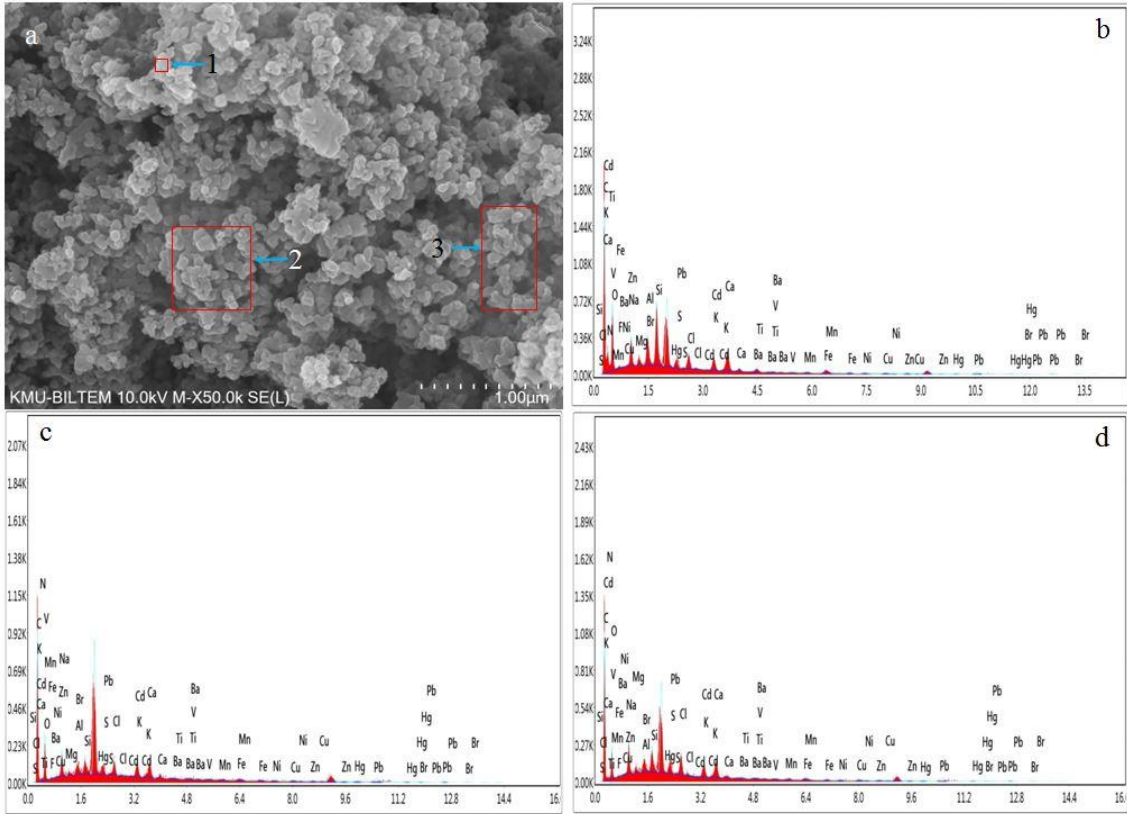
#### 5.1.4 Mikroyapıların analiz edilmesi

Standart mikro yapı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak önceki çalışmalara benzer şekilde yapılmıştır.

##### 5.1.4.1 Dizel yakıtlar

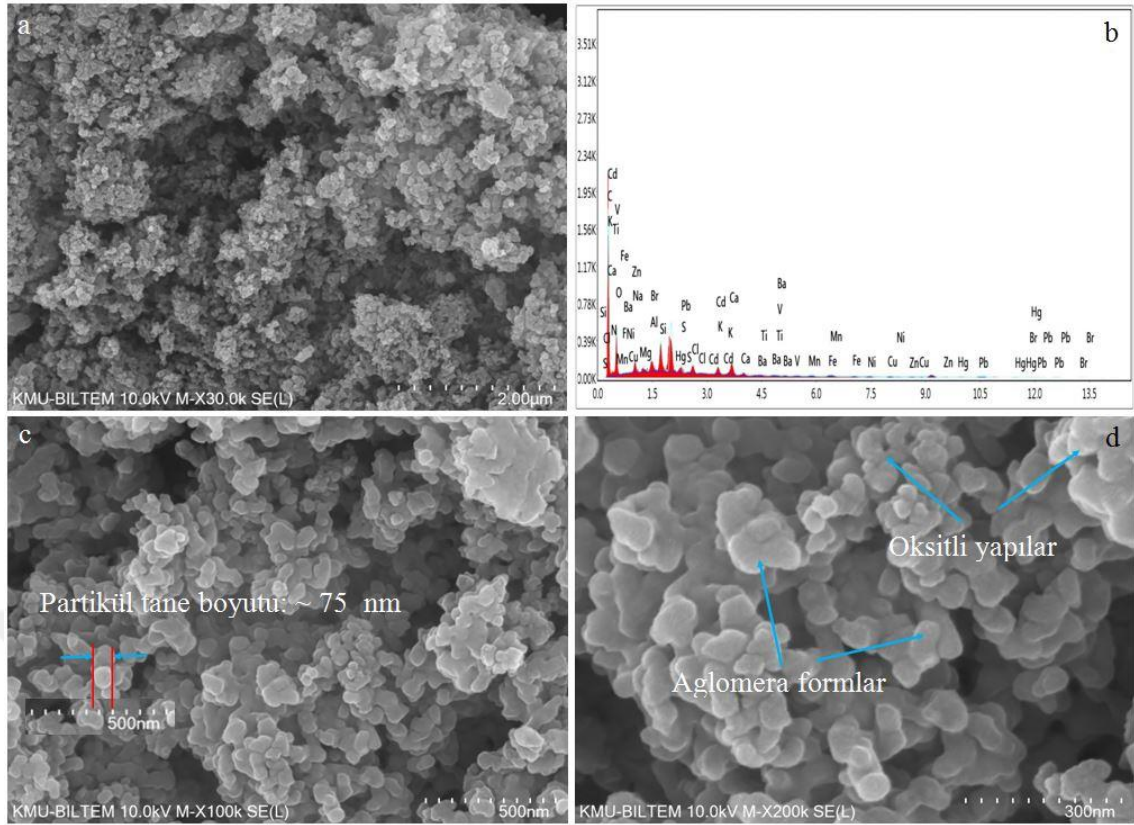
Aglomeratlar, küresel partiküller ve nano boyutlu parçacıklar dahil olmak üzere çeşitli tipteki emisyon partiküllerinin analizi için elektron mikroskopisi yöntemleri kullanıldı. SEM cihazından alınan numune görüntülerinin taşıt emisyonlarındaki kirletici partiküllerin kimyasal yapısını açıklamak için yorumlanmıştır. Şekil 5.1 (a) 50 kX büyütme mikroyapısında yanma sonucunda açığa çıkan dumanın büyük bir kısmı ikincil parçacık olarak çekirdeklenerek katılaştığından PM'lerin bileşimi bu esnada meydana görülmektedir. Bu yoğunlaşma ve aglomerasyon süreci ince partiküller halinde XRD analizi ile uyumlu olarak genelde oksit kristalli ve az miktarda da amorf yapıya sahip PM'yi oluşturmuş olabilir. Aglomeratlar, kömürleşmiş motor yağı esaslı yoğun küresel parçacıklar ve çok karmaşık bileşik parçacıklardan meydana gelmektedir. Görüntülerden numune morfolojisindeki, aglomeratlar, küresel (veya yağ damlacık) parçacıkları, lifli parçacıklar, uçucu parçacıklar ve diğer parçacık kategorileri ayırt edilebilmektedir. Ayrıca FTIR spektrumları ile uyumlu olarak O-H bağlarına ait su damlacıklarının var olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.1 (a)'da verilen mikroyapının 1 no'lu nokta, 2 ve 3 no'lu bölgelerinden alınan EDS pikleri Şekil 5.1 de (b), (c) ve (d)'de gösterilmiştir. Bu piklere ait elementel analiz sonuçları Çizelge 5.4'de verilmiştir. EDS analizi yardımıyla PM'nin elementel kompozisyonunun karbon ve oksijene ilave olarak N, Br, Si, Hg, S, Pb, Cl, K, Ba, Fe, Ti, V, Na, Mn, Ni, Mg, Cu, Ca, Zink gibi 21 elementten meydana geldiği tespit edilmiştir.



**Şekil 5.1:** Dizel PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 50.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki 1 no'lu noktanın EDS spektrumu, c) (a)'daki 2 no'lu bölgenin EDS spektrumu, d) (a)'daki 3 no'lu bölgenin EDS spektrumu

Taşıt emisyonlarının ortaya çıkardığı partikül maddenin (PM) kimyasal bileşimleri araca,kullanılan yakıtı,şartlara,bölgelere ve zamanagöre değişmektedir. Bu maddelerin değerlendirilmesinde büyük belirsizlikler bulunmaktadır. Bu sebeble emisyon çıktılarının özelliklerinin kapsamlı bir şekilde karakterizasyonu şarttır.Dizel PM'ye ait Şekil 5.2 (a)'da gösterilen 30x büyütme SEM mikrograf gri beyaz bulut görünümüne bölgeler farklı formlardaki oksit yapıların yoğunlukta olduğunu göstermektedir.



**Şekil 5.2 :** Dizel PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 30.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki görüntünün yüzeyinden alınan EDS spektrumu, c) 100 kX büyütülmüş görüntü, d) 200 kX büyütülmüş görüntü.

**Çizelge 5.4 :** Dizel PM emisyonlarına ait elementlerin EDS analizi atomik oranları.

Element	Şekil 5.1 (a) 1 no'lu nokta	Şekil 5.1 (a) 2 no'lu bölge	Şekil 5.1 (a) 3 no'lu bölge	Şekil 5.2 (a) yüzey
	Atomik %	Atomik %	Atomik %	Atomik %
C	49,12	59,97	63,61	29,2
N	14,94	2,67	4,49	4,44
O	17,9	16,58	18,17	39,26
Na	2,72	3,25	1,53	
Mg	0,77	0,76	0,56	0,69
Br	1,04	0,72	0,61	0,24
Si	3,91	1,38	2,65	
Hg	0,2	0,69	0,23	0,36
S				7,01
Pb				0,44
Cl	1,38	1,9	1,08	
K	1,38	2,42	1,12	
Ca	2,55	3,33	2,3	15,36
Ba	0,26	1,5		

Ti	0,32	0,82		
V				0,29
Mn	0,58		1,43	
Fe	1,04	1,15	0,76	1,37
Ni	0,85	1,21	0,54	
Cu	0,79	1,32	0,71	0,63
Zn				0,6

Dizel emisyonuna ait PM'nin mikro yapısının aglomerasyon sürecinde toplanarak oluştuğu ve ağırlıklı olarak küresel partiküller içerdiği Şekil 5.2 (a), (c) ve (d)'deki migrograflardan açıkça görülmektedir. Yapı içerisindeki gri beyaz görüntülerin oksitli yapıları meydana getirdiği XRD analizleri ile de teyit edilmiştir. Morfoloji yapının yaklaşık 75 nanometre (nm) boyutlu PM<sub>2,5</sub> sınıfı ultra ince partiküllerden oluştuğu Şekil 5.2 (c)'deki migrografın ölçek skalasıyla açıklanmıştır. Ayrıca yüksek ısıdan yoğunlaşma yoluyla katılaştıran bu yapılar atmosferik ortamda reaksiyona girmektedir. Bu serbest reaksiyon sürecinin belirgin derecede amorf yapıların oluşmasına imkan sağladığı düşünülmektedir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'deki migrografların farklı nokta ve yüzeylerinden alınan EDS spektrumlarına ait piklere ait EDS analizlerine ait Çizelge 5.4'de verilen elementlerin atomik miktarları önceki (Chaparro ve diğerleri, 2010; Güney ve Küçüksarıyıldız, 2019; Hao ve diğerleri, 2019; Song ve diğerleri, 2014; Wu ve diğerleri, 2003) çalışmalarla uyumludur. Çizelgedeki verilere göre % 63,61 oranıyla organikve elementel karbon en yüksek oranda olduğu belirlenmiştir ve devamında % 39,26 miktarında oksijen tespit edilmiştir. Oksijenin bu kadar yüksek olması hem ortam atmosferinden transfer olduğum de yanma kaynaklı olduğuk kabul edilmiştir.

#### 5.1.4.2 Benzinyakıtlar

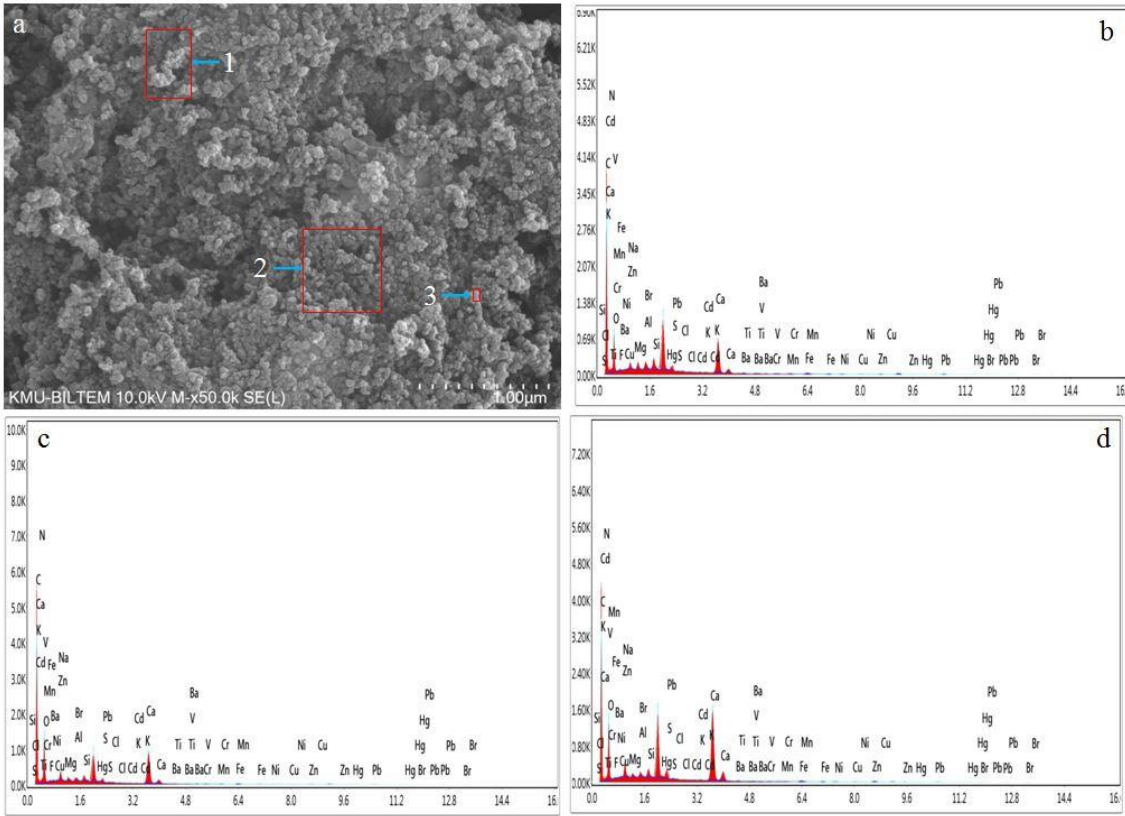
Height ve diğerleri (2004). arkadaşlarının bildirdiğine göre; benzin yakıtlı motorlarda, 600-2000 °C arasında bir yanma alevi olduğunda, karbon nanotüp ve diğer fulleren yapıların büyümesi kaçınılmazdır. Fosil yakıtlarla çalışan ve bu şartları sağlayan içten yanmalı motorlar potansiyel karbon üreticisidir. Taşıtlardaki yanma mekanizmaları tipik olarak kullanılan açık alev yakma kaynaklarının doğru eşdeğerlik oranı ve sıcaklıkları göz önüne alındığında nano boyutlu partikül ürettiği açıktır (Height ve diğerleri, 2004). Kıvılcım ateşlemeli (SI) motorlardan PM konusunda nispeten az araştırma vardır çünkü SI motorları dizel motorlardan çok

daha az PM yaymaktadır (Chakrabarty ve diğeri, 2006; Dallmann ve Harley, 2010).

Günümüzde çok sayıda kıvılcımla ateşlenen (SI) motor olmasına rağmen, SI motor PM morfolojisi ile ilgili çalışma sınırlıdır. Kısmen, bunun nedeni, dizel motorlarda yoğun şekilde yayılan partikül maddenin SI motorlarından çok daha az yayılması olabilir. Ek olarak, PM morfolojisi sadece elektron mikroskopisi kullanılarak belirlenir ve bu hem zahmetli hem de pahalıdır. Bununla birlikte kullanılan motorların bakımsızlığı, yakıt kalitesi ve çevre şartları gibi faktörler önemli derecede PM üretimine sebep olabilir. SI motorlarından kaynaklanan PM emisyonları genellikle daha düşük olmakla birlikte, bu parçacıkların morfolojisinin, tipik olarak otomotiv motorlarından PM olarak tanımlanan kurum tozları ve aglomeratlarından daha karmaşık olduğu gösterilmiştir.

Şekil 5.3 (a) 50 kX büyütme mikrografta yanma sonucunda açığa çıkan dumanın büyük bir kısmı ikincil parçacık olarak çekirdeklenerek katıldığından PM'lerin bileşimi bu esnada meydana görülmektedir. Bu yoğunlaşma ve aglomerasyon süreci ince partiküller halinde XRD analizi ile uyumlu olarak genelde oksit kristalli ve az miktarda da amorf yapıya sahip PM'yi oluşturmuş olabilir. Aglomeratlar, kömürleşmiş motor yağı esaslı yoğun küresel parçacıklar ve çok karmaşık bileşik parçacıklardan meydana gelmektedir. Görüntülerden numune morfolojisindeki, aglomeratlar, küresel (veya yağ damlacık) parçacıkları, lifli parçacıklar, uçucu parçacıklar ve diğer parçacık kategorileri ayırt edilebilmektedir. Ayrıca FTIR spektrumları ile uyumlu olarak O-H bağlarına ait su damlacıklarının var olduğu anlaşılmaktadır.

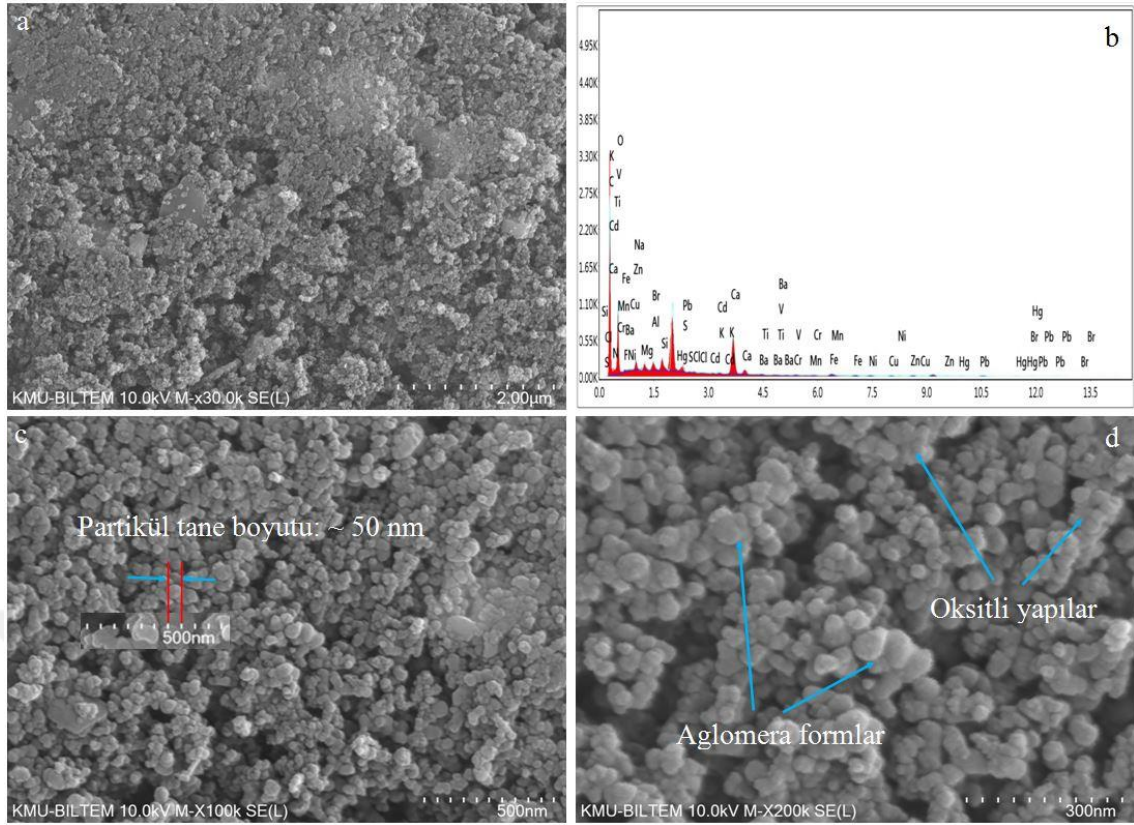
Şekil 5.3 (a)'da verilen mikrografın 1, 2 no'lu bölgeleri, ve 3 no'lu noktasından alınan EDS pikleri Şekil 5.3(b), (c) ve (d)'de gösterilmiştir. Bu piklere ait elementel analiz sonuçları Çizelge 5.5'de verilmiştir. EDS analizi yardımıyla PM'nin elementel kompozisyonunun karbon ve oksijene ilave olarak Co, Si, Na, Br, Mg, Hg, N, P, Pb, Cr, Ca, S, Mn, Fe, Ni, F, Cu, Zn, gibi 20 elementten meydana geldiği tespit edilmiştir.



**Şekil 5.3 :** Benzin PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 50.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki 1 no'lu bölgenin EDS spektrumu, c) (a)'daki 2 no'lu bölgenin EDS spektrumu, d) (a)'daki 3 no'lu noktanın EDS spektrumu.

Benzin PM'ye ait Şekil 5.4 (a)'da gösterilen 30 kX büyütme SEM mikrograf gri beyaz bulut görünümüne sahip bölgeler farklı formlardaki oksit yapıların yoğunlukta olduğunu göstermektedir.

Mikrografın yüzeyinden alınan alınan EDS spektrumuna ait pikler Şekil 5.4 (b)'de verilmiştir. EDS analizinin elementel kompozisyonu yine Çizelge 5.5'de verilmiştir. Buradaki verilerinde Şekil 5.3'deki analiz sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 5.4 :** Benzin PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 30.0 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki görüntünün yüzeyinden alınan EDS spektrumu, c) 100 kX büyütülmüş görüntü, d) 200 kX büyütülmüş görüntü.

Benzin emisyonuna ait PM'nin de mikro yapısının aglomerasyon sürecinde toplanarak oluştuğu ve ağırlıklı olarak küresel partiküller içerdiği Şekil 5.4 (a), (c) ve (d)'deki mikrograflardan açıkça görülmektedir. Yapı içerisindeki gri beyaz görüntülerin oksitli yapıları meydana getirdiği XRD analizleri ile de teyit edilmiştir. Morfolojik yapının ortalama tane boyutu 50 nanometre (nm), PM<sub>2,5</sub> sınıfı ultra ince partiküllerden oluştuğu Şekil 5.4 (c)'deki mikrografın ölçek skalasıyla açıklanmıştır. Ayrıca dikkat edilmesi gereken, XRD kırınım piklerinin genişliğidir. Bu, farklı oksitlerin ve diğer kirleticilerin benzin PM konsantrasyonu içerisinde küçük kristalitlerin mevcudiyetine işaret etmektedir. SEM görüntüleri de bu görüşü doğrulamaktadır.

**Çizelge 5.5 :** Benzin PM emisyonlarına ait elementlerin EDS analizi atomik oranları.

Element	Şekil 5.3 (a) 1 no'lu bölge	Şekil 5.3 (a) 2 no'lu bölge	Şekil 5.3 (a) 3 no'lu nokta	Şekil 5.4 (a) yüzey
	Atomik %	Atomik %	Atomik %	Atomik %
C	40,58	46,19	56,82	49,21
F	4,67	3,02	1,78	1,36
N	2,67	2,76	7,78	5,36
Na	0,37		0,25	
O	34,41	25,98	20,75	28,23
Mg	0,67	1,38	0,99	0,96
Br	0,33	0,72	0,42	0,53
Si		2,07	1,04	1,12
Hg	0,32	0,54	0,25	0,23
S	0,12		0,18	0,21
P	0,32	0,14		
Pb	0,11	0,28		0,53
Ca	10,26	14,34	7,22	7,29
Cr	0,33			0,48
Mn	0,34		0,32	0,36
Fe	0,87	0,92	0,65	0,85
Ni	0,11			0,52
C	0,22		0,43	0,12
Cu	0,26	0,45		0,57
Zn	1,69	0,85	0,93	1,29

Motorlu taşıtlar tarafından yayılan partikül madde (PM) belirlenmiş bir sağlık riskini temsil eder ancak PM'nin toksisiteden sorumlu kimyasal veya fiziksel özellikleri büyük ölçüde bilinmemektedir (Englert, 2004). Motorlu taşıt PM'nin neredeyse sadece katı kurum, kül ve metaller, sülfatlar, fosfatlar ve yarı uçucu organiklerden oluştuğu bilinmektedir (Kittelson, 1998).

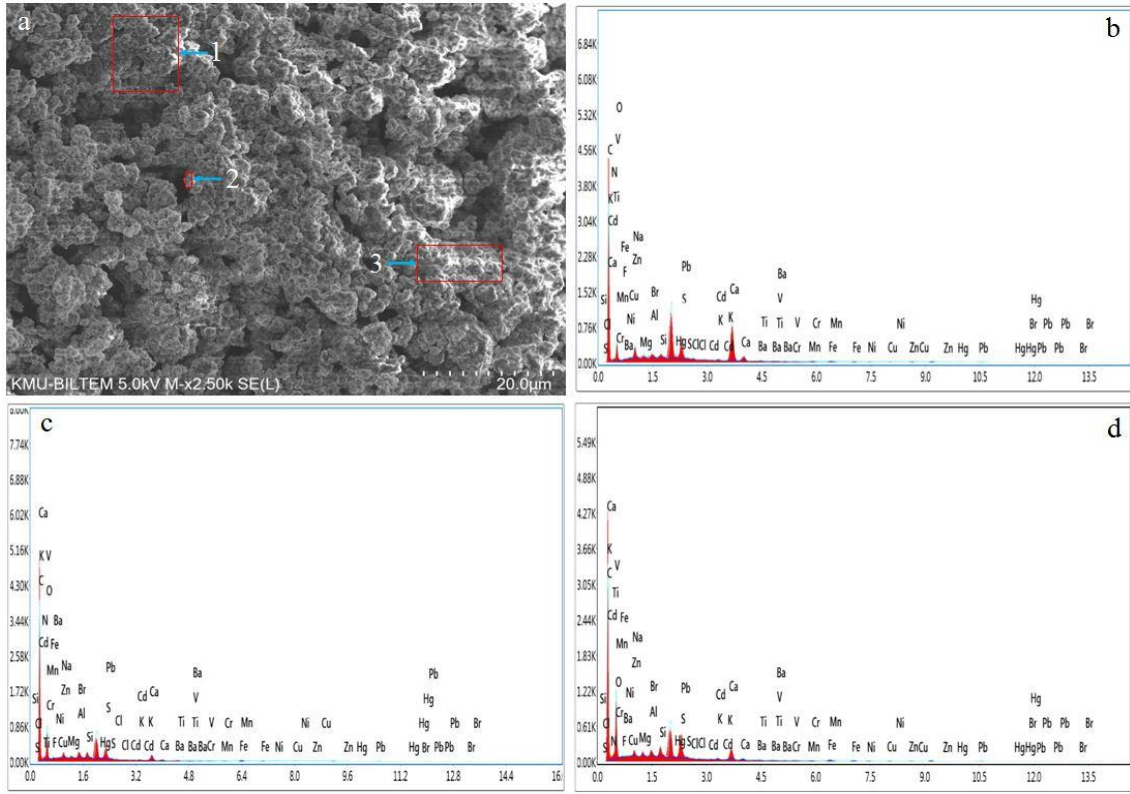
#### 5.1.4.3 LPGyakıtlar

Taşıtlarda kaynaklı emisyonları benzin ve dizel gibi geleneksel yakıtların arttırdığı bir gerçektir. Bu nedenle, doğal gazlı yakıtların, bu zararlı emisyonların atmosfere salınmasını azaltmak için tercih edildiği düşünülmektedir. Emisyonların azaltılma çalışmalarının başlamasından bu yana doğal gaz kullanımını artmıştır. Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) doğal gaz grubu bir yakıt elemanıdır. LPG, avantajlı yakıt özellikleri nedeniyle her tür araç için tercih edilen yanma yakıtı olarak giderek daha

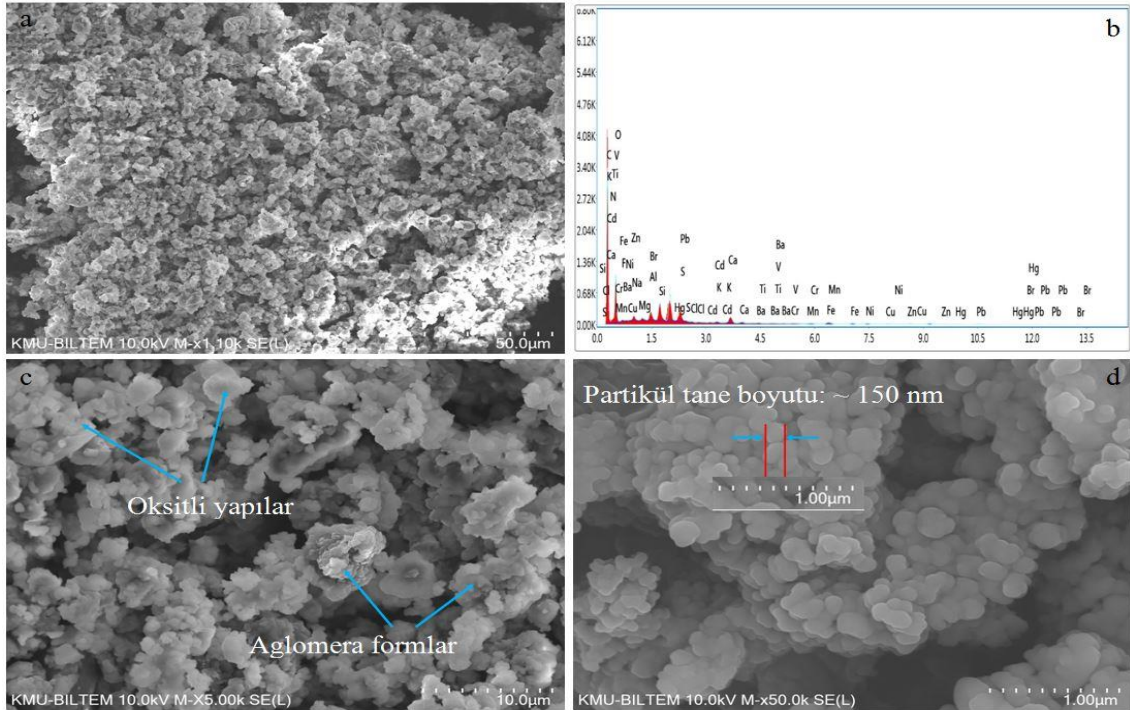
fazla tercih edilmektedir. Murray ve diğeri (2000)'e göre, LPG geleneksel yakıtlara kıyasla karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO<sub>2</sub>), hidrokarbon (HC)ve azot oksitler (NO<sub>x</sub>) gibi kirletici emisyonları daha düşük yayar. Bunun sebebi hafif ticari araçlarda CO %20'nin üzerinde, toplam hidrokarbon (THC) %40'ın üzerinde ve NO<sub>x</sub>'in %30'un üzerinde (benzine göre) azalır. Ağır hizmet motorları için CO%90'ın üzerinde, toplam hidrokarbon (THC) %80'in üzerinde ve NO<sub>x</sub> (dizele kıyasla) yaklaşık %60'ın üzerinde azalır. Ayrıca, partikül madde (PM) LPG araç emisyonlarından neredeyse tamamen ortadan kaldırılmaktadır (Murray ve diğeri,2000).Bu alternatif yakıtlar muhtemelen dünya çapında araç emisyonlarının azaltılmasına önemli derece katkıda bulunabilir.

LPG'deki karbon içeriği fosil yakıtlara kıyasla düşüktür.LPG benzin ve dizelden daha yüksek setan oranına ve oktan derecesi (yaklaşık 104) sahiptir. Buda hava ile düzgün karışarak daha temiz yanmasını sağlar. Çevre dostu bir yakıt olmasını sağlayan minimum kükürt içeriğine ve yüksek termal verimliliğe sahiptir. Yakıldığında hiçbir kurum üretmez, bu da jeneratörün daha uzun ömürlü olmasını sağlar (daha az bakım gerektirir)yüksek ısıtma değerine sahiptir (Giwa ve diğeri, 2016).

Şekil 5.5 (a)'da verilen görüntünün 1, 3 no'lu bölgeleri ve 2 no'lu noktasından alınan EDS pikleri Şekil 5.5 (b), (c) ve (d)'de gösterilmiştir. Bu piklere ait elementel analiz sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir. EDS analizi yardımıyla PM'nin elementel kompozisyonunun karbon ve oksijene ilave olarak F, N, Na, Mg, Br, Si, Hg, S, Pb, K, Ca, Ba, Fe, Ni, Cu, Zn gibi 18 elementten meydana geldiği tespit edilmiştir.



**Şekil 5.5 :** LPG PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 2.50 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki 1 no'lu bölgenin EDS spektrumu, c) (a)'daki 2 no'lu noktanın EDS spektrumu, d) (a)'daki 3 no'lu bölgenin EDS spektrumu.



**Şekil 5.6 :** LPG PM'ne ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları; a) 1.10 kX büyütülmüş görüntü, b) (a)'daki görüntünün yüzeyinden alınan EDS spektrumu, c) 5.00 kX büyütülmüş görüntü, d) 50.0 kX büyütülmüş görüntü.

Gaz halindeki yakıtın yanması neredeyse homojen bir yakıt havasında meydana geldiğinden, yanma odasının duvarında kurum gibi eksik yanma birikintilerinde bir azalmaya sebep olur. Ayrıca yakıt tüketimi ve maliyetler de azalmaktadır. Böylece LPG yakıtının egzoz emisyon seviyeleri de önemli derecede düşer. Kısa vadeli bir çözüm olarak LPG'nin bu üstün egzoz emisyonu ve özellikleri dizel ve benzin yakıtına alternatif yakıt olarak tercih edilmesini gündeme getirebilir. Ancak, yakıt emisyonlarına bağlı olarak meydana gelen hava kirliliğinin önüne geçmek için uzun vadede yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek gerekir.

**Çizelge 5.6 :** LPG PM emisyonlarına ait elementlerin EDS analizi atomik oranları.

Element	Şekil 5.5 (a) 1 no'lu bölge	Şekil 5.5 (a) 2 no'lu nokta	Şekil 5.5 (a) 3 no'lu bölge	Şekil 5.6 (a) yüzey
	Atomik %	Atomik %	Atomik %	Atomik %
C	38,64	37,67	36,28	34,59
N	4,61	3,49	4,02	4,53
O	39,72	39,71	41,79	42,95
F	1,19		2,25	2,38
Na	0,39	0,22		0,48
Mg	0,35		0,94	0,72
Br	0,87	1,58	0,38	0,58
Si	0,69	0,39	1,13	1,96
Hg	0,24	0,44	0,22	0,27
S		0,36	0,73	0,04
Pb	0,21	0,24	0,27	0,19
K		0,74	0,59	0,19
Ca	8,63	10,61	6,46	7,51
Ba	0,14	0,14	0,11	
Fe	0,76	0,78	0,95	0,93
Ni	0,48		0,38	0,65
Cu	0,69	1,63	1,85	0,46
Zn	0,98	1,34	0,86	0,71

LPG yakıtla çalışan motor, özellikle yakıt ekonomisi, toplam verimlilik ve benzine göre emisyon özellikleri bakımından önemli ölçüde iyidir, daha az yakıt tüketimibakımından gelişmiş performans göstermektedir. LPG'yi benzin yerine kullanmanın ekonomik ve çevresel faydaları nedeniyle, motor emisyonu hedefine ulaşmak için kısa vadeli bir strateji olarak öneriyoruz.

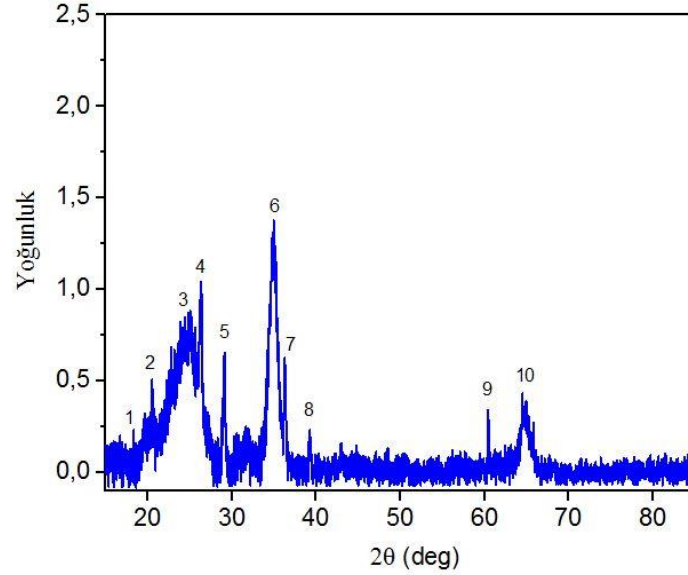
Çalışmada, PM'nin en yüksek konsantrasyonları LPG ve benzin için sırasıyla 50,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve 52,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'dir. En düşük PM konsantrasyonları LPG ve benzin için sırasıyla 36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve 36,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  iken. Bu PM değerleri, 24 saat maruziyet için WHO tarafından reçete edilen 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  değerinden oldukça yüksektir (WHO,2018). Bunun etkisi, PM'nin akciğerlere ve kan akışlarına derinlemesine nüfuz edebilmesi ve böylece vücut sistemine zarar verebilmesi nedeniyle, her iki yakıtta da çalıştırıldığında jeneratörden yayılan dumanın maruz kalmasının güvensiz olmasıdır (Ekins ve diğerleri, 2016). LPG'den PM, benzine göre biraz daha düşüktür. Bu aynı zamanda LPG'nin düşük karbon içeriğinden ve yakıtın temizliğinden kaynaklanmaktadır.

## 5.2 X-ray Difraksiyon Analizinin Yapılması

### 5.2.1 Dizel yakıtlar

Dizel PM bileşimi, soğuma mekanizması ve aglomerasyon yönteminden dolayı farklı yapılar içerir. X ışını kırınım çalışmaları, dumanın büyük kısmının SEM migrografları ile uyumlu olarak kristal yapıya olduğunu ortaya koymuştur. EDS analizi sonucuna göre, PM kimyasal yapısında birçok element barındırmaktadır. Bu da birçok XRD piki oluşmasına sebep olmuştur. Ancak, dizel partikül maddesinin kompleks yapısı farklı fazların çok sayıda kırınım piklerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. PM yapısı içerisinde yüksek miktarda N bulunmasından dolayı  $\text{NO}_x$ 'in farklı formlardakine ait  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  ve  $\text{N}_2\text{O}_5$  gibi kristal formları XRD analizi ile önceki çalışmalarla uyumlu olarak tespit edilmiştir (Contour ve Mouvier, 1975).Bu yapılar  $\text{CO}_2$ 'e benzer derecede toksik etkiye sahiptir. Şekil 5.7'de dizel PM'sinin EDS analizlerine göre HC, CO, SO ve NO gibi fonksiyonel gruplara ait ana bağ yapıları tanımlanmıştır.Amonyum ( $\text{NH}_4$ ) emisyonlarının mevcut olması, muhtemelen hava/yakıt karışım oranlarından kaynaklanmış olabilir.  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_6$  gibi Çizelge 5.7'de kapsamlı olarak verilen farklı kristal sistem ve morfolojilerdeki hidrokarbon türevleri dizel yakıtların PM bünyesinde ağırlıklı olarak bulunmaktadır. Fosil kaynaklı yakıtların doğası gereği yüksek karbon içermesine dayalı olarak bu yapılar daha çok açığa çıkmış olabilir. Motorlarda yanmanın meydana getirdiği yüksek sıcaklıklar, HC emisyonlarının yüksek yoğunlukta oluşmasını tetiklemiş olabilir. Dizel yakıtların kompozisyonuna bağlı olarak, PM kimyasal yapısında kurşunlu ( $\text{PbO}$  ve türevleri) ve kükürtlü (SO ve

türevleri) bileşikler mevcuttur. Yakıtın kaynağına bağlı olarak farklı kristalli mineraller ve  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  ve  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FeO}_6\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}_4\text{Cl}_6\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  gibi bileşikler analiz sonuçları ile tespit edilmiştir (Çizelge 5.7).



Şekil 5.7 : Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri.

Çizelge 5.7 : Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri.

Adı	Formülü	Kristal Sistemi	Pik Numarası
Lead malate	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{Pb}$	Orthorhombic	1,2,3,4,6,7,8,9,10
Dihydrofuran	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{S}$	Monoclinic	1,2,3,4,5
Methyl 2-3-phentyl -3 phenyla	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	Monoclinic	1,2,3,4,5
Carbon Oxide	$\text{CO}_2$	Cubic	1,2,3,4,6
Decosane	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	Triclinic	1,2,3,4
Acetylene	$\text{C}_2\text{H}_2$		1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
Ethane	$\text{C}_2\text{H}_6$	Orthorhombic	2,3,4,6
Polystyrene, syndiotactic	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	Monoclinic	1,2,3,4,5
P-methylstyrene	$(\text{C}_9\text{H}_{10})_n$		1
Picolinicacid N-oxide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	Monoclinic	4
Amino-11-undeconoic acid sesquihydrate	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic	1,2,3,4,6
Methyl 2-3-phenyl-3-phenylaminopropanoate	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	Triclinic	1,2,3,4
2,6-dimethyl-3,5-diethoxycarbonyl-1,4-dihydropyridine	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_6$	Triclinic	1,2,3
5-Nitraminotetrazole	$\text{CH}_2\text{N}_6\text{O}_2$	Monoclinic	1,3,5,6
4-(Hydroxyphenyl) ethanonitrile	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6
3-Pyridinecarboxylicacid	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$	Triclinic	1,2,3
(Z)Ethyl 3-phenyl-3-acrylate	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	Triclinic	1,2,3,4,5,6
Aminobutyric acid	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$		1,2,3,4,5
2,4 Hexadyine-1,6 bis	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$	Triclinic	1,2,3,4
3,5-Dinitrobenzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	Triclinic	1,2,3,4,6,7
Thiazolimine	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$	Monoclinic	1,2,3,4,6,7

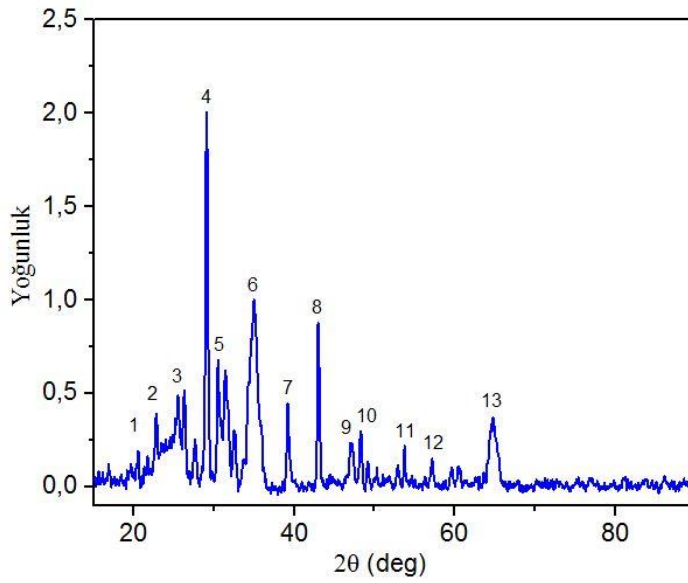
Methane sulfonamide	$C_9H_{11}NO_3S$	Monoclinic	1,2,3,5
4-Chloro-6-morpholino -N-phenyl-1,3,5-triazin-2-amine	$C_{13}H_{14}ClN_5O$	Monoclinic	1,2,3
Diguanidinium Sulfate	$(C(NH_2)_3)(HSO_4)$	Monoclinic	1,2,3
Urea DI-tartaric acid	$C_5H_9N_2O_7$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6
Thiophenecarboxylic hydrazide	$C_5H_6N_2OS$	Monoclinic	1,2,4
Histidine sulfate trihydrate	$C_{12}H_{22}N_6O_{12}S_2 \cdot 3H_2O$	Triclinic	1
2-Hydroxy-5-sulfo-benzoc acid,2,6-dimethylpridinium hydrate	$C_7H_5O_6S \cdot C_7H_{10}N \cdot H_2O$	Monoclinic	1,4
Tetrapropylammonium tecto-alumosilicate	$Si_{12}O_{24}(NC_{12}H_{28}OH)_{0.5}$	Orthorhombic	3
Benzyl carbamate	$C_8H_9NO_2$	Orthorhombic	1,3
Betain sulfamate	$C_5H_{13}N_2O_5S$	Monoclinic	1,2,4,5,6
I-Lysinehydrochloride	$C_6H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$		3,4,5,7
Iron ethanesulfonate hexahydrate	$C_4H_{10}FeO_6S_2 \cdot 6H_2O$	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6
Iron guanidinium nitrosyl cyanide	$C_7H_{12}Fe N_{12}O$	Orthorhombic	1,2,4,5,6
1,3,4,-thiadiazole	$C_{28}H_{32}N_2O_2S$	Monoclinic	3,4
L-lysine dihydrochloride	$C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$	Orthorhombic	3,4,5,7
Betain perchloric hydrate	$C_5H_{12}ClNO_6 \cdot H_2O$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6,7
Lincomycin hydrochloride A	$C_{18}H_{34}N_2O_6S \cdot HCl \cdot H_2O$	Orthorhombic	1,2,6,7
Dimethyl 2-malonate	$C_{20}H_{16}ClNO_5$	Triclinic	1,2,3,5
Betain Sulfamate	$C_5H_{13}H_2O_5S$	Monoclinic	1,2,4,5,6
Ornithine hydrochloride	$C_5H_{12}N_2O_2 HCl$		2,3,4,5,6,7,8
Nitrilo-trimethylene, lead dinitrate	$C_{21}H_{24}N_6O_6Pb$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6,7,8,9
L-Methionine	$C_5H_{11}NO_2S$	Monoclinic	1,2,3,4,5
Zinc Nitrate Hydrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$		2,3,4,6
Zinc Lead Oxide	$ZnPbO_3$		1,2,3,4,5,6,7,9,10
Bis(2 aminobenzoato)zinc	$C_{14}H_{12}N_2O_4Zn$	Monoclinic	1
Sulfur Sulfinylimide	$S_2(NSO)_2$	Triclinic	1,3,5
Ammonium Iron Sulfate	$Fe(NH_4)(SO_4)_2$	Rhombo.h.axes	4,7
Nitrogen	$N_2$	Tetragonal	4,5,6,8,9
Nitrogen Oxide	$NO$	Orthorhombic	4,5,6,7
Nitrogen Oxide	$NO_2$	Orthorhombic	4,5,6,7
Nitrogen Oxide	$N_2O$	Orthorhombic	4,5,6,7
Nitrogen Oxide	$N_2O_2$	Monoclinic	3,4,5,6,7
Nitrogen Oxide	$N_2O_4$	Monoclinic	3,4,5,6,7,8
Nitrogen Oxide	$N_2O_5$	Hexagonal	2,3,5,6,8
Ammonium Chromium Sulfate	$NH_3SO_3$	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,9
Ammonium Nitrate	$NH_4NO_3$	Orthorhombic	2,5,6,7
Ammonium Lead Chloride	$NH_4Cl_2Pb_3$	Orthorhombic	1,2,3,4,5
Ammonium Iron Sulfate	$NH_4Fe(SO_4)_2$	Hexagonal	2,3,7
2,4,6 trinitrobenzene 1,3,5 triol	$C_6H_3N_3O_9 \cdot C_3H_3N_3$	Monoclinic	3,4,5
Sulfur Oxide	$SO_3$	Monoclinic	2,3,4
Sulfur Oxide	$S_8O$	Orthorhombic	3,4,5,6,7
Nitrammite	$NH_4NO_3$	Orthorhombic	1,2,3,7,8
7-Amino-6-Ethyl-2,7-dihydro- 3H-triazolo triazole-3thione	$C_5H_8N_6S$	Triclinic	2,3,4,5

4-chloro-N-dimethylbenzeneamine	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN	Orthorhombic	1,2,3,4
Hexane	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Monoclinic	1,2,3
Pentachlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>		4,6,7,8
Thiazolimine	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	Triclinic	1,2,3,4,6
2-Triamino-triethylamine hydrochloride hydrate	C <sub>6</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Hexagonal	1,2,3,5,4,6
Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	Cubic	2,4
Calcium Nitride Silicate	Ca <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	Cubic	4,5,6,10
Calcium Nitride Cyanide	Ca(N(CN) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Monoclinic	1,2,3,4,6,7
Fukalite	Ca <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Orthorhombic	3,4,5,9,10
Barstowite	(PbCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Pb(CO <sub>3</sub> ))(H <sub>2</sub> O)	Monoclinic	1,2,3,5,4,6,7
Macphersonite	Pb <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Orthorhombic	1,2,3, 4,5,6
Lead Thiocarbonate	PbCS <sub>3</sub>	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,7,8,9
Cerussite, syn	PbCO <sub>3</sub>	Orthorhombic	1,2,3,4,5,7,8,9
Lead Carbonate Hydroxide	(PbCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb(OH) <sub>2</sub>	Hexagonal	1,2,3,4,5,6,7
Calcium Lead Oxide	CaPbO <sub>3</sub>	Cubic	3,4,7,8
Leadhilite	Pb <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Monoclinic	1,2,3, 4,5
Barstowite	Pb <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> CO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Monoclinic	1,2,3, 4, 5,6,7,8
Lead bis (2-amino-4-methylsulfanyl butanoate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PbS <sub>2</sub>	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,7,8,9

## 5.2.2 Benzinyakıtlar

Katılma mekanizması ve aglomerasyon süreçlerinden dolayı benzinli yakıtlara ait PM'nin bileşimi farklı yapılar içerir. Duman partiküllerinin, XRD analizlerinin SEM migrografları ile uyumlu olarak büyük oranda kristal yapıları olduğunu göstermektedir. PM'nin kimyasal yapısında birçok elementin varlığı EDS analizi ile tayin edilmiştir. Bu da PM'nin yapısında çok sayıda kristal formların oluşmasına sebep olmaktadır (Şekil 5.8). Çok karmaşık yapıları emisyon PM'sinin XRD ve FTIR analizleri ile tanımlama yolu tercih edilmiştir. Bu çalışmada, Çizelge 5.8'deki EDS analizlerine dayalı olarak HC, CO, SO ve NO gibi fonksiyonel gruplara ait ana bağ yapıları tanımlanmıştır. XRD analizleri ile elde edilen metan (CH<sub>4</sub>), gerçek atmosfere doğrudan salınan CO<sub>2</sub>'den çok daha yüksek küresel ısınma potansiyeline sahiptir (Karavalakis ve diğerleri, 2016). Yüksek metan numaralı yakıtlarda görülen CH<sub>4</sub> emisyonları, yanma açısından daha yüksek zincirli hidrokarbonlardan daha az reaktif olması nedeniyle, motordan yanmadan atmosfere atılmasından kaynaklanabilir (Burcat ve diğerleri, 1971). İlave olarak Benzinli taşıtların düşük azot oksit üretim potansiyeline rağmen yapıda N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristalleri mevcuttur. Bu yapılar CO<sub>2</sub>'e benzer derecede sera gazı kaynağıdır (Karavalakis ve diğerleri, 2016). Amonyum (NH<sub>4</sub>) emisyonlarının mevcut olması, muhtemelen hava/yakıt karışım oranlarından kaynaklanmış olabilir. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> gibi Çizelge 5.8'de

kapsamlı olarak verilen farklı kristal sistem ve morfolojilerdeki hidrokarbon türevleri benzin yakıtların PM bünyesinde ağırlıklı olarak bulunmaktadır. Motorlarda yanmanın meydana getirdiği yüksek sıcaklıklara, HC emisyonlarının yüksek yoğunlukta oluşmasını tetiklemiş olabilir. Benzin yakıtların kompozisyonuna bağlı olarak, PM kimyasal yapısında kurşunlu (PbO ve türevleri) ve kükürtlü (SO ve türevleri) bileşikler mevcuttur. Yakıtın kaynağına bağlı olarak farklı kristalli mineraller ve  $\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2)$  ve  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{CO})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  gibi bileşikler analiz sonuçları ile tespit edilmiştir (Çizelge 5.8).



Şekil 5.8 : Benzin yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri.

Çizelge 5.8 : Benzin yakıttan kaynaklanan partikül maddenin XRD spektrumları.

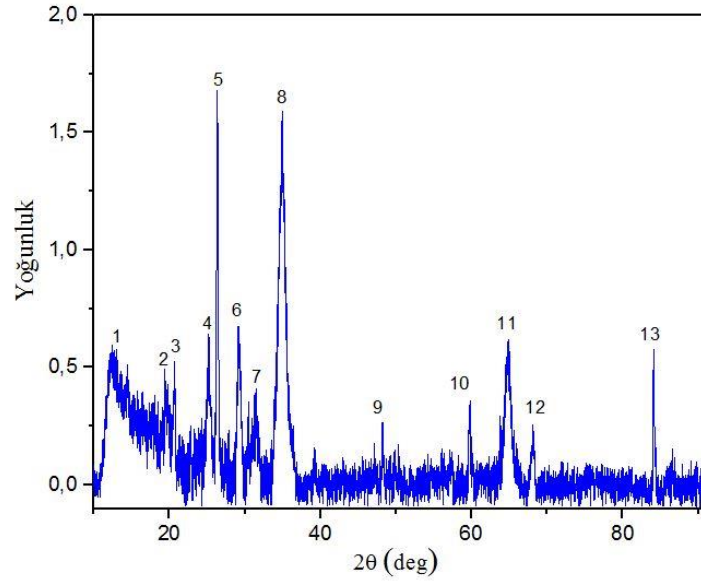
Adı	Formülü	Kristal Sistemi	Pik Numarası
Calcium Nitride Silicate	$\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2)$	Cubic	4,5,6,11
Picolinicacid N-oxide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	Monoclinic	4
Fukalite	$\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Orthorhombic	3,4,5,11,12
Cromium Ammine Nitrate	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$		1,2,3,5
Tetrairon Oxide	$\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Monoclinic	1,5,6,7
Coesite	$\text{SiO}_2$	Monoclinic	3, 4, 6
Calcium Nitride Cyanide	$\text{Ca}(\text{N}(\text{CN})_2)_2$	Monoclinic	1,2,3,4,6,7
Silicon Oxide	$\text{SiO}_2$	Cubic	2,4
Zinc Lead Oxide	$\text{ZnPbO}_3$		1,2,3,4,5,6,7,9,11,12
Zinc Iron Phosphate Hydrate	$\text{Zn}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4$	Triclinic	1,2,3,4,5,6,7
Zinc Phosphide	$\text{ZnP}_2$	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,7
Mercury Phosphate	$(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6,7,9,10
Hydrogen Oxalate Hydrate	$(\text{COOH})_{22}\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic	1,2,3,4,5,6,7
Thiourea	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	Orthorhombic	1,2,3,4
Sulfuric acid dihydrate	$(\text{H}_3\text{O})_2\text{SO}_4$	Monoclinic	6
Sulfur Oxide	$\text{SO}_3$	Orthorhombic	1

Sulfur Oxide	S <sub>8</sub> O	Orthorhombic	1,2,3,5,6,7,8,9
Calcium Lead Oxide	Ca Pb O <sub>3-x</sub>	Cubic	4,6,12
Calcite	Ca(CO) <sub>3</sub>	Rhombohedra	1,2,3,5,6,7
Calcium	Ca	Cubic	4,6,10
Litharge	PbO	Tetragonal	6,7,9,11,12
Lead Oxide	Pb <sub>2</sub> O	Cubic	6,10
Scrutinyite, syn	PbO <sub>2</sub>	Orthorhombic	6,8,9,10
Minium, syn	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Tetragonal	4,6,7,8
Phosphorus Nitride	PbN <sub>5</sub>	Orthorhombic	1,2,3,4
Lead Hydrate Acedate Oxide	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb(OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		1,2,3,4,5,6,7,8,9
Ammonium Hydrogen Phosphatate	NH <sub>4</sub> H (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Triclinic	3,4
Ammonium Zinc Nitrate Hydroxide Hydrate	NH <sub>4</sub> Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>9</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O		1,2,3,5,6,7
Carbondioxide	CO <sub>2</sub>	Cubic	3,6,7
Paraffin wax	(CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>		2,3,7,12
Ethene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1,2,3,4,6,8,9,12
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Orthorhombic	1,2,3,7
α-Poly-p-xylylene	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>	Monoclinic	1,2,3,4
Docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	Triclinic	1,2,3
n-Heneicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	Orthorhombic	1,2
N-Hentriacontane	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	Orthorhombic	1,2
Sexiphenyl	C <sub>36</sub> H <sub>26</sub>		1,2,3
n-Triacontane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	Monoclinic	1,2,3
Tolan	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Monoclinic	1,2,3
1,2 di-p-tolyethane	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	Monoclinic	1,2,3
N-Hexacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	Triclinic	1,2,3
n-Tetracosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	Triclinic	1,2,3
n-Nonacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	Orthorhombic	2
n-Octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Triclinic	1,3
Carpethite	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	Monoclinic	1,3
Acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Orthorhombic	1,2,3,4
β-Fumaric acid	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Triclinic	1,2,3,4
Dimethyl 2-acetyl-3-phenylsuccinate	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	Monoclinic	1,2,3,4
2-amino 4-methylpentanoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	Triclinic	1,2,3,4,5
5-Methoxy-9 methylphenazine 5-oxide	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O		1,2,3,4
Guanidinium hydrogen L-aspartate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6,7
5-Nitro uracil	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		1,2,3,4,5,6,7
Ethyl nitrophenylthio triazole	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	Monoclinic	1,2,3,4,5
Dihydroxy-mercaptopyrimicline	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		1,2,3,4,5
Ammonium 1-aminoethane-1,1 diphosphonate dihydrate	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Orthorhombic	3,4,5,6,7
Iron Hydrogen Squarate Tetrahydrate	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> FeO <sub>8</sub> 4H <sub>2</sub> O	Triclinic	1,2,3,4
Hydrogen Oxalate Hydrate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	Monoclinic	1,3,4,7
Tetrahydroxy-benzoquinone Dihydrate	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> 2H <sub>2</sub> O	Monoclinic	3,4,7
Guanine hydrochloride hydrate	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O HCl H <sub>2</sub> O	Monoclinic	1,3,4
Nitrogen Oxide	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Orthorhombic	2,4,7,9,10,11

Nitrogen Oxide	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Monoclinic	4, 10
----------------	-------------------------------	------------	-------

### 5.2.3 LPGyakıtlar

Dizel PM bileşimi, soğutma mekanizması ve aglomerasyon yönteminden dolayı farklı yapılar içerir. X ışını kırınım çalışmaları, dumanın büyük kısmının SEM migrografları ile uyumlu olarak kristal yapı olduğunu ortaya koymuştur. EDS analizi sonucuna göre, PM kimyasal yapısında birçok element barındırmaktadır. Bu da birçok XRD piki oluşmasına sebep olmuştur (Şekil 5.9). Bu nedenle, XRD ve FTIR analizleri ile çok karmaşık yapıya sahip olan emisyon PM'sinin tüm yapılarını tanımlamak oldukça zordur. Ancak bu çalışmada, HC, CO, SO ve NO gibi fonksiyonel gruplara ait ana bağ yapıları tanımlanmıştır. XRD analizleri ile elde edilen metan (CH<sub>4</sub>), gerçek atmosfere doğrudan salınan CO<sub>2</sub>'den çok daha yüksek küresel ısınma potansiyeline sahiptir (Karavalakis ve diğerleri, 2016). Genel olarak, daha yüksek metan numaralı yakıtlar için görülen CH<sub>4</sub> emisyonları, CH<sub>4</sub>'ün yanma açısından daha yüksek zincirli hidrokarbonlardan daha az reaktif olması nedeniyle, motordan yanmadan atmosfere atılmasından kaynaklanabilir (Burcat ve diğerleri, 1971). İlave olarak LPG'li araçların düşük üretim potansiyeline rağmen yapıda azot oksit bileşiklerine ait N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapıları mevcuttur. Bu yapılar CO<sub>2</sub>'e benzer derecede sera gazlarıdır (Karavalakis ve diğerleri, 2016). Amonyak (NH<sub>3</sub>) emisyonlarının mevcut olması, muhtemelen hava/yakıt karışım oranlarından kaynaklanmış olabilir. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>S<sub>5</sub> gibi Çizelge 5.9'da kapsamlı olarak verilen farklı kristal sistem ve morfolojilerdeki yapılar da PM bünyesinde mevcuttur. Bu durum hidrokarbonlarca zengin olan LPG yapısının, motorlarda meydana gelen yüksek sıcaklıklara maruz kalmasıyla açıklanabilir. PM kimyasal yapısında bulunan kurşunlu ve kükürtlü bileşikler ise kullanılan LPG yakıtların kompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Yapı içerisinde Ca(CO<sub>3</sub>) ve C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, Si<sub>64</sub>O<sub>128</sub>, Pb<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O(OH)<sub>2</sub> gibi farklı minerallerin bulunması yakıtın topraktan çıkarılmasına bağlanmıştır.



**Şekil 5.9** : LPG yakıttan elde edilen partikül maddenin XRD pikleri.

**Çizelge 5.9** : LPG yakıttan kaynaklanan partikül maddenin XRD spektrumları.

Adı	Formülü	Kristal Sistemi	Pik Numarası
CarbonOxide	$C_{60}O_2$	Cubic	1,2
Carbondioxide	$CO_2$	Cubic	6, 13
Naphthalene	$(C_{10}H_8)_n$	Monoclinic	1,2,4,7
Calcium	Ca	Cubic	5, 6, 8, 9, 11, 12, 13
Calcite	$Ca(CO_3)$	Rhombohedral	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
Anthracene	$C_{2}H_2$	Monoclinic	12
Anthracene	$C_{14}H_{10}$	Monoclinic	1,2,4
Fullerenehydrogenated	$C_{60}H_{18}$	Cubic	1,2,3
9-Phenylanthracene	$C_{20}H_{14}$		1,2
Tetracene	$C_{18}H_{12}$		1
Polystyrene	$C_8H_8$		2,3,5, 4,8
Tetracene-Pentacene	$C_{18} H_{12}$		1,2
Polyparaphenylene	$(C_6H_4)_n$	Orthorhombic	1,3,4
Di-p-an thracene	$C_{28}H_{20}$	Orthorhombic	1,2,3,4
s-PS/TMB	$(C_8H_8)_{2n} \cdot x(C_9H_{12})$	Monoclinic	1,2,3
2-Methylnaphthalene	$C_{11} H_{10}$	Monoclinic	2,3
2-(Pyridin-4-yl)-5-(undecylthio)-1,3,4-oxadiazole	$C_{18}H_{27}N_3OS$	Monoclinic	1,2
Methylcarbamate	$C_2H_5NO_2$	Triclinic	1,2,3,4
Triatere	$C_{12}H_{11}N_7$	Triclinic	1,2,4
p-Toluenesulfonicacidnicotinicacidhydrate	$C_{13}H_{13}NO_5S H_2O$	Orthorhombic	3,4
Amino-11 undecanoicacidsesquihydrate	$C_{11}H_{23}NO_2 \cdot 1.5H_2O$	Monoclinic	1,2,3
Cyclohexanecarboxylicacid	$C_7H_{12}O_2$	Monoclinic	1,2
Tropolone	$C_7H_6O_2$	Triclinic	1,4
Octa 2-methylimidazoletetrazinc	$C_{32}H_{40}N_{16}Zn_4$	Orthorhombic	1,4
Graphite-2H	C	Hexagonal	4
Methane	$CH_4$	Monoclinic	1, 2, 4
4-Methyl-2(1H)-quinolone	$C_{10}H_9NO$	Triclinic	1,4

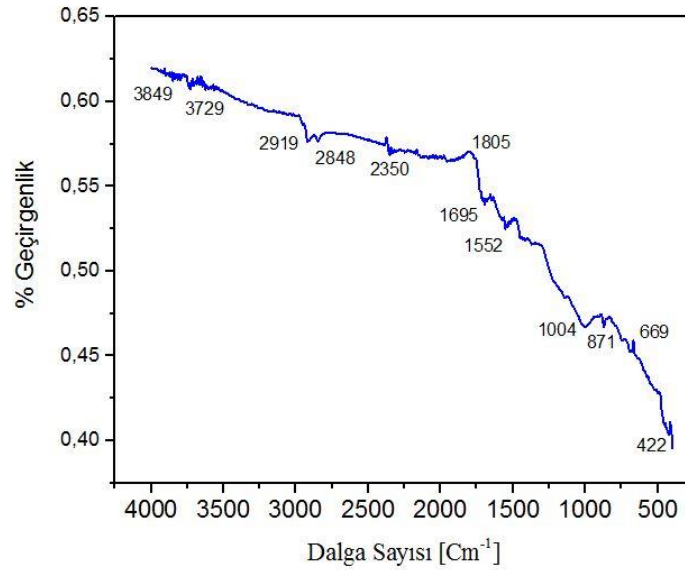
Succinamide	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Monoclinic	2,4
3-Methyl-4-Nitropyridine-N-oxide 3 nitrobenzoic acid	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Monoclinic	3,4,5
Ethylenedithiolo-2,5-dithiocyclopent-3-enethione	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	Orthorhombic	1,2,3,4,5,6
Bis(1-phenylethanaminium) sulfate	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	Monoclinic	1,2,3
L-argininiumhydrogensquarate	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Triclinic	2,3,4
Silicooxide	Si <sub>64</sub> O <sub>128</sub>	Orthorhombic	3,4
Diphenyl 1,2-hydrazinedicarboxylate dihydrate	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Monoclinic	2,3,4
L-methionine	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO·2S	Monoclinic	2,3
HydroniumIronSulfate	(H <sub>3</sub> O) Fe (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Triclinic	3,4,9, 12
C.I.SolventRed 80	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoclinic	2,3
CalciumIronOxide	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> .50O <sub>25</sub>		5,6,7
Bis(2-ammonioethyl) amonium 5 nitrosaliclate	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>	Orthorhombic	3,4
Methylbenzimidazole-2-carboxylate	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		2,3,4
Massicot	PbO	Orthorhombic	1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
Plumbonacrite	Pb <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O(OH) <sub>2</sub>	Hexagonal	4,7, 12, 13
AmmoniumChromiumSulfate	(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		4,7, 10, 12
Bis(2 aminobenzoato)zinc	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	Monoclinic	1
Thionaphthene-carboxylic acid	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	Triclinic	3,4
Triatereene	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub>	Triclinic	2,3,4
1-Methylthymine	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Triclinic	2,4
Fullerenehydrogenated	C <sub>60</sub> H <sub>18</sub>	Cubic	2,3
Leadbis(dipivaloymethanate)	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> Pb	Orthorhombic	1,2,3,5
Dimethylaminophenly	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S	Triclinic	1,4
Lead	Pb	Cubic	5, 6, 7, 8, 9, 12, 13
Quartz	SiO <sub>2</sub>	Hexagonal	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Sülfür oksit	SO <sub>3</sub>	Orthorhombic	2, 3
Sülfür oksit	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Orthorhombic	2, 3
Calciumcaprate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> CaO <sub>4</sub>		1,4
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde semicarbazone	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		1,4
Triethyl-1,3,5 benzenetricarboxylate	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	Hexagonal	1,4
10-Hydroxy-7,7-Dimetyl-4 nitrooctahydronaphthalen-1	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	Triclinic	1,7
Ammonia	NH <sub>3</sub>	Monoclinic	2, 3, 4
Nitrogen oxide	N <sub>2</sub> O	Orthorhombic	3, 6, 7, 8
Nitrogen oxide	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		5, 8
Nitrogen oxide	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Monoclinic	3, 7, 12, 13
Nitrogen oxide	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Hexagonal	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13

### 5.3 FTIR Septroskopisi Analizinin Yapılması

#### 5.3.1 Dizel yakıtlar

Dizel PM numunesinin yapısındaki yer alan, O-H, C-O, S-O, C-H, N-O fonksiyonel bağlarına ait pik değerleri Şekil 5.10'da gösterilmiştir. FTIR spektrumlarıbağ yapılarının daha doğru tayin edilebilmesi için oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil

5.10 incelendiğinde 3949-2848 $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler yapıda O-H gerilmelerini göstermektedir. Bu gösterge  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünün yapıda olduğunu göstermektedir. O-C gerilmelerinin yapıda varlığı 3729-1695  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki piklerle tayin edilmiştir. Bu da yapıda  $\text{CO}_2$  moleküllerinin varlığına işaret etmektedir. 1805-1552  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise CO moleküllerinin varlığını göstermektedir. 1004-422  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler H-C gerilmelerinin göstergesidir. Bu da HC moleküllerinin olduğunu göstermektedir. 1552-1004  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler S-O gerilmelerini göstermektedir. Buda  $\text{SO}_2$  molekülünün varlığını göstermektedir. 1552-871  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler N-O gerilmelerinin varlığını göstermektedir. Bu durumda yapıda  $\text{NO}_x$  serbest ve karışık bağ yapılı moleküllerin var olduğunu göstermektedir. FTIR analizleriyorumlandığında EDS analizi ile belirlenen elementel kombinasyonla uyumlu şekilde moleküler bağ yapılarını oluşturduğunu tespit edilmiştir. Dizel yakıtlar yüksek yanma sıcaklığına bağlı olarak 1004  $\text{cm}^{-1}$  ve altındaki spektrumlarında yoğun oksijenin mevcudiyetinde oksitli yapıları oluşturmaktadır. Oksitli yapılarda toksik özelliğinden dolayı çevre ve insan sağlığı açısından zararlıdır.

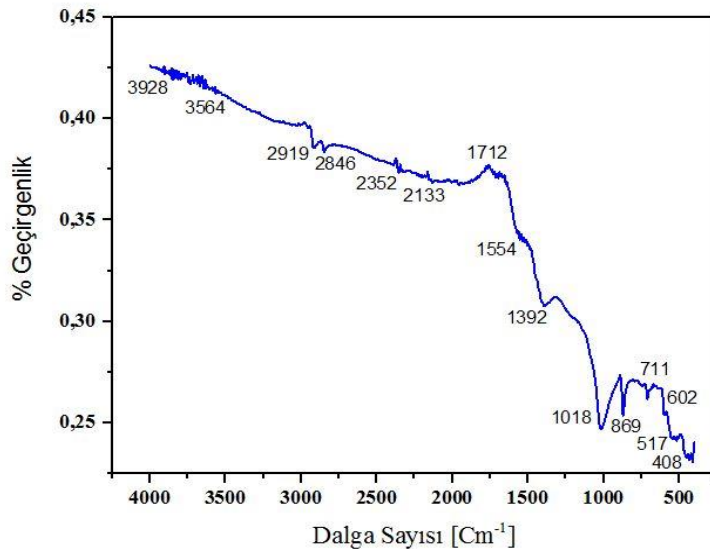


**Şekil 5.10 :** Dizel yakıttan elde edilen partikül maddenin FTIR spektrumları.

### 5.3.2 Benzinyakıtlar

PM'nin yapısındaki fonksiyonel grupların ve diğer maddelerin FTIR karakterizasyonu 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında analiz edildi. Birçok elementin birlikte bulunduğu PM birçok elemanın kombinasyonudur. Ancak, FTIR spektroskopisi farklı kombinasyonların analizi için uygun bir yöntemdir. FTIR spektrumları sayesinde geniş aralıktaki bağ yapılarını belirlemek mümkündür.

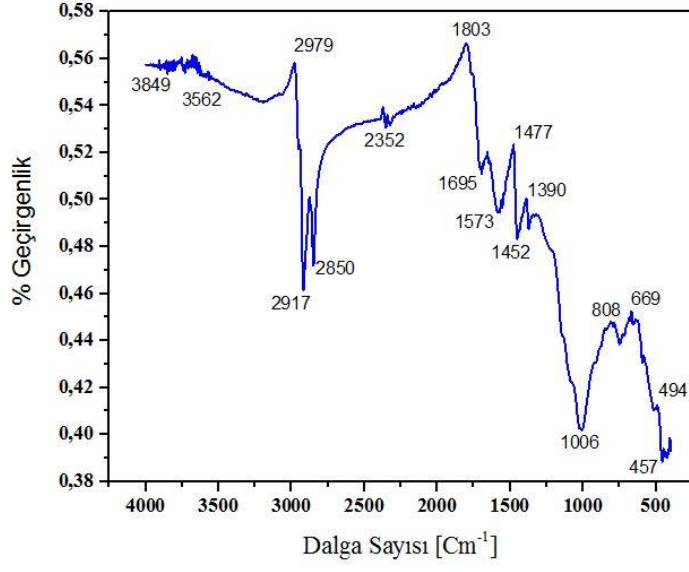
Bununla birlikte, orta-kızıl ötesi spektruma saçılması ve yoğunlaştırılmış faz spektrumu ile örtüşen soğurma piklerinin çok farklı olması sebebiyle PM'nin tanımlanması oldukça zordur. Ancak, oluşturulan standartlar sayesinde inorganik maddelerin veya organik fonksiyonel grupların tayini daha kolay hale gelmiştir. Bu sayede PM yapısındaki elemanların bağ yapıları EDS sonuçları ile uyumlu olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.11'de gösterilen pik değerlerine göre; O-H molekülleri, 2133-3928  $\text{cm}^{-1}$  spektrum bölgesinde geniş sinyaller üreterek varlığını göstermiştir. Karbonlu bağ yapılarından olan O-C gerilmelerine ait 1452-2919  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler yapıda  $\text{CO}_2$  moleküllerinin olduğuna işaret etmektedir. 1554-2352  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise CO moleküllerinin olduğunu göstermektedir. H-C gerilmelerine ait 408-2352  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler HC moleküllerinin varlığını göstermektedir. Motorlarda yanma anında sıcaklıklar 2000  $^{\circ}\text{C}$  civarına çıkmaktadır. Bu yüksek enerji sayesinde de egzoz sıcaklığı 1000  $^{\circ}\text{C}$ 'yi aşmaktadır. Bu sıcaklıklarda hidrokarbon (HC) emisyonlarının olduğu XRD modelleriyle de teyit edilmiştir. S-O gerilmelerine ait 711-1554  $\text{cm}^{-1}$  pikleri yapıda  $\text{SO}_2$  molekülünün varlığını göstermektedir. N-O gerilmelerine ait 602-1018  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler yapıda  $\text{NO}_x$  serbest ve karışık bağ yapılı moleküllerin olduğunu göstermektedir. Metal oksitler genellikle atomlar arası titreşimlerden kaynaklanan 1000  $\text{cm}^{-1}$ 'in altında absorpsiyon bantları vermektedir (Lagashetty ve diğerleri, 2007). Bu yüzden çalışmamızda kullanılan benzinli yakıtların ürettiği PM'nin kompozisyonunda 408-1018  $\text{cm}^{-1}$  band aralığında çeşitli formlarda oksit bağlarının varlığından söz etmek mümkündür. Esasen yanma ürünleri yoğun olarak oksitli yapılar içermektedir. EDS analiz ve XRD spektrumları da bu sonucu teyit etmektedir.



**Şekil 5.11** : Benzin yakıttan elde edilen partikül maddenin FTIR spektrumları.

### 5.3.3 LPGyakıtlar

LPG yakıtlı araçlarda üretilen PM'nin yapısında mevcut olan daha çok oksijen fonksiyonel gruplarının ve diğer maddelerin değişimini analiz etmek için, numunelerin 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ 'de FTIR karakterizasyonu gerçekleştirildi. Egzoz PM'si birçok farklı elemanın kompleks bir karışımıdır. Ancak, farklı türdeki yapıların miktarını FTIR spektroskopisi ile belirlemek mümkündür. Birden fazla bağ yapısını spektrumları yorumlayarak tayin edebiliriz. Bununla birlikte, PM'nin yoğunlaştırılmış faz spektrumu ile örtüşen soğurma pikleri çok geniş ve orta-kızıl ötesi spektruma saçılmasına sebep olması nedeniyle tanımlanması oldukça zordur. Ancak, bağ yapıları tayin edilmesinde inorganik maddelerin veya organik fonksiyonel grupların tahmini için oluşturulan standartlar kullanılmaktadır. PM'nin EDS sonuçları ile uyumlu olarak yapıda mevcut olan elemanların bağ yapıları tespit edilmiştir. Şekil 5.12'de gösterilen pik değerlerine göre; su kalıntıları ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 2917-3849  $\text{cm}^{-1}$  spektrum bölgesinde geniş sinyaller üreterek varlığını göstermiştir. Karbonlu bağ yapılarından olan O-C gerilmelerine ait 1452-2917 $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler yapıda  $\text{CO}_2$  moleküllerinin olduğuna işaret etmektedir. 1573-2352  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise CO moleküllerinin olduğunu göstermektedir. H-C gerilmelerine ait 457-2352  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki piklerHC moleküllerinin varlığını göstermektedir. Motorlarda yanma anında sıcaklıklar 2000 °C civarına çıkmaktadır. Bu yüksek enerji sayesinde de egzoz sıcaklığı 1000 °C'yi aşmaktadır. Bu sıcaklıklarda hidrokarbon (HC) emisyonlarının olduğu XRD modelleriyle de teyit edilmiştir. S-O gerilmelerine ait 1006-1452  $\text{cm}^{-1}$  pikleri yapıda  $\text{SO}_2$  molekülünün varlığını göstermektedir. N-O gerilmelerine ait 675-1006  $\text{cm}^{-1}$  aralığındakipikler yapıda  $\text{NO}_x$ karışık ve serbest bağ yapılı moleküllerin olduğunu göstermektedir. Metal oksitler genellikle atomlar arası titreşimlerden kaynaklanan 1000  $\text{cm}^{-1}$ 'in altında absorpsiyon bantları vermektedir (Lagashetty ve diğerleri, 2007).Bu yüzden çalışmamızda kullanılan LPG yakıtların ürettiği PM'nin kompozisyonunda457-1006  $\text{cm}^{-1}$  band aralığında çeşitli formlarda oksit bağlarının varlığından söz etmek mümkündür. Esasen yanma ürünleri yoğun olarak oksitli yapılar içermektedir. EDS analiz ve XRD spektrumları da bu sonucu teyid etmektedir.



Şekil 5.12 : LPG yakıttan elde edilen partikül maddenin FTIR spektrumları.

## 6 TARTIŞMA

### 6.1 Emisyon Ölçümleri

Araçların yaydığı emisyonlar tüm dünyada yasal olarak kontrol edilmektedir. Çalışmamızda emisyon ölçümü yaptığımız otomobiller yeni model, bakımlı araçlardan ve kentsel alanda kullanılan araçlardan seçilmiştir. Dizel araçların yaydığı partikül miktarı, benzinli ve LPG'li araçların yaydığı CO ve HC'lar AB limit değerlerinin altında tespit edilmiştir. Bu istenilen durumun çıkmasında seçilen otomobillerin kullanım alanları ve bakımlı olmaları mutlaka katkı sağlamıştır. LPG yakıtın doğası gereği CO ve HC değeri benzinli yakıttan daha düşük bulunmuştur. Ancak otomobillerin emisyon salınımı yaparak hala çevreye kirletmeye devam ettiği testler sonunda belirlenmiştir. Küresel hava kirliliği düşünüldüğünde, dünyadaki nüfus ve araç sayısındaki artışlarda dikkate alındığında salınan emisyonlar azımsanmayacak seviyelerdedir. Emisyonların kimyasal kompozisyonundaki metaller ve ağır metaller hava kirliliği ve sera etkisi yapmaktadır. Bu durumda çevre güvenliği ve insan sağlığını ciddi derece etkilemektedir. Çalışmamızın ana teması gereği yayılan bu emisyonların karakterizasyonuna ait sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

#### 6.1.1 Dizel

İçten yanmalı motorlar tarafından salınan egzoz partikülleri, morfolojik ve yapısal analize tabi tutulur. Numunenin SEM görüntüleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gösterilmektedir. SEM görüntüleri, ~75 nmbüyükükte kümelenmiş karbon nanopartiküllerinin varlığını ortaya koymaktadır. Bu ultra ince tane boyutlu yapıların içerisinde karbon nanotüpleri ve grafen tabakaların bulunması yüksek ihtimaldir. Çizelge 5.4 verilen kurum partikülünün EDX spektrumundan emisyonun karbon ve oksijene ek olarak N, Cu, Br, Mg, Mn, Si, Cl, Na, Zn, Pb, Ca, Ba, Ti, K, V, S, Fe, Hg, Ni içerdiği görülmektedir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'deki migrografların farklı nokta ve yüzeylerinden alınan Çizelge 5.4'de verilen EDS spektrumlarında bulunan elementlerin atomik miktarları önceki (Chaparro ve diğerleri, 2010; Güney ve Küçükşarıyıldız, 2019; Hao ve diğerleri, 2019; Song ve diğerleri, 2014; Wu ve diğerleri, 2003) çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Çizelgedeki verilere göre organik ve elementel karbon en yüksek oranda olduğu görülmüştür

vedevamında yüksek miktarda oksijen tespit edilmiştir. Oksijenin bu kadar yüksek olmasının sebebi hem yanma kaynaklı hem de ortam atmosferinden transfer olması olarak kabul edilmiştir.

Şekil 5.7’de gösterilen kurum numunesinin XRD spektrumuna ait Çizelge 5.7’de verilen, farklı formlardaki mineral, sülfat, fosfat gibi kristal yapıların çoğunluğunun toksik özellikte oksitli yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Şekil 5.10’da verilen FTIR spektrumları ile dizel yakıtların yoğun şekilde ürettiği NO<sub>x</sub>, HC, OH, CO, SO gibi fonksiyonel grupların dayapıda, varlığı açıklanmıştır. EDS ve FTIR spektrumları ile uyumlu olarak ağırlıklı olarak azot oksitler ve hidrokarbonlar, metaloidler, ağır metaller, farklı mineraller, fosfatlar, sülfatlar çok sayıda uçucu organik ve inorganik bileşiklerin yapıda mevcut olduğu XRD analizleri ile belirlenmiştir.

### **6.1.2 Benzin**

Genel olarak, benzin'nin yakıt bileşimi elde edilme kaynağına göre önemli ölçüde farklılık gösterebilir. PM kimyasal yapısı ise yakıtta, araca, çevreye ve yanma şartlarına bağlı olarak değişebilir. Benzin yakıtlı motorlarda PM'nin ana kaynaklarından birisi de yağlama yağının yanma sürecine dahil olmasıdır (Burcat ve diğerleri, 1971). Ayrıca, yağdaki katkı maddeleri de yanma sürecinde uçucu hale gelmektedir (Abdul ve diğerleri, 1998). Bu kombinasyonların, parçacık boyut dağılımı Şekil 5.4(c)'deki SEM migrografına göre ortalama 50 nm olarak ölçülmüştür. Buda partikül maddenin PM<sub>2,5</sub> sınıfına dahil olduğunu açıklamaktadır. Ultra ince tane boyutlu PM'nin, yüksek solunabilir özelliği solunum sistemi hastalıklarını arttırmaktadır (Brunekreef ve Holgate, 2002). Ayrıca bu partiküller, insanlar, mikroorganizmalar, bitkiler, hayvanlar ve çevre üzerinde oldukça zararlı etkiye sahiptir (Tiwari ve diğerleri, 2019). Buharlaştıran egzoz dumanı ve uçucu maddelerin, inorganik çekirdeklenme ve katılma mekanizması sebebiyle nano parçacıkların oluşumunu arttırdığını ön görmek mümkündür. EDS analizi, benzin egzoz emisyonunun birçok metaloidler, ağır metaller (Faiz ve diğerleri, 2009) ve organik kirleticilerin (Aryal ve diğerleri, 2011) kaynağı olduğuna işaret etmektedir. Bu maddeler çoğunlukla biyotoksik özelliktedir (Gromaire-Mertz ve diğerleri, 1999). Metaller, biyolojik çevirimlerde vazgeçilmez elemanlardır. Ancak eksikliği veya fazlalıkları toprak, su ve hava gibi yer üstü ve yer altı kaynaklarında çevre problemleri şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Ağır metallerin vücuttan atılamaması

hastalıkların başlangıcı olarak kabul edilmektedir. İnsanlardaki meslek hastalıkları bunun en önemli örneğidir. Sonuç olarak benzinli yakıtlardizel yakıtlara göre daha az NO<sub>x</sub> emisyonun kaynağı olsa da daha çeşitli formasyonlarda hidrokarbon emisyonları yayarak çevre problemlerinin önemli bir kaynağıdır.

### 6.1.3 LPG

Genel olarak, LPG'nin yakıt bileşimi bölgeye göre büyük ölçüde değişebilir. PM üretimi ise yakıtı bağlı olarak, araca, çevreye ve yanma şartlarına bağlı olarak farklılık gösterebilir. LPG yakıtlı motorlarda PM'nin ana kaynağı yağlama yağının yanma odasına girmesi olarak kabul edilmektedir(Wang ve diğerleri, 1997). Ayrıca, yağlama yağı katkı maddelerinin yanma odasından geçerken uçucu hale gelmektedir(Abdul-Khalek ve diğerleri, 1998). Bu maddelerin, SEM analizleri teyit edildiği gibi parçacık boyut dağılımı yaklaşık 150 nm ve PM<sub>2,5</sub> sınıfı bir partikül olarak tanımlanmaktadır. Oldukça küçük PM'nin ultra ince boyutları, uçuculuğu sebebiyle solunum sistemi hastalıklarını arttırmaktadır(Brunekreef ve Holgate, 2002). Ayrıca bu partiküller, insanlar başta olmak üzere hayvanlar, bitkiler, mikroorganizmalar ve çevre üzerinde oldukça zararlı etkiye sahiptir(Faiz ve diğerleri, 2009). Buharlaştan egzoz dumanı ve uçucu maddelerin, inorganik çekirdeklenme ve katılma mekanizması sebebiyle nano parçacıklarının oluşumunu arttırdığını ön görmek mümkündür.

LPG egzoz emisyonu, EDS analizine göre birçok ağır metal, metaloidlerin(Faiz ve diğerleri, 2009)ve organik kirleticilerin(Aryal ve diğerleri, 2011)kaynağıdır. Bu maddelerin bir çoğu birçoğu biyotoksik olarak kabul edilir(Gromaire-Mertz ve diğerleri, 1999). Metaller yaşamımızın her aşamasında önemli bir yer tutar fakat fazlalığı veya eksikliği ilk olarak meslek hastalıklarına sebebiyet vermektedir. İkinci olarak toprak, su ve hava gibi yer üstü ve yer altı kaynaklarını kirleterek çevre problemleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Ağır metallerin vücuttan atılamaması hastalıkların başlangıcı olarak kabul edilmektedir.Sonuç olarak LPG fosil esaslı yakıtlara oranla daha az emisyon yaysa da hala çevre problemlerinin kaynağı olmaya devam etmektedir.



## 7 SONUÇLAR

Bugün dünya, içten yanmalı motorlardan (ICE'ler) kaynaklanan karbon emisyonu ve partikül madde (kurum) konusunda ciddi endişe içerisindedir. ICE'lerden yayılan PM'nin yapısal ve morfolojik analizi, çeşitli karbon bileşenlerinin, çok sayıda metal, ağır metal ve kirleticili bileşenlerin varlığını ortaya koymaktadır. Çalışmadan, elde ettiğimiz sonuçlara göre içten yanmalı motorların bu kirleticileri üretebildiğini görebiliyoruz. Yapılan çalışmaya ait ayrıntılı sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

### 7.1 Emisyon ölçümleri

Dizel araçların yaydığı partikül miktarı, benzinli ve LPG'li araçların yaydığı CO ve HC'lar AB limit değerlerinin altında tespit edilmiştir. Bu istenilen durumun çıkmasında seçilen otomobillerin kullanım alanları ve bakımlı olmaları etkili olmuş olabilir. LPG yakıtın doğası gereği CO ve HC değeri benzinli yakıttan daha düşük çıkmıştır. Ancak otomobillerin emisyon salınımı yaparak hala çevreyi kirlletmeye devam etmektedir.

#### 7.1.1 Dizel

Taşıtlardan yayılan kirleticili emisyonların kimyasal kompozisyonlarıaraca, kullanılan yakıtı,zamana, şartlarave bölgelere göre değişmektedir.Numunede tespit edilen S, Pb, Zn, Br, Ba ve K gibi elementler motorlardaki temizlik maddelerinden, yakıtlardan ve yağlayıcılardan kaynaklanan tipik zehirlerdir(Andersson ve diğerleri, 2007). EDS sonuçlarına PM içerisinde Mg, Hg, Ca, Br, Si, Pb, S, Cl, K, Fe, Ba,Na, Ti, N, V, Mn, Ni, Cu, Zn gibi 21 element mevcuttur. Gelişen teknoloji sebebiyle metaller ve ağır metallerin hayatımızdaki önemi artmıştır. Hayatımızda metaller yaşam dengemizin sağlanması açısından öneme sahiptir. Fakat insanlar sebebiyle bozulan dengeden dolayı yoğunluklar farklılık gösterebilmektedir. Bu denge bozukluğu ilk olarak meslek hastalıklarına sebep olmaktadırlar. İkinci olarakhava,toprak vesu gibi yer üstü ve yer altı kaynaklarını kirleterek çevre problemleri şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Ağır metallerin dezavantajıinsan vücudundan atılamamaları sebebiyle çeşitli dokularda (yağ dokusu, kemik vb.) depolanmalarıdır. Bu da hastalıkların ilk evresi olarak bilinir. Şekil 5.2 (c)'deki 100 kX büyütmedeki mikrografın ölçeklendirme sıklasıyla oklarla işaretlenen tane

boyutu büyüklüğü ~75 nm olarak tespit edilmiştir. Ultra ince tane boyutlu bu PM numunesi, PM<sub>2,5</sub> sınıfında tanımlanmaktadır. Oldukça küçük olan bu tane boyutu solunmayı arttırması sebebiyle solunum sistemi hastalıklarını arttırmaktadır(Brunekreef ve Holgate, 2002). Ayrıca, Tiwari ve diğerleri(2019) tarafından yapılan çalışmada, nano boyutlu partikül maddelerin, insanlar, bitkiler, böcekler, mikroorganizmalar, hayvanlar ve çevre üzerinde oldukça fazla zararlı etkisi bildirilmiştir(Tiwari ve diğerleri, 2019).

### **7.1.2 Benzin**

Çalışma, son yüz yılda yaygın olarak kullanılan benzinin yakılması sonucu salınan PM'nin mikro yapı ve kimyasal karakterizasyonu için yapılmıştır. SEM analizleri PM'nin ultra ince nano boyutlarda katılma ve aglomerasyonla, genellikle kristalli ve amorf yapıda meydana geldiğini göstermektedir. EDS analizleri ile, PM kimyasal yapısının C, Na, Hg, Ca, O, Mg, Br,Si, S,F, Mn, Cu, P, Pb, Cr, Fe, N, Ni, Co, Zn olmak üzere 20 element içerdiği tespit edilmiştir. FTIR spektrumları ile NO<sub>x</sub> emisyonlarının düşük seviyede olsa da mevcut belirlenmiştir. Esasen benzinli yakıtların yoğun şekilde ürettiği HC emisyonlarının farklı formlarda mevcut olduğu tespit edilmiştir. Diğer OH, CO, SO gibi fonksiyonel grupların da yapıda, varlığı açıklanmıştır. EDS ve FTIR spektrumları ile uyumlu olarak ağırlıklı olarak hidrokarbonlar, metaloidler, ağır metaller, farklı mineraller, fosfatlar, sülfatlar ve çok sayıda uçucu organik ve inorganik bileşiklerin yapıda mevcut olduğu XRD analizleri ile belirlenmiştir. Motor tipi, yakıt cinsi, yanma prosesi ve çevre şartlarına bağlı olarak meydana gelen çok karmaşık yapıdaki bir emisyonun çevreyi kirlettiği tespit edilmiştir. Her ne kadar dizel yakıtlara oranla çok düşük seviyelerde emisyon üretse de, benzinli yakıtlarda çevre kirliliğinin önemli kaynaklarından birisi olmaya devam etmektedir. Unutulmamalıdır ki emisyonlar toksik özellikleri sebebiyle çevreye önemli derece zarar vermektedir. Bu yüzden çalışmanın politika yapıcılar ve araştırmacılar için yararlı bilgiler sunduğu düşünülmektedir.

### **7.1.3 LPG**

Çalışma, son 40 yıldır alternatif yakıt olarak yaygın şekilde kullanılan LPG yakıtlarına salınan PM'nin mikro yapı ve kimyasal karakterizasyonu için yapılmıştır.SEM analizleri PM'nin ultra ince nano boyutlarda aglomerasyonla, genellikle çekirdekli ve amorf yapıda oluştuğu tespit edilmiştir. Ba, O,Na, N, Mg, Br,

Si,F, Hg,K, S, Pb, Ca, Ni,Zn,C, Fe veCu olmak üzere yapıdaki 18 element EDS analizleri ile bulunmuştur. Yapıda,SO, CO, NO,HC gibi fonksiyonel grupların varlığı FTIR spektrumları açıklanmıştır. EDS ve FTIR spektrumları ile uyumlu olarak bileşikler dahil (Örneğin; CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),ağırlıklı olarak hidrokarbonlar (Örneğin; CH<sub>4</sub> C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>S<sub>5</sub>), farklı mineraller, çok sayıda organik ve inorganik bileşiklerin (Örneğin; Ca(CO<sub>3</sub>) ve C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, Si<sub>64</sub>O<sub>128</sub>, Pb<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O(OH)<sub>2</sub>) yapıda mevcut olduğu XRD analizleri ile belirlenmiştir. Bu denli çok kompleks yapının yakıt tipi, yanma prosesi ve motor tipinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çalışmamızın genel sonucu olarak,fosil kaynaklı dizel, benzin ve LPG yakıtların farklı derecelerde de olsa hala atmosfere emisyon yaymaya devam ettiği deneysel olarak ortaya konulmuştur. Diğer yandan taşıt emisyonları sebebiyle yayılan metal ve ağır metallerin hala çevreyi kirletmeye ve insan sağlığını tehdit etmeye devam ettiği analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. Hava kirliliğinin yol açtığı ciddi çevre ve sağlık problemleri tüm dünyanın uğraştığı önemli kirlilik konusudur. Araçların yaydığı karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO<sub>x</sub>), partikül madde (PM), sülfür oksitler (SO<sub>x</sub>), aldehidler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve metaller gibi kirlilik emisyonları hava kirliliğinin önemli kaynaklarıdır. Bu element ve kompleks yapıların çoğunluğu toksik özellikte elemanlardır. Bu elemanlar, insanlarda solunum ve kalp damar vs. hastalıklara sebep olmaktadır. Çevre üzerine de hava kirliliği, ozon yıkıcı etkisi ve asit yağmurları şeklinde bozulmalara neden olmaya devam etmektedir.



## KAYNAKLAR

- Abdul-Khalek, I. S., Kittelson, D. B., Graskow, B. R., Wei, Q., & Brear, F. (1998). Diesel exhaust particle size: measurement issues and trends. *SAE transactions*, 683-696.
- Agarwal, S., Chhibber, V. K., & Bhatnagar, A. K. (2013). Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives. *Fuel*, 106, 21-29.
- Ahmed, S., & Krumpelt, M. (2001). Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 26(4), 291-301.
- Alam, M. S., Zeraati-Rezaei, S., Liang, Z., Stark, C., Xu, H., MacKenzie, A. R., & Harrison, R. M. (2018). Mapping and quantifying isomer sets of hydrocarbons ( $\geq C_{12}$ ) in diesel exhaust, lubricating oil and diesel fuel samples using GC $\times$ GC-ToF-MS. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(5), 3047-3058.
- Alam, M. S., Zeraati-Rezaei, S., Stark, C. P., Liang, Z., Xu, H., & Harrison, R. M. (2016). The characterisation of diesel exhaust particles—composition, size distribution and partitioning. *Faraday discussions*, 189, 69-84.
- Alam, M. S., Zeraati-Rezaei, S., Xu, H., & Harrison, R. M. (2019). Characterization of gas and particulate phase organic emissions (C<sub>9</sub>–C<sub>37</sub>) from a diesel engine and the effect of abatement devices. *Environmental science & technology*, 53(19), 11345-11352.
- Anderson, J. O., Thundiyil, J. G., & Stolbach, A. (2012). Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of Medical Toxicology*, 8(2), 166-175.
- Andersson, J., Antonsson, M., Eurenus, L., Olsson, E., & Skoglundh, M. (2007). Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle-and synthetic aging correlations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1-2), 71-81.
- Anonim, 2017. Egzozgaziemisyönükontrolüilebenzin ve motorinkalitesiyönetmeliği. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/mersin/editordosya/112.pdf> (Erişimtarihi: 20.11.2020)
- Aryal, R., Baral, B., Vigneswaran, S., Naidu, R., & Loganathan, P. (2011). Seasonal influence on urban dust PAH profile and toxicity in Sydney, Australia. *Water Science and Technology*, 63(10), 2238-2243.
- Baskar, P., & Senthilkumar, A. (2016). Effects of oxygen enriched combustion on pollution and performance characteristics of a diesel engine. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(1), 438-443.
- Bisson, M., Houeix, N., Gay, G., Lacroix, G., Lefevre, J. P., Magaud, H., ... & Gillet, C. (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques—Cuivre et ses dérivés. *INERIS*, 2005b.
- Boroń, P., Rutkowska, M., Gil, B., Marszałek, B., Chmielarz, L., & Dzwigaj, S. (2019). Experimental Evidence of the Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe-Containing BEA Zeolites. *ChemSusChem*, 12(3), 692-705.

- Braniš, M., Řezáčová, P., & Domasová, M. (2005). The effect of outdoor air and indoor human activity on mass concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub> in a classroom. *Environmental research*, 99(2), 143-149.
- Brunekreef, B., & Holgate, S. T. (2002). Air pollution and health. *The lancet*, 360(9341), 1233-1242.
- Burcat, A., Scheller, K., & Lifshitz, A. (1971). Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkanes. *Combustion and Flame*, 16(1), 29-33.
- Carshaw, D. C., Beevers, S. D., Tate, J. E., Westmoreland, E. J., & Williams, M. L. (2011). Recent evidence concerning higher NO<sub>x</sub> emissions from passenger cars and light duty vehicles. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7053-7063.
- Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Arnott, W. P., Garro, M. A., & Walker, J. (2006). Structural and fractal properties of particles emitted from spark ignition engines. *Environmental science & technology*, 40(21), 6647-6654.
- Chaparro, M. A., Marié, D. C., Gogorza, C. S., Navas, A., & Sinito, A. M. (2010). Magnetic studies and scanning electron microscopy—X-ray energy dispersive spectroscopy analyses of road sediments, soils and vehicle-derived emissions. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 54(4), 633-650.
- Charles, E. B. (2013). The John Zink Hamworthy Combustion Handbook Fundamentals Vol. 1.
- Contour, J. P., & Mouvier, G. (1975). X-ray photoelectron spectroscopy of nitrogen oxides adsorbed on iron oxides. *Journal of Catalysis*, 40(3), 342-348.
- Correa, S. M., & Arbilla, G. (2008). Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric environment*, 42(4), 769-775.
- Crutzen, P. J. (1979). The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Annual review of earth and planetary sciences*, 7(1), 443-472.
- Çakmak, A., & Özcan, H. (2018). Benzin için oksijenli yakıt katkıları. *Politeknik Dergisi*, 21(4), 831-840.
- Dallmann, T. R., & Harley, R. A. (2010). Evaluation of mobile source emission trends in the United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D14).
- Ekins, P., Hughes, N., Brigenzu, S., Arden Clark, C., Fischer-Kowalski, M., Graedel, T., ... & Westhowk, H. (2016). Resource efficiency: Potential and economic implications.
- Englert, N. (2004). Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicology letters*, 149(1-3), 235-242.
- Faiz, A., Weaver, C. S., & Walsh, M. P. (1996). *Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions*. The World Bank.
- Faiz, Y., Tufail, M., Javed, M. T., & Chaudhry, M. M. (2009). Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along islamabad expressway, Pakistan. *Microchemical Journal*, 92(2), 186-192.

- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (1997). Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science*, 276(5315), 1045-1051.
- Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D. R., Chan, A. W., Dallmann, T. R., Davis, L., ... & Weber, R. (2012). Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(45), 18318-18323.
- Giechaskiel, B., Alföldy, B., & Drossinos, Y. (2009). A metric for health effects studies of diesel exhaust particles. *Journal of Aerosol Science*, 40(8), 639-651.
- Giwa, S. O., Nwaokocha, C. N., & Layeni, A. T. (2016). Assessment of millennium development goal 7 in the Niger Delta region of Nigeria via emissions inventory of flared gas. *Nigerian Journal of Technology*, 35(2), 349-359.
- Grobéty, B., Gieré, R., Dietze, V., & Stille, P. (2010). Airborne particles in the urban environment. *Elements*, 6(4), 229-234.
- Gromaire-Mertz, M. C., Garnaud, S., Gonzalez, A., & Chebbo, G. (1999). Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology*, 39(2), 1-8.
- Güney, B., & Küçüksarıyıldız, H. (2019). Taşıt Emisyonlarının Mikroyapı Analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(3), 884-893.
- Guo, Z., & Kamens, R. M. (1991). An experimental technique for studying heterogeneous reactions of polyaromatic hydrocarbons on particle surfaces. *Journal of atmospheric chemistry*, 12(2), 137-151.
- Han, X., Yang, Z., Wang, M., Tjong, J., & Zheng, M. (2017). Clean combustion of n-butanol as a next generation biofuel for diesel engines. *Applied energy*, 198, 347-359.
- Hao, Y., Deng, S., Yang, Y., Song, W., Tong, H., & Qiu, Z. (2019). Chemical composition of particulate matter from traffic emissions in a road tunnel in Xi'an, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(2), 234-246.
- Havenith, C., & Verbeek, R. P. (1997). Transient Performance of a Urea DeNOx Catalyst System for Low emissions heavy-duty diesel engines. *SAE transactions*, 278-289.
- Hayakawa, K. (2016). Environmental behaviors and toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 64(2), 83-94.
- Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W., & Vander Sande, J. B. (2004). Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42(11), 2295-2307.
- Heinrich, J., Topp, R., Gehring, U., & Thefeld, W. (2005). Traffic at residential address, respiratory health, and atopy in adults: the National German Health Survey 1998. *Environmental Research*, 98(2), 240-249.
- Hoekman, S. K., & Robbins, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. *Fuel Processing Technology*, 96, 237-249.

- Holgate, S. T., Samet, J. M., Koren, H. S., & Maynard, R. L. (1999). Air pollution and health.
- Hung, H. F., & Wang, C. S. (2001). Experimental determination of reactive oxygen species in Taipei aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 32(10), 1201-1211.
- Ibañez, E., & Cifuentes, A. (2001). New analytical techniques in food science. *Critical reviews in food science and nutrition*, 41(6), 413-450.
- Jacobson, M. Z., Kittelson, D. B., & Watts, W. F. (2005). Enhanced coagulation due to evaporation and its effect on nanoparticle evolution. *Environmental science & technology*, 39(24), 9486-9492.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., ... & Aiken, A. C. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525-1529.
- Johnson, T. V. (2004). *Diesel emission control technology 2003 in review* (No. 2004-01-0070). SAE Technical Paper.
- Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental pollution*, 151(2), 362-367.
- Karavalakis, G., Hajbabaei, M., Jiang, Y., Yang, J., Johnson, K. C., Cocker, D. R., & Durbin, T. D. (2016). Regulated, greenhouse gas, and particulate emissions from lean-burn and stoichiometric natural gas heavy-duty vehicles on different fuel compositions. *Fuel*, 175, 146-156.
- Kerbachi, R., Chikhi, S., & Boughedaoui, M. (2017). Development of real exhaust emission from passenger cars in Algeria by using on-board measurement. *Energy Procedia*, 136, 388-393.
- Kittelson, D. B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *Journal of aerosol science*, 29(5-6), 575-588.
- Krzyżanowski, M., Kuna-Dibbert, B., & Schneider, J. (Eds.). (2005). *Health effects of transport-related air pollution*. WHO Regional Office Europe.
- Kutlar, O. A., Ergeneman, M., Arslan, H., & Mutlu, M. (1998). Taşıt egzozundan kaynaklanan kirleticiler. *Birsen Yayınevi, İstanbul*, 96.
- Lagashetty, A., Havanoor, V., Basavaraja, S., Balaji, S. D., & Venkataraman, A. (2007). Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(6), 484.
- Lagashetty, A., Havanoor, V., Basavaraja, S., Balaji, S. D., & Venkataraman, A. (2007). Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(6), 484.
- Landrigan, P. J., Fuller, R., Acosta, N. J., Adeyi, O., Arnold, R., Baldé, A. B., ... & Chiles, T. (2018). The Lancet Commission on pollution and health. *The lancet*, 391(10119), 462-512.
- Larsson, B. M., Sehlstedt, M., Grunewald, J., Sköld, C. M., Lundin, A., Blomberg, A., ... & Svartengren, M. (2007). Road tunnel air pollution induces bronchoalveolar inflammation in healthy subjects. *European respiratory journal*, 29(4), 699-705.
- Majewski, A. (2015). Water in Diesel Combustion.

- Masi, M. (2012). Experimental analysis on a spark ignition petrol engine fuelled with LPG (liquefied petroleum gas). *Energy*, 41(1), 252-260.
- Maricq, M. M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38(11), 1079-1118.
- Marketing, G. (2007). Diesel fuels technical review.
- May, A. A., Presto, A. A., Hennigan, C. J., Nguyen, N. T., Gordon, T. D., & Robinson, A. L. (2013). Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions:(1) Gasoline vehicle exhaust. *Atmospheric Environment*, 77, 128-139.
- Mazzarella, G., Ferraraccio, F., Prati, M. V., Annunziata, S., Bianco, A., Mezzogiorno, A., ... & Cazzola, M. (2007). Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: an in vitro study. *Respiratory medicine*, 101(6), 1155-1162.
- Mofijur, M., Rasul, M., Hassan, N. M. S., & Uddin, M. N. (2019). Investigation of exhaust emissions from a stationary diesel engine fuelled with biodiesel. *Energy Procedia*, 160, 791-797.
- Murray, J., Lane, B., Lillie, K., & McCallum, J. (2000). An Assessment Of The Emissions Performance Of Alternative And Conventional Fuels-The Report Of The Alternative Fuels Group Of The Cleaner Vehicle Task Force.
- Nemmar, A., Al-Maskari, S., Ali, B. H., & Al-Amri, I. S. (2007). Cardiovascular and lung inflammatory effects induced by systemically administered diesel exhaust particles in rats. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 292(3), L664-L670.
- Ogur, E. O., & Kariuki, S. M. (2014). Effect of car emissions on human health and the environment. *International Journal of Applied Engineering Research*, 9(21), 11121-11128.
- Palash, S. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Masum, B. M., Fattah, I. R., & Mofijur, M. (2013). Impacts of biodiesel combustion on NOx emissions and their reduction approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 473-490.
- Penner, J. E., Chuang, C. C., & Grant, K. (1998). Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols. *Climate Dynamics*, 14(12), 839-851.
- Reşitoğlu, İ. A., Altinişik, K., & Keskin, A. (2015). The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(1), 15-27.
- Ristovski, Z. D., Miljevic, B., Surawski, N. C., Morawska, L., Fong, K. M., Goh, F., & Yang, I. A. (2012). Respiratory health effects of diesel particulate matter. *Respirology*, 17(2), 201-212.
- Robinson, A. L., Grieshop, A. P., Donahue, N. M., & Hunt, S. W. (2010). Updating the conceptual model for fine particle mass emissions from combustion systems Allen L. Robinson. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60(10), 1204-1222.
- Skoog, H., & Holler, F. J. (1998). Nieman. Principles of instrumental analysis, 5, 230-250.

- Schlatter, C. (1994). Environmental pollution and human health. *Science of the total environment*, 143(1), 93-101.
- Smith, B. C. (2011). Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. CRC press.
- Solomon, P. A., & Sioutas, C. (2008). Continuous and semicontinuous monitoring techniques for particulate matter mass and chemical components: A synthesis of findings from EPA's particulate matter supersites program and related studies. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58(2), 164-195.
- Song, S., Wu, Y., Zheng, X., Wang, Z., Yang, L., Li, J., & Hao, J. (2014). Chemical characterization of roadside PM<sub>2.5</sub> and black carbon in Macao during a summer campaign. *Atmospheric Pollution Research*, 5(3), 381-387.
- Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(2), 111-133.
- Swapna, M. S., Arsha, R. C., Dileep, D., Joseph, R., & Sankararaman, S. (2017). Particulate Exhaust Analysis from Internal Combustion Engines. *MOJ Sol. Photoenergy Syst*, 1, 13.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (2013). *Petroleum formation and occurrence*. Springer Science & Business Media.
- Tiwari, J., Tarale, P., Sivanesan, S., & Bafana, A. (2019). Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-18.
- Tsoler, U., & Broze, G. (1999). *Handbook of detergents*. Marcel Dekker.
- Tüccar, G., Özgür, T., & Aydın, K. (2014). Effect of diesel–microalgae biodiesel–butanol blends on performance and emissions of diesel engine. *Fuel*, 132, 47-52.
- Utell, M. J., Warren, J., & Sawyer, R. F. (1994). Public health risks from motor vehicle emissions. *Annual Review of Public Health*, 15(1), 157-178.
- Wallington, T. J., Kaiser, E. W., & Farrell, J. T. (2006). Automotive fuels and internal combustion engines: a chemical perspective. *Chemical Society Reviews*, 35(4), 335-347.
- Wallington, T. J., Sullivan, J. L., & Hurley, M. D. (2008). Emissions of CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, HC, PM, HFC-134a, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from the global light duty vehicle fleet. *Meteorologische Zeitschrift*, 17(2), 109-116.
- Walsh, M. P. (2019). Mobile source related air pollution: effects on health and the environment.
- Wang, W. G., Clark, N. N., Lyons, D. W., Yang, R. M., Gautam, M., Bata, R. M., & Loth, J. L. (1997). Emissions comparisons from alternative fuel buses and diesel buses with a chassis dynamometer testing facility. *Environmental science & technology*, 31(11), 3132-3137.
- Wen, J. Z., Richter, H., Green, W. H., Howard, J. B., Treska, M., Jardim, P. M., & Vander Sande, J. B. (2008). Experimental study of catalyst nanoparticle and single walled carbon nanotube formation in a controlled premixed combustion. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13), 1561-1569.

- World Health Organization. (2014). WHO guidelines for indoor air quality: household fuel combustion. World Health Organization.
- WHO. (2018). 9 out of 10 people worldwide breathe polluted air, but more countries are taking action.
- Wu, Y., Hao, J., Fu, L., Hu, J., Wang, Z., & Tang, U. (2003). Chemical characteristics of airborne particulate matter near major roads and at background locations in Macao, China. *Science of the Total Environment*, 317(1-3), 159-172.
- Yitao, S. H. E. N., Shuai, S., Jianxin, W. A. N. G., & Jianhua, X. I. A. O. (2009). Optimization of gasoline hydrocarbon compositions for reducing exhaust emissions. *Journal of Environmental Sciences*, 21(9), 1208-1213.
- Yue, H., Yun, Y., Gao, R., Li, G., & Sang, N. (2015). Winter polycyclic aromatic hydrocarbon-bound particulate matter from peri-urban North China promotes lung cancer cell metastasis. *Environmental Science & Technology*, 49(24), 14484-14493.
- Zhang, L., Tokuda, T., Yang, L., Zhou, Q., Zhang, X., Xing, W., ... & Toriba, A. (2019). Characteristics and health risks of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons at urban and suburban elementary schools in Shanghai, China. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 13(4), 266-275.



