

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MALKARA LİNYİTİNİN VE YERALTI GAZLAŞTIRMA KATI
KALINTILARININ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON (PAH)
İÇERİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus Emre ÜTNÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ARALIK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MALKARA LİNYİTİNİN VE YERALTI GAZLAŞTIRMA KATI
KALINTILARININ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON (PAH)
İÇERİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yunus Emre ÜTNÜ
(506101043)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN

ARALIK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101043 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Yunus Emre ÜTNÜ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MALKARA LİNYİTİNİN VE YERALTI GAZLAŞTIRMA KATI KALINTILARININ POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBON (PAH) İÇERİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hasan Can OKUTAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN
TÜBİTAK

Teslim Tarihi : 17 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 18 Aralık 2017





Canım eşim ve oğluma,



ÖNSÖZ

Tez çalışmamın başlangıcından sonlandırılmasına kadar bilgi, birikim ve tecrübeleriyle maddi-manevi desteğini sürekli hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Hasan Can OKUTAN'a sonsuz teşekkür ve minnettarlığı sunarım.

Bilgi ve birikimiyle hem laboratuvar çalışmalarında, hem analizlerde hem de tezimin tamamlanmasında desteğiyle arkamda duran değerli hocam Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN'a teşekkür ve minnettarlığımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında maddi-manevi her türlü destekleriyle yanımda olan değerli hocam Ar. Gör. Ali ÖZTÜRK'e ve çok kıymetli Tek. Şenel KARANCI'ya sonsuz teşekkür ve minnettarlığımı sunarım.

Analiz çalışmalarında değerli yardımlarını esirgemeyen Y. Müh. Esra ENGİN, Y. Müh. Selin ÖZEN DEMİRCİ ve Tek. Serap GÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarda değerli desteklerini esirgemeyen Y. Müh. Yasaman FALLAHI ve Y. Müh. Olgu YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın tüm aşamalarında ve tezimin tamamlanmasında sabırla ve maddi-manevi destekleriyle sürekli yanımda olan çok değerli AİLEME sonsuz teşekkür ve minnettarlığı sunarım.

Aralık 2017

Yunus Emre ÜTNÜ
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	5
2.1 Kömür.....	5
2.1.1 Dünya ve Türkiye’de kömürün enerji üretimindeki yeri	5
2.1.2 Kalitesine göre kömürlerin sınıflandırılması	8
2.1.3 Türkiye linyitlerinin özellikleri.....	9
2.2 Temiz Kömür Teknolojileri.....	11
2.2.1 Genel bilgiler	11
2.2.2 Gazlaştırma teknolojisi	13
2.3 Yeraltı Kömür Gazlaştırma Teknolojisi	14
2.3.1 YKG teknolojisine genel bakış	15
2.3.2 Kimyasal prosesler.....	17
2.3.3 YKG prosesinin üstünlükleri ve prosese ait bazı kısıtlamalar	19
2.4 YKG Prosesinin Çevresel Boyutu	20
2.4.1 CO2 emisyonu ve karbon yakalama ve depolama (CCS).....	21
2.4.2 Yüzeyde çökme (subsidence) riski	22
2.4.3 Proseste oluşan yan ürünlerin yeraltı ve yüzey sularını kirlileme riski ...	22
2.4.3.1 Uygun saha seçimi	23
2.4.3.2 Kirlileme mekanizması.....	23
2.4.3.3 İnorganik kirlileticiler.....	25
2.4.3.4 Organik kirlileticiler	26
2.4.3.5 Kirlileticilerin akıbeti	27
2.4.3.6 Yüzey sularının kirlenme riski	28
2.5 Literatürde YKG Kaynaklı Yeraltı ve Yüzey Sularının Kirlenme Riskini İnceleyen Deneyisel Çalışmalar	29
3. YKG KALINTILARININ PAH İNCELEMESİ	39
3.1 Tar ve Çar Kalıntıları	39
3.2 Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Bileşikleri.....	40
3.3 PAH İncelemeleri	42
3.4 Çözücü Ekstraksiyon Yöntemleri.....	42
3.5 Ekstraksiyonda Kullanılan Çözücüler ve Çözücülerin Ekstraktif Kabiliyetlerinin İncelenmesi	43
3.6 Literatürde Yapılan Örnek Çalışmalar	47
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
4.1 Malzemeler	49

4.1.1 YKG deney düzeneği	50
4.1.2 YKG deney koşulları	53
4.1.3 Kullanılan çözücü sistemleri	59
4.1.4 Kimyasallar	60
4.2 Numune Hazırlama	60
4.3 Cihazlar	62
4.4 Yöntemler	62
4.4.1 Kömür analizleri	62
4.4.1.1 Kısa analiz	62
4.4.1.2 Elementel analiz	63
4.4.1.3 Kül ergime analizi	64
4.4.1.4 Isıl değer	66
4.4.2 EPA 3540 C metoduyla Soxhlet ekstraksiyon deneyleri	67
4.4.2.1 Ekstraksiyon deney koşulları	67
4.4.2.2 Deneylerin yapılışı	68
4.4.2.3 Konsantrasyon işlemleri ve GC/MS analizleri için örnek hazırlanması	70
4.5 EPA 8270D Metoduyla GC/MS analizleri	72
4.5.1 Kalibrasyon standartlarının hazırlanması	72
4.5.2 Gaz kromatograf/kütle spektrometre (GC/MS) sistemi	73
4.5.3 SIM (Selected ion monitoring) modunda kalibrasyon eğrisi oluşturma	74
4.5.3.1 SIM metodunun oluşturulması	75
4.5.3.2 Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması	77
4.5.4 Numunelerin GC/MS analizleri	79
4.5.5 Numunelerden ekstrakte edilen PAH konsantrasyon hesaplamaları	79
4.6 DIN CEN/TS 15439 (Katran Protokolü) Teknik Şartnamesi Kapsamında PAH Analizleri	80
4.7 FT-IR Analizleri	81
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
5.1 GC/MS Analiz Sonuçları	83
5.1.1 Çözücülerle çar ve linyitten ekstrakte edilen PAH konsantrasyonları ..	83
5.1.2 Çözücü sistemlerinin çardan PAH ekstrakte etme performanslarının değerlendirmesi	88
5.1.3 Çözücü sistemlerinin linyitten PAH ekstrakte etme performanslarının değerlendirmesi	97
5.1.4 Çözücülerin çar ve linyitteki performanslarının karşılaştırılması	101
5.2 FT-IR Analiz Sonuçları	102
5.3 Çar ve Linyitin PAH İçerikleri ve YKG Prosesinin PAH Oluşumu Açısından Değerlendirmesi	104
6. VARGILAR	113
KAYNAKLAR	117
EKLER	125
ÖZGEÇMİŞ	135

KISALTMALAR

YKG	: Yeraltı Kömür Gazlaştırma
UCG	: Underground Coal Gasification (Yeraltı Kömür Gazlaştırma)
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon (Polycyclic aromatic hydrocarbon)
U.S. EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
GC/MS	: Gaz Kromatografi/Kütle Spektroskopisi (Gas Chromatography/Mass Spectrometry)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
TEİAŞ	: Türkiye Elektrik İletim A.Ş.
ASTM	: Amerikan Test ve Materyeller Topluluğu (American Society for Testing Materials)
EÜAŞ	: Elektrik Üretim A.Ş.
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri A.Ş.
TKT	: Temiz Kömür Teknolojileri
PCC	: Pulverize Kömür Yakma (Pulverized Coal Combustion)
CFBC	: Dolaşımli (Çevrimli) Akışkan Yatakta Yakma (Circulating Fluidized Bed Combustion)
AUSPC	: Geliştirilmiş Ultra-süperkritik Pulverize Yakma (Advanced Ultra-supercritical Pulverized Combustion)
IGCC	: Entegre gazlaştırma kombine çevrimi (Integrated Gasification Combined Cycle)
LVW	: Bağlantılı düşey kuyular (Linked Vertical Wells)
CRIP	: Kontrollü hareket ettirilen ateşleme noktası (Controlled retractable injection point)
CCS	: Karbon yakalama ve depolama (Carbon capture and storage)
BTEX	: Benzen, toluen, etil benzen ve ksilen
TOC	: Toplam organik karbon
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer
VOC	: Uçucu organik bileşikler (Volatile organic compounds)
LMW	: Küçük molekül ağırlıklı (Low molecular weight)
HMW	: Büyük molekül ağırlıklı (High molecular weight)
HHV	: Üst ısı değeri (Higher heating value)
LHV	: Alt ısı değeri (Lower heating value)
DCM	: Diklorometan
TM1:6	: Toluene/metanol (1:6, v/v)
TM10:1	: Toluene/metanol (10:1, v/v)
K-D	: Kuderna-Danish
CEN	: Avrupa Standardizasyon Komitesi
ALS	: Otosampler (Automatic liquid sampler)
SIM	: Seçilmiş iyon izleme (Selected ion monitoring)
MSD	: Kütle seçimli dedektör (Mass selective detector)
TIC	: Toplam iyon kromatogramı (Total ion chromatogram)
NIST	: Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (National Institute of Standards and Technology)



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: 2016 yılı sonu itibarıyla kurumlara ait linyit rezervleri (bin ton) [27]....	6
Çizelge 2.2: Koklaşma özellikleri bazında TTK taşkömürü rezervleri (ton) [27].	6
Çizelge 2.3: Sınıflara ayrılan kömürlerin fiziksel, termal ve yapısal özellikleri [30,34].	9
Çizelge 2.4: Linyit rezervlerine ait bazı özellikler [38].	10
Çizelge 2.5: YKG prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar [57].	19
Çizelge 2.6: Farklı havzalara ait maksimum şiddette çökme olayları [62].	22
Çizelge 2.7: Yeraltı sularının inorganiklerce konsantrasyonu [63].	26
Çizelge 2.8: Yeraltı su numunelerinin organik içerikleri [63].	27
Çizelge 2.9: Zamana ve oyuktan uzaklığa bağlı fenol konsantrasyonu (mg/L) [66].	29
Çizelge 2.10: Katran, yağ ve suyun organik kompozisyonu [63].	30
Çizelge 2.11: Tar numunelerinin BTX, fenol, ve PAH içerikleri (wt%) [13].	32
Çizelge 3.1: EPA 16 PAH'larına ait bazı özellikler (T_b - Kaynama Noktası) [2].	41
Çizelge 4.1: Prosese ait bazı operasyonel parametre değerleri.	53
Çizelge 4.2: Gazlaştırma safhalarına ait bazı parametreler [88].	58
Çizelge 4.3: Çözücülere ait bazı fizikokimyasal özellikler [89-90].	60
Çizelge 4.4: Linyit numunesine ait kısa analiz sonuçları.	63
Çizelge 4.5: Linyit numunesine ait elementel analiz sonuçları.	64
Çizelge 4.6: Linyit numunesinin kül ergime analiz değerleri.	65
Çizelge 4.7: Linyit numunesine ait ısı değer analiz sonuçları.	66
Çizelge 4.8: Deneylere ait kısaltmalar (çözücü sistemi/numune/deney no.).	68
Çizelge 4.9: Deneylere ait bazı parametreler.	70
Çizelge 4.10: Rotary balonuna alınan ekstrakt miktarları ve banyo sıcaklığı.	70
Çizelge 4.11: Scan ve SIM modları için oluşturulan GC/MS çalışma koşulları.	75
Çizelge 4.12: PAH'lara ait alıkonma zamanları ve niceleyici ve niteleyici iyonlar.	77
Çizelge 4.13: SIM gruplarına ait parametreler.	77
Çizelge 4.14: Halka sayısına göre belirlenen alıkonma süresi aralıkları.	81
Çizelge 5.1: TM1:6B deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).	83
Çizelge 5.2: DCMB deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).	84
Çizelge 5.3: TM10:1B deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).	84
Çizelge 5.4: TM1:6A deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).	92
Çizelge 5.5: DCMA deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).	92
Çizelge 5.6: TM10:1A deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).	93
Çizelge 5.7: Linyit ve çar kalıntısının konsantrasyonları, mg/kg (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı).	106
Çizelge 5.8: Halka sayısına göre sınıflara ayrılan PAH'ların yüzdelik dağılımları.	109

Çizelge B.1: 10-250 ppb ve 250-5000 ppb konsantrasyon aralıklarında kalibrasyon standartlarının lineer regresyonla elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları.	131
Çizelge B.2: Naftalen ve toplam C dönüşümünde baz alınan PAH'ların molekül ağırlıkları (MW, g/mol) ve $C_{\text{fraksiyon}}$ değerleri.	132
Çizelge B.3: PAH sınıflarının normal, naftalen ve toplam C eşdeğeri alan değerleri.	133
Çizelge B.4: Kromatogramların entegrasyon parametreleri.	133



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ülkeler bazında 2015 yılı linyit üretim yüzdelik dilimleri [28].	6
Şekil 2.2: 2016 yılı sonu itibarıyla kaynaklara göre kurulu güç (MW) ve brüt elektrik üretimi içinde kaynakların payı [27].	7
Şekil 2.3: Yerli kömürün kurulu güç ve brüt elektrik üretiminde yıl bazında dağılımı [27].	7
Şekil 2.4: Sıcaklık, basınç ve zamanla turbadan antrasite kömürleşme süreci [36].	8
Şekil 2.5: Türkiye linyit rezervlerinin kalorifik dağılımı [39].	9
Şekil 2.6: Süperkritik pulverize yakma prosesinin akım şeması [45].	12
Şekil 2.7: Dolaşımli akışkan yatakta yakma prosesi akım şeması [47].	13
Şekil 2.8: Yeraltı (in situ) kömür gazlaştırma prosesi [52].	15
Şekil 2.9: YKG enjeksiyon ve üretim kuyuları [55].	15
Şekil 2.10: Dikey ve yatayda çokyönlü olarak açılan kuyular [56].	16
Şekil 2.11: a) Geri yanmalı LVW, b) İleri yanmalı LVW metodları [49].	17
Şekil 2.12: CRIP metoduna ait görsel [57].	17
Şekil 2.13: Farklı kimyasal aşamalarda kömür damarında termal dalga yayılımı [58].	18
Şekil 2.14: Karbon yakalama ve depolama sistemi [61].	21
Şekil 2.15: Proses esnasında kirlenme (sol) ve proses sonrası suyun istilasası (sağ) [67].	24
Şekil 2.16: Termal etkili sürücü konveksiyon akımları ve doğal yeraltısuyu akışının yeniden yapılanması [67].	25
Şekil 2.17: YKG simülasyonuna ait akış diyagramı [75].	31
Şekil 2.18: Proses suyu toplama düzeneği [10].	33
Şekil 2.19: Gazlaştırma ve soğutma aşamalarında üretilen proses suyu debisi [10].	34
Şekil 2.20: a) Benzen, toluen ve BTEX konsantrasyonundaki değişim, b) Naftalen ve toplam PAH konsantrasyonundaki değişim [10].	34
Şekil 2.21: Taşkömürü ve linyit kondensatlarındaki a) belirli PAH bileşiklerinin konsantrasyonu, b) toplam kaynaşmış aromatik halka sayısı bakımından PAH dağılımı [71].	36
Şekil 3.1: a) CP-HS (üst panel) ve CP-TS (alt panel) fraksiyonlarının GC-MS profilleri, b) Ekstraktlara ait TG profilleri [24].	48
Şekil 4.1: a) Reaktöre yerleştirilen ana blok linyitler, b) Gazlaştırma kanalı.	50
Şekil 4.2: a) Yerleştirilen linyitlerin son hali, b) Kil parçalarının yerleştirilmiş hali.	51
Şekil 4.3: a) Deney sistemine ait proses akım şeması, b) YKG simülasyonuna ait görsel.	52
Şekil 4.4: a) Reaktörün önden görünümüyle sıcaklık ölçümü yapılan noktalar, b) Reaktörün arkadan görünümüyle sıcaklık ölçümü yapılan noktalar, c) Reaktör ve termoelemanlar [88].	52
Şekil 4.5: a) Deney sonlandırıldıktan sonra reaktör içerisindeki ilk görüntü, b) Reaktörün ön kısmından çıkarılmış sinterleşme ve aglomerasyona uğrayan linyit ve kil parçalarının birleşerek oluşturduğu çarlaşmış yapı, c) Oyuk	

oluşumunun girişten ve oyuk duvarlarında gazlaşmayı doğrulayan yapıdaki gazlaşmış linyit numunesinin görüntüsü, d) Kavitasyon, e) Kavitasyonun ileri bölgelerdeki durumu, f) Kavitasyon bölgesinden çıkarılan gazlaşmış linyit, g) 2. linyit bloğu, h) 2. linyit bloğu ve kanal. .54	
Şekil 4.6: 1. linyit bloğu Z eksenı sıcaklık profili (Sağ: Tr14, Tr15 – Sol: Tr38, Tr39).....	55
Şekil 4.7: Kanal üzeri (Tr8, Tr12, Tr16, Tr24, Tr28) ve reaktör çıkışı (T4) sıcaklık profilleri.....	55
Şekil 4.8: 1. linyit bloğu X eksenı sıcaklık profili (Tr2, Tr6, Tr10, Tr14).	56
Şekil 4.9: 2. Linyit bloğu sıcaklık profili (Tr19, Tr22, Tr23, Tr27).	56
Şekil 4.10: Reaktör (T4) ve soğutucu (T5) çıkışları ile flaredaki (T7) sıcaklık dağılımı.....	57
Şekil 4.11: Gazlaştırma ajanları (O ₂ , hava, su buharı) besleme ve oluşan yapay gaz debileri.....	57
Şekil 4.12: Yapay gaz hacimsel bileşim yüzdeleri ve alt ısı değeri.....	58
Şekil 4.13: MRU cihazıyla ölçülen yanıcı gaz kompozisyonu (CO ve H ₂) [88].	59
Şekil 4.14: a) Büyük blok oyuk üstü özerk bölgesinden alınan çarlar, b) İlk linyit bloğu giriş sağ taraftan alınan çarlar, c) Oyuk duvarları ilerisinden alınan çarlar, d) Bu çalışmada kullanılan oyuk bölgesinden alınan yüksek verimde gazlaşmış linyit, kül ve aglomere parça karışık çarlar, e) Bu çalışmada kullanılan linyit numuneleri, f) Havan, g) Halkalı öğütücü. ..	61
Şekil 4.15: Kısa analizın gerçekleştirildiği TGA cihazı.	63
Şekil 4.16: a) C, H, N, b) S (kükürt) tayini yapılan cihaz.....	64
Şekil 4.17: a) LECO AF-700 kül ergime analizi cihazı, b) Üçgen piramit kalıplar. .65	
Şekil 4.18: Piramit kalıpların ergime ve akma aşamalarına ait görsel [94].	65
Şekil 4.19: Isıl değeri analizi yapılan LECO AC-600 cihazına ait görsel.	66
Şekil 4.20: Soxhlet ekstraksiyon deney düzeneğine ait görseller.	69
Şekil 4.21: Rotary evaporatör.	70
Şekil 4.22: Balon jojelerde 10 ml'ye tamamlanan a) B numunesine ait ekstraktlar, b) A numunesine ait ekstraktlar. c) 0.22 µm PTFE şırınga filtre ve vialler, d) Vial saklama kabı.	71
Şekil 4.23: GC/MS cihazı ve otosamplara (ALS) ait görsel.....	74
Şekil 4.24: 1250 ppb'lik standarda ait scan modda elde edilen TIC.	76
Şekil 4.25: 1250 ppb'lik kalibrasyon standardına ait TIC.	78
Şekil 4.26: a) Vakum etüvü, b) Çözücüsü uçurulan artıklar.....	82
Şekil 4.27: a) Hazırlanan transparan KBr pelletine ait görsel, b) FT-IR Spektrometre cihazı, c) Pelet pres makinası.	82
Şekil 5.1: Yukarıdan aşağı TM1:6B1, TM1:6B2, TM1:6B3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.	85
Şekil 5.2: Yukarıdan aşağı DCMB1, DCMB2, DCMB3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.	86
Şekil 5.3: Yukarıdan aşağı TM10:1B1, TM10:1B2, TM10:1B3 ekstraktlarına ait TIC'ler.....	87
Şekil 5.4: Yukarıdan aşağı TM1:6A1, TM1:6A2, TM1:6A3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.	89
Şekil 5.5: Yukarıdan aşağı DCMA1, DCMA2, DCMA3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.	90
Şekil 5.6: Yukarıdan aşağı TM10:1A1, TM10:1A2, TM10:1A3 ekstraktlarına ait TIC'ler.	91

Şekil 5.7: Çözücü sistemlerinin çardan ekstrakte ettiği toplam PAH konsantrasyonları.	93
Şekil 5.8: Ekstraktör sıcaklığına bağlı ekstrakte edilen toplam PAH konsantrasyonu.	94
Şekil 5.9: Halka sayısına göre toplam konsantrasyon dağılımları.	95
Şekil 5.10: PAH'ların müstakil olarak konsantrasyon dağılımları.	97
Şekil 5.11: Çözücü sistemleriyle linyitten ekstrakte edilen toplam PAH konsantrasyonu.	98
Şekil 5.12: Çözücü sistemlerinin halka sayısı bazında ekstrakte ettikleri PAH konsantrasyonlarına ait dağılımlar.	100
Şekil 5.13: PAH'ların müstakil konsantrasyon dağılımları.	101
Şekil 5.14: Linyit numunesi ile TM1:6A, DCMA ve TM10:1A deneylerinin ekstraksiyon kalıntılarına ait FT-IR spektrumları.	102
Şekil 5.15: Çar numunesi ile TM1:6B, DCMB ve TM10:1B deneylerinin ekstraksiyon kalıntılarına ait FT-IR spektrumları.	103
Şekil 5.16: TM10:1A ve TM10:1B ekstraktlarına ait FT-IR spektrumları.	104
Şekil 5.17: Çar kalıntısı (üstte) ve linyite (altta) ait total iyon kromatogramları. ...	105
Şekil 5.18: Çar ve linyitin müstakil PAH dağılımları.	107
Şekil 5.19: Çar (sol) ve linyitin (sağ) halka sayısına göre PAH konsantrasyon dağılımları.	107
Şekil 5.20: Çarda (üst) ve linyitte (alt) TM10:1 ekstraktlarına ait TIC'ler.	110
Şekil 5.21: Çar ve linyitteki PAH sınıflarının naftalen (üst) ve toplam C (alt) yüzdelik dağılım grafikleri.	111
Şekil 5.22: PAH sınıflarının miktarsal bazda hesaplanan % çar/linyit dağılımları.	112
Şekil A.1: PAH Kalibrasyon Karışımı (SUPELCO) - TraceCERT®, sertifikalı referans materyal, CRM47940 analiz sertifikası.	126
Şekil A.2: DB-EUPAH kolonunun PAH izomerlerini ayırma performansı ve PAH'lara ait kromatogram.	127
Şekil B.1: 10 – 250 ppb konsantrasyon aralığında 16 PAH bileşiğine ait kalibrasyon eğri grafikleri.	128
Şekil B.2: 250 - 5000 ppb konsantrasyon aralığında 16 PAH bileşiğine ait kalibrasyon eğri grafikleri.	130
Şekil B.3: Scan modda yapılan entegrasyonların kromatogramlarda gösterimi (üst:TM10:1B1, alt: TM10:1A1).	132



MALKARA LİNYİTİNİN VE YERALTI GAZLAŞTIRMA KATI KALINTILARININ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON (PAH) İÇERİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Kömür en uzun ömürlü fosil yakıt olarak enerji üretiminde vazgeçilmez bir yere sahiptir. Türkiye, linyit bakımından 16 milyar tonluk rezerve sahiptir ve bu rezervler etkin değerlendirilemediğinden ötürü elektrik enerjisi ihtiyacının yarısını kömür ve doğalgaz ithalatı yaparak sağlamaktadır. Burada yerli kaynakların etkin değerlendirilememesi enerji ithalatıyla sonuçlanmaktadır. Ne var ki Türkiye linyit rezervleri yüksek kül ve nem içeriklerinden ötürü ısı değeri, büyük çoğunluğu 1000-2000 kcal/kg olan rezervlerdir ve bazı durumlarda klasik madencilik faaliyetleriyle çıkartılıp işlenmesi ekonomik açıdan uygun olmamaktadır. Ayrıca yüksek kükürt içerikleri ve diğer kaynaklara göre çok daha yüksek CO₂ emisyonu sebebiyle çevre ve hava kirliliğine sebep olmaktadır.

Temiz kömür teknolojileri dış enerji bağımlılığını minimize edilmesi adına Türkiye linyitlerinin atılıktan kurtarılmasına, işlenmesinin ekonomik olarak fizibil hale getirilmesine ve çevre kirliliğinin minimize edilmesine olanak sağlamaktadır. Pulverize kömür yakma, dolaşımli akışkan yatakta yakma ve kömür gazlaştırma teknolojileri verimli ve temiz enerji eldesinde öne çıkmaktadır. Kömür gazlaştırma teknolojisiyle üretilen sentez gazıyla en verimli şekilde entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) santrallerinde elektrik üretimi yapılabildiği gibi metanol, amonyak, hidrojen gibi bir çok kimyasalın ve Fischer-Tropsch yöntemiyle sıvı yakıtların üretimi yapılabilmektedir.

Gazlaştırma teknolojisi özelinde yeraltı kömür gazlaştırma (YKG) teknolojisi kömür madenciliği, taşınması, işlenmesi ve gazlaştırılması işlemlerinin kombinasyonu olan bir diğer temiz kömür teknolojisidir. Özellikle düşük kalitedeki ve marjinal derinlikteki rezervlerin yerinde değerlendirilmesini sağlamaktadır. Kömür damarına açılan enjeksiyon kuyusundan gazlaştırma ajanları enjekte edilir ve kömür tutuşturulur. Enjeksiyon kuyusuyla kömür damarı üzerinden birbirine bağlanan üretim kuyusundan sentez gazı (H₂, CO) toplanarak elektrik ve/veya kimyasal üretimi amacıyla değerlendirilmiş olur. 3 kimyasal proses üzerinden (kurutma, piroliz ve karbonlaşmış çarın yanma ve gazlaştırılması) eksik oksijen ortamında bir dizi homojen ve heterojen reaksiyonlarla CO ve H₂ gazlarının üretilmesi amaçlanmaktadır. Teknolojinin öne çıkan yönleri kömürün çevre dostu bir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlaması, üretilen külün büyük çoğunluğunun yeraltında kalması, yeraltında insan gücü olmadığından sağlık ve güvenlik yönüyle avantajlı olması, gazlaştırıcı reaktöre ihtiyaç duyulmaması, yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması, kömür madenciliği, taşıma, depolama gibi işlemlerin baypas edilmesi, düşük kalitedeki ve değerlendirilmesi fizibil olmayan kömür rezervlerine uygulanabilirliği olarak sıralanabilir.

Ne var ki temiz kömür teknolojisi olarak tanımlansa da YKG prosesi de çevresel yönüyle ele alınması gerekir. Prosesle alakalı çevresel açıdan en çok öne çıkan

mevzular karbon dioksit emisyonu, yüzeyde çökme ve proses sonucu oluşan ve yeraltında terkedilen proses suyu, kül, tar (katran) ve çar kalıntıları gibi yan ürünler dolayısıyla yeraltısuyunun kirlenme riski olmaktadır. Yeraltı ve yüzey sularının kirlenme riski en önemli çevresel risk olarak görülmektedir. Literatürde bu konuyla alakalı birçok çalışma yapılmıştır. Oyuk bölgesinde terkedilen kül, oluşan proses suyu, tar ve çar kalıntıları inorganik ve organik kirletici içerikleriyle ele alınmıştır. Oluşan bu yan ürünler gazlaştırma prosesi sonlandırıldıktan sonra yeraltısularının oyuk bölgesini işgal etmesiyle kirlilik kaynağı olmaktadır. Yapılan çalışmalarda proses suyu, kül ve tar hem organik hem inorganik kirletme yönleriyle ele alınmaktadır. Çar kalıntılarıyla alakalı yapılan çalışmaların hemen hepsi inorganik kısımla ilgilenmiştir ve organik kısımla alakalı çalışmalar yok denecek seviyededir.

Bu çalışmada Malkara Pirinççeşme bölgesine ait linyitin bloğunun ve ex-situ yeraltı kömür gazlaştırma simülasyonu sonucu oluşan çar kalıntılarının çok halkalı aromatik hidrokarbonlarca (PAH) içerikleri araştırılmıştır. Bu doğrultuda çar ve linyit numunelerinin içeriklerindeki EPA'nın öncelik verdiği ve 7'si insanlar için kanserojen olan 16 PAH bileşiği EPA 8270D metodu ve literatürdeki çalışmalar temel alınarak GC/MS ile kalitatif ve kantitatif olarak analiz edilmiştir. EPA 16 PAH bileşiklerinin ötesinde; DIN CEN/TS 15439 Teknik Şartnamesi (Katran Protokolü) kapsamında, çar ve linyit numunelerinin içerdikleri PAH sınıfları, yarı kantitatif olarak, naftalen ve toplam C eşdeğerleri cinsinden incelenmiştir.

EPA 3540C metodu ve literatürdeki çalışmalar temelinde numune hazırlık işlemleri Soxhlet ekstraksiyon deneyleriyle yapılmıştır. 8 saatlik ekstraksiyon deneyleri EPA'nın çar numuneleri için önerdiği diklorometan (DCM) ve toluen/metanol (10:1, (v/v) (TM10:1) ile literatürde önerilen toluen/metanol (1:6, v/v) (TM(1:6) çözücü sistemleriyle yapılmıştır. Soxhlet ekstraksiyon deneylerinden elde edilen ekstraktlar GC/MS ile analiz edilmiştir. Bunun yanında, orijinal numunelerin, ekstraktların ve ekstraksiyon kalıntılarının barındırdıkları fonksiyonel gruplar FT-IR spektroskopisiyle incelenmiştir.

GC/MS cihazında SIM moduyla yapılan analizlerde çar kalıntılarının 2-6 halkalı ve toplamda 2.758 mg/kg 12 EPA PAH bileşiğini içerdiği tespit edilmiştir. 2 halkalı naftalen 1.186 mg/kg ile çardaki EPA PAH'larının yarısını teşkil etmektedir. Çözücü sistemlerinin ekstraksiyon performansları değerlendirilerek çar kalıntılarında en iyi sonuç TM10:1 ile alınmış olup DCM'nin çarlar için tercih edilmemesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Çar kalıntıları için seçilecek çözücü sisteminde toluen gibi PAH'larla benzer yapıdaki ve güçlü yer değiştirme kapasitesi olan çözücü fraksiyon olarak ağırlıklı miktarda, metanol gibi sisteme nüfuz kabiliyeti kazandıran çözücü fraksiyonunun az miktarda olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca çar kalıntıları için polarlığı az çözücü sisteminin tercih edilmesinin uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Linyitin içeriğindeki toplam EPA PAH miktarının (7.159 mg/kg) çardan oldukça fazla seviyede olduğu ve bütün EPA PAH bileşiklerini içerdiği tespit edilmiştir. 4 halkalı piren bileşiği 6.043 mg/kg ile toplamın %84'ünü teşkil etmiştir. Linyit için de en verimli sonuç, çar kalıntılarında da en iyi sonucu veren TM10:1 sistemiyle elde edilmiştir. Toluenin az miktarda bulunduğu TM1:6 sisteminin ise %40'lık geri kazanım değeriyle en kötü sonucu verdiği görülmüştür. Malkara linyitinden PAH ekstraksiyonu için kullanılacak toluen/metanol ikili sistemlerinin büyük bir fraksiyonunu, aromatik yapıli toluenin teşkil etmesi gerektiği ve linyitte etkin şişme yakalayabilen oldukça polar metanol fraksiyonunun az miktarda olmasının yeterli

olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Polarlığıyla linyitte etkin şişme yakalayan ve EPA'nın önerdiği bir diğer çözücü olan diklorometanın 6.299 mg/kg konsantrasyonluk performansı, literatürdeki çalışmalarla da örtüşmüş ve diklorometanın Malkara linyiti için alternatif bir çözücü olabileceğini göstermiştir.

Orijinal numunelerin ve ekstraksiyon kalıntılarının FT-IR sonuçlarından, çözücü performans değerlendirmesi açısından, çar ve linyitte çözücü polarlığının değişmesiyle bazı piklerdeki keskinleşme dışında, yorum getirilecek bilgi üretilmemiştir. TM10:1A ve TM10:1B ekstraktlarının spektrumları, çözücülere alifatik, aromatik ve ar-alifatik yapıların geçtiğini göstermiştir.

Linyit numunelerinin %92.1 oranında HMW EPA PAH'larından oluştuğu gözlenirken, çar kalıntılarının %81 oranında LMW EPA PAH'larından oluştuğu gözlenmiştir ve YKG prosesi sonucunda linyitteki EPA PAH içeriğinin 1/3'ine düştüğü sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumun, YKG prosesinin kurutma, piroliz ve karbonlaşmış çarın gazlaştırılması aşamalarında, LMW ve HMW PAH'ların volatilize olarak katran ve proses suyu oluşturmalarından kaynaklandığı ve/veya sıcaklığın etkisiyle parçalanarak LMW PAH bileşiklerini oluşturmalarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu durumu Malkara linyitinin düşük sabit karbon ve yüksek uçucu bileşen içeriği de destekler mahiyette olmuştur. Bunun yanında, FT-IR spektrumunda, 1615 cm⁻¹'deki aromatik yapıya ait bandın çarda, linyitteki göre çok zayıflaması, YKG prosesinden dolayı linyitte gerçekleşen bu azalmayı doğrulamıştır.

Orijinal linyit ve char numunelerinin FT-IR spektrumlarının OH gerilim bantlarındaki farklılığın, linyitin barındırdığı nemden kaynaklanıyor olabileceği; dolayısıyla bu durumun, çarın hidrofobik yapıda olabileceğine işaret ettiği düşünülmüştür. Ekstrakt spektrumlarındaki alifatik C-H gerilim bantları, aromatik C=C gerilim bantları, süstitüye aromatiklerin düzlem dışı hidrojenlerine ait bantlar ve çar özelinde aromatik C=C bükülme bantları ve aromatik düzlem dışı C-H bükülme bantları, linyitin ve çarın alifatik, aromatik ve ar-alifatik yapıları barındırdıklarını göstermiştir. Linyitteki 1000-1260 cm⁻¹'deki bantlar linyitte heteroazot içeren halkalı yapıların varlığını göstermiştir.

Katran Protokolüne göre yapılan hesaplamalarda naftalen ve toplam C eşdeğeri PAH ve PAH türevleri dağılımlarının birbirine yakın olduğu, çarın içeriğinin, %56'sı 3 halkalılar olacak şekilde %77'sini LMW PAH'ların ve türevlerinin teşkil ettiği, linyitin içeriğinin %35'ini 6 halkalılarının teşkil ettiği ve %76 oranında HMW PAH ve türevlerini içerdiği görülmüş ve linyitin gravimetrik katran kategorisine giren 7 ve üzeri halkalıları barındırabileceği düşünülmüştür. İçeriklerin miktarsal karşılaştırılması sonucu çarda, linyitin naftalen eşdeğeri olarak %3'ü kadar, toplam C olarak %2'si kadar PAH ve PAH türevleri bulunduğu görülmüştür. Çözücü ekstraktlarının FT-IR spektrumlarının pik keskinleşmelerindeki farklılık, bu durumu doğrulamaktadır. PAH miktarlarındaki bu dramatik düşüş, YKG simülasyonunda kurutma ve piroliz safhalarının yanında, özellikle, 15 saat boyunca 1000 °C'yi aşan sıcaklıklarda gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve LMW ve HMW PAH'ların linyitten ayrılarak ve/veya LMW PAH'lara parçalanarak proses suyu ve katrana geçtiklerini doğrulamıştır.



INVESTIGATIONS ON PAHs IN MALKARA LIGNITE AND ITS EX-SITU GASIFICATION CHAR RESIDUES

SUMMARY

Coal is the longest-lasting fossil fuel and has an indispensable place in energy production. Turkey has 16 billion tons of lignite reserves. However, since these reserves cannot be effectively processed and extracted, half of the electricity need of the country is supplied by the import of coal and natural gas. Here, the inability to effectively process and extract energy resources results in energy imports. However, due to their high ash and moisture content, the calorific value of the vast majority of Turkish lignite reserves are around 1000-2000 kcal / kg. Therefore, in some instances these resources are not economically feasible to be extracted and processed by conventional mining activities. It also causes environmental and air pollution due to its high sulfur content and much higher CO₂ emissions than other sources.

Clean coal technologies are important for minimizing external energy dependence. In this sense, these technologies allow for the economical feasibility of the processing of Turkish lignites and the minimization of environmental pollution. Pulverized coal combustion, circulating fluidized bed combustion and coal gasification technologies stand out in terms of efficient and clean energy obtainment. With the syngas produced by coal gasification technology, it is possible to produce electricity in Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) plants in the most efficient way, as well as to produce many chemicals such as methanol, ammonia, hydrogen and liquid fuels with Fischer-Tropsch method.

Underground Coal Gasification (UCG) technology specific to the gasification technology is another clean coal technology that is a combination of coal mining, transport, processing and gasification processes. It provides in-situ assessment of reserves that are especially low rank and at marginal depths. Gasification agents are injected from the injection well which is opened into the coal seam, and the coal is ignited. The syngas (H₂, CO) is collected from the production well which is connected to the injection well via the coal seam, and utilized for electricity and/or chemicals production. Through 3 chemical processes (drying, pyrolysis and combustion and gasification of carbonized char) it is intended to produce CO and H₂ gases in oxygen deficient environment with a number of homogeneous and heterogeneous reactions. The prominent aspects of the technology are that it enables the coal to be utilized in an environmentally friendly manner; the great majority of the ash produced remains underground; it is advantageous in terms of health and safety since it is not underground human power; it eliminates the need for gasification reactors; low investment and operating costs; bypassing of operations such as coal mining, transportation, and storage; and applicability to reserves that are low rank and not feasible to utilize.

However, even if it is defined as clean coal technology, the UCG process also needs to be considered in the environmental aspect. The most prominent environmental

aspects of the process are carbon dioxide emissions, and the risk of contamination of groundwater due to byproducts such as ash, tar and char residues, and process water which is formed as a result of surface subsidence or the process and left underground. The risk of pollution of underground and surface waters is seen as the most important environmental risk. Many relevant studies have been done in the literature. The ash left in the cavity area, the process water, the tar and char residues are discussed as inorganic and organic contaminants. These byproducts become source of pollution by the fact that after the gasification process is concluded, the groundwater occupies the cavity region. In the works carried out, process water, ash and tar are discussed as both organic and inorganic contaminants. Almost all of the studies related to char residues are interested in the inorganic part, and there are minute amount of studies related to the organic part.

In this study, the contents of Malkara lignite and its char residues in count of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) resulting from simulations of ex-situ underground coal gasification of the lignite block of Malkara Piriñçesme region were investigated. In this respect, 16 PAH compounds, which are prioritized by EPA in the contents of chars and coal samples and the seven of which are carcinogenic to humans, have been qualitatively and quantitatively analyzed by GC/MS with in the scope of EPA 8270D method and literature research. Beyond the EPA 16 PAH compounds; within the scope of the DIN CEN/TS 15439 Technical Specification (Tar Protocol), PAH classes contained in char and coal samples were semi-quantitatively examined in terms of naphthalene and total C equivalents.

Based on the EPA 3540C method and and literature research, sample preparation procedures were carried out using Soxhlet extraction experiments. The 8 hour extraction experiments were carried out using dichloromethane (DCM) and toluene/methanol (10:1, (v/v) (TM10:1) that EPA recommended, and toluene/methanol (1:6, v/v) (TM1:6) solvent systems suggested in the literature. Extracts obtained from Soxhlet extraction experiments were analyzed by GC/MS. In addition, functional groups of original samples, extracts and extraction residues were examined by FT-IR spectroscopy.

Analysis by GC/MS in selective ion monitoring (SIM) mode revealed that the char residues contained 2-6 rings and a total of 2.758 mg/kg of 12 EPA PAH compounds. 2-ring naphthalene constitutes half of EPA PAHs in char, by the 1.186 mg/kg concentration value. By evaluating the extraction performance of the solvent systems, the best result in char samples was obtained with TM10:1, and it is concluded that DCM should not be preferred for char residues.

It has been found that while the solvent system to be selected for the char residues should be in larger fractions with a similar structure to PAHs such as toluene and with a strong displacement capacity, the solvent should be in smaller fractions, giving the system a penetration ability such as methanol. Furthermore, for the char residues, it has been concluded that the choice of less polar solvent systems would be more appropriate.

It is found that the total amount of EPA PAH (7.159 mg/kg) in the coal is quite higher than the char and contains all the EPA PAH compounds. The 4-ring pyrene compound constituted 84% of the total by 6.043 mg/kg. The most efficient result for coal is also obtained with the TM10:1 system, which gives the best result in char residues. It was seen that the TM1:6 system, with a small amount of toluene, gave the worst result with 40% recovery rate. It has been concluded that for PAH extraction from coal, aromatic

structured toluene should constitute a larger fraction of the toluene / methanol binary systems and that a small amount of polar methanol fraction, which is capable of achieving effective swelling in the coal, is sufficient. Dichloromethane, which is another solvent recommended by EPA, has the extraction performance with 6.299 mg/kg concentration value and captures effective swelling in coal structure with its polarity. With similar results in the literature, this result shows that dichloromethane can be an alternative solvent for Malkara lignite.

From the FT-IR results of the original samples and extraction residues, no interpretive information has been acquired in terms of solvent performance evaluation, except for some sharpening of the peaks by changing the solvent polarity in char and coal. The spectra of TM10: 1A and TM10: 1B extracts showed that aliphatic, aromatic and ar-aliphatic structures were diffused to the solvents.

Coal samples were found to be composed of 92.1% of HMW EPA PAHs, whereas char residues were found to be composed of 81% of LMW EPA PAHs, and it is concluded that as a result of the UCG process, the EPA PAH content of coal decreased by 2/3. This is thought to be originates from the fact that during the stages of UCG process such as drying, pyrolysis and carbonized char gasification, LMW and HMW PAH's that are volatilized from coal generate tar and process water; and/or thermal cracking of HMW PAH's lead to the formation of LMW PAH compounds. This situation is also supported by the low fixed carbon and high volatile component content of the Malkara lignite. Furthermore, in the FT-IR spectrum, the attenuation of the band in the char with respect to the coal at 1615 cm^{-1} , confirms the decrease of PAH content of coal due to the UCG process.

It is thought that the difference in the OH stretching bands of the FT-IR spectra of the original coal and char samples may be due to moisture contained in the coal; therefore, this indicates that char may have hydrophobic structure. In the spectra of char and coal extracts; presence of aliphatic C-H stretching bands, aromatic C = C stretching bands, out of plane hydrogens of substituent aromatics; especially, aromatic C = C bending bands and aromatic out-of-plane C-H bending bands of the char are indicative of aliphatic, aromatic and ar-aliphatic structures in the coal and char samples. The bands at $1000\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ in the coal showed the presence of heteroatom (N)-containing ring structures in the coal.

In the calculations made according to the tar protocol; naphthalene and total C equivalent PAH and PAH derivative distributions were found to be close to each other. LMW PAHs and its derivatives were found to constitute 77% of the char, with 56% being 3 rings. In addition, it was found that 35% of the content of the coal was composed of 6 rings and the coal contained HMW PAHs and its derivatives with 76%. It has also concluded that coal may contain PAHs and its derivatives with 7 and larger than 7 rings, called gravimetric tar. Quantitative comparison of the contents revealed that char contains PAH compounds and its derivatives up to 3% as the naphthalene equivalent and up to 2% as the total C equivalent of the coal. This finding is confirmed by the difference in peak intensities of the FT-IR spectra of solvent extracts. This dramatic decline in PAH quantities confirms that gasification reactions take place at temperatures in excess of $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 hours as well as drying and pyrolysis phases in the UCG simulation and that the LMW and HMW PAHs are separated from the coal and / or broken down into LMW PAHs and its derivatives to form process water and tar.



1. GİRİŞ

Son yıllarda, özellikle jeolojik veya ekonomik nedenlerden dolayı çıkarılıp işlenemeyen ve yeraltında terkedilen kömür rezervlerinin, alternatif olarak işlenmesiyle enerji üretimi sağlayan yeraltı kömür gazlaştırma teknolojisinin dünya çapında önemi oldukça artmıştır. Birçok deneysel ve teorik çalışma göstermiştir ki, belirli koşullar altında YKG prosesi teknik olarak uygulanabilir (fizibil), gerekli tedbirler alındığında çevre dostu ve ekonomik olarak ilgi çekicidir [1].

Her proseste olduğu gibi, kömürün yeraltıgazlaştırılması prosesi de çevre boyutuyla ele alınması gerekmektedir. Proses sonucu yan ürün olarak oluşan proses suyu, katran (tar), katı kömür kalıntısı (çar) ve külün organik kirletici içeriği yönüyle ele alınması gerekmektedir. Oluşan bu yan ürünler potansiyel olarak yeraltı ve yüzey sularını kirletme riski olan ve çevreyi ve insan sağlığını tehdit eden organik yapıda polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) barındırmaktadır. Potansiyel tehditleri göz önüne alınarak, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA) tarafından 16 PAH bileşiği öncelik verilen bileşikler listesine alınmıştır. Bunlar naftalen (NaP), asenaftilen(AcPy), asenaften (AcP), floren (Flu), fenantren (Phe), antrasen (Ant), floranten (Fla), piren (Pyr), benzo[a]antrasen (BaA), krisen (Chr), benzo[b]floranten (BbF), benzo[k]floranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-c,d]piren (Ind), dibenzo[a,h]antrasen (DBA) ve benzo[ghi]perilen (BghiP) bileşikleridir [1-13]. Ayrıca bu bileşiklerden 7'si (benzo[a]antrasen, krisen, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-c,d]piren, dibenzo[a,h]antrasen) insanlar için muhtemel kanserojen olarak EPA tarafından kategorize edilmiştir [4,14].

PAH bileşiklerin potansiyel tehditlerinden dolayı literatürde PAH incelemeleri hakkında sürekli araştırmalar yapılmaktadır. Bundan böyle de bu araştırmaların artan bir ivmeyle devam edeceği aşîkardır. YKG prosesi sonrasında oluşan yan ürünlerdeki PAH bileşiklerinin uygun numune hazırlık işlemleri ve analitik yöntemlerle karakterize edilmeleriyle alakalı literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Çalışmalar, yan ürünlerin hem inorganik hem de organik yönleri ele alınarak daha çok yeraltı ve yüzey sularının kirliliği açısından ele alınmaktadır. Ne var ki çar kalıntılarının PAH

bileşiklerce incelenmesiyle alakalı yapılan çalışma sayısı yok denecek seviyededir ve literatürde boşluk olduğu görülmektedir [1-14]. Bu nedenle bu çalışmada çar kalıntılarının PAH içerikleri araştırılarak çalışmanın literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

Çalışmada, literatürde kömür, tar ve YKG prosesinden farklı proseslerde oluşan çar kalıntılarının karakterizasyon çalışmalarından hareketle uygun numune hazırlama işlemleri ve analitik yöntemler belirlenmiştir. Literatürün vurguladığı üzere, numune hazırlık işlemi olarak çözücü ekstraksiyonu PAH geri kazanımı açısından yaygın kullanıma sahiptir. Soxhlet ekstraksiyonu ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri yaygın kullanılan konvensiyonel yöntemlerdir. Bunun yanında, süperkritik akışkan ve hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonları daha spesifik durumlarda tercih edilmektedir. Soxhlet ekstraksiyonu yüksek verim sağlayan, oldukça basit ve ucuz bir yöntem olarak göze çarpmaktadır [2,11,15-21].

Çar kalıntılarındaki PAH'ların ekstraksiyonunda uygun çözücünün belirlenmesi önemli bir etkidir. Ekstraksiyon işlemi için literatürde birçok organik çözücü veya belirli oranlarda organik çözücü karışımları kullanılmaktadır. Tar ve çarın kaynağına bağlı olarak çözücülerin PAH bileşikleri çözme kabiliyeti oldukça değişken performanslar göstermektedir. Bununla birlikte, EPA'nın da tavsiye ettiği üzere toluen/metanol ve diklorometan gibi çözücü sistemleri verimlilik açısından ön plana çıkmakta ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çar kalıntılarının PAH'larca karakterize edilmeleri için termal ve yapısal (kalitatif ve kantitatif) özelliklerinin de irdelenmesi gerekmektedir. Termal ve yapısal karakterizasyonda GC/MS, FT-IR ve TGA gibi analitik yöntemler göze çarpmaktadır [11,15-16,22-26].

Bu çalışmada, Malkara linyitinin ex-situ reaktörde yeraltı kömür gazlaştırma simülasyonu sonucu oluşan çar kalıntılarının organik içerikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, EPA 8270D ve EPA 3540C metodları ve literatürdeki çalışmalar doğrultusunda, çar numuneleri 3 farklı organik çözücü sistemiyle Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak GC/MS ile içeriklerindeki EPA 16 PAH konsantrasyonları belirlenmiştir. YKG prosesinin çar kalıntılarındaki PAH konsantrasyonlarının değerlendirilmesine derinlik katması amacıyla proseste kullanılan linyit de aynı çözücülerle ekstrakte edilerek PAH içeriği belirlenmiştir. Çözücü sistemleriyle ne tür ve ne miktarda yapılar ekstrakte edildiğiyle alakalı kıyaslamalara gidilerek ekstraksiyon işlemi için en iyi çözücü sistemi önerilmiştir. En

iyi çözücü sisteminin ekstrakte ettiği toplam PAH miktarı baz alınarak yapılan hesaplamalarla numunelerdeki PAH geri kazanım yüzdeleri belirlenmiştir. Çözücü sistemlerinin aromatik-alifatik olması, kaynama noktası, polarlığı, Hildebrand çözünürlük parametreleri, şişme sağlama gibi özellikleri ile ekstraksiyon koşullarının çözücü sistemlerinin çar ve linyitten PAH ekstrakte etme performanslarına etkileri değerlendirilmiştir. Çarın kalitatif ve kantitatif PAH içeriği linyitle mukayese edilerek gazlaştırma prosesinin PAH oluşumu açısından durum değerlendirmesi yapılmıştır. Ayrıca FT-IR spektroskopisiyle çar, linyit ve ekstraksiyon kalıntılarının spektroskopik izlerinden hareketle aromatiklik, alifatiklik ve çok halkalılık gibi özellikler incelenmiş ve ekstraksiyon çözücülerine ne seviyede ve ne tür yapılar geçtiği hakkında değerlendirmeler yapılmıştır. Bunun yanında, çalışmaya derinlik katması amacıyla, çar kalıntıları ve linyitin Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) tarafından hazırlanan ve literatürde Katran Protokolü olarak tanımlanan DIN CEN/TS 15439 Teknik Şartnamesi kapsamında, içeriklerindeki PAH ve PAH türevleri yarı kantitatif olarak karakterize edilmiştir.



2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

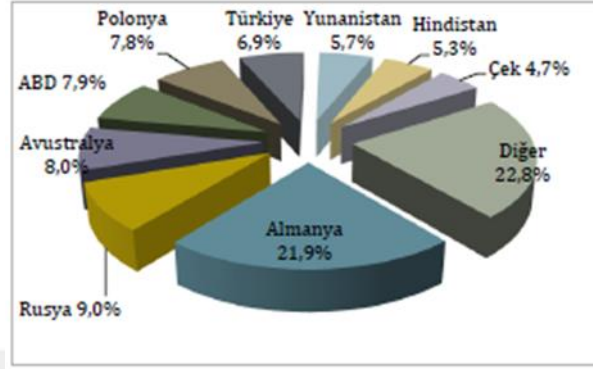
2.1 Kömür

2.1.1 Dünya ve Türkiye’de kömürün enerji üretimindeki yeri

Kömür gelecekte, fosil yakıtlar içerisinde en uzun ömürlü yakıt olmanın yanında, elektrik üretimi amacıyla kullanılan yakıtlar arasında en yaygın olanıdır. Kömürün bu niteliğinin öngörülebilir bir gelecekte de değişmeyeceği tahmin edilmektedir. Bundan dolayı büyük devletler kömürün işlenmesi doğrultusunda ciddi anlamda yatırımlar yapmaktadır. ABD ve Çin gibi süper devletlerin yanında, Güney Afrika Cumhuriyeti, Polonya, Kazakistan gibi devletler kömür rezervlerini oldukça etkin kullanmaktadırlar. Ürettikleri elektrik enerjisinin büyük çoğunluğunu kömürden sağlayarak dışa bağımlılıklarını minimize etmektedirler. Dünya genelinde 2015 yılı istatistiklerine göre 7708 Mt kömür üretimi gerçekleştirilmiştir ve sıralamaya tabi tutulduğunda ilk 3’te sırasıyla Çin (3527 Mt), ABD (813 Mt) ve Hindistan (691 Mt) bulunmaktadır. Bununla birlikte, Türkiye 53,4 Mt ile 13. sırada yer almaktadır [4,9-10,27-30].

Türkiye’nin toplam kömür rezervi 16 milyar tonu linyit, 1.5 milyar tonu taşkömürü olmak üzere toplamda 17.5 milyar tondur. 2016 yılı sonu itibarıyla kurumlara ait linyit ve taşkömürü rezervleri sırasıyla Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’de verilmiştir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)’nın yayınlamış olduğu 2015 yılı verilerine göre dünya genelinde 807 Mt linyit üretilmiştir ve Türkiye 50.5 Mt (%6.9 pasta payı) ile 6. sırada yer almaktadır (Şekil 2.1). Linyit en düşük kalitede kömür olduğundan, yüksek oranda taşkömürü rezervi bulunan ülkeler linyit üretimini tercih etmemektedir. Almanya, Rusya, Avustralya, ABD gibi ülkeler yüksek kalitede kömür rezervlerine sahip olmalarına rağmen linyit üretiminde Türkiye’nin önüne geçmişlerdir. Ülkemizin 2016 yılı taşkömürü üretimi 1.32 Mt ile oldukça düşük seviyede kaldığından enerji ihtiyacını karşılamak için 35 Mt taşkömürü ithalatı gerçekleşmiştir ve kömür ithalatında Türkiye, dünyada 8. sırada yer almaktadır. Buna ilaveten, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’nın 2015 yılı kömür tüketimi için öngörmüş olduğu projeksiyonlar taşkömürü tüketimi için 45,4 Mt ve linyit tüketimi için 151,6 Mt’dur.

T.C. ETKB’ce hazırlanan projeksiyonlar, taşkömürü ve linyit tüketiminin artan bir trend izleyeceğini söylese de uygulamada projeksiyon yakalanamadığı gibi özellikle linyit tüketiminde düşüş gözlenmektedir. Taşkömürü tüketimi öngörüsü %91 oranında gerçekleşmişken, linyit tüketimi %33 oranıyla oldukça geride kalmıştır [27-29].



Şekil 2.1: Ülkeler bazında 2015 yılı linyit üretim yüzdelik dilimleri [28].

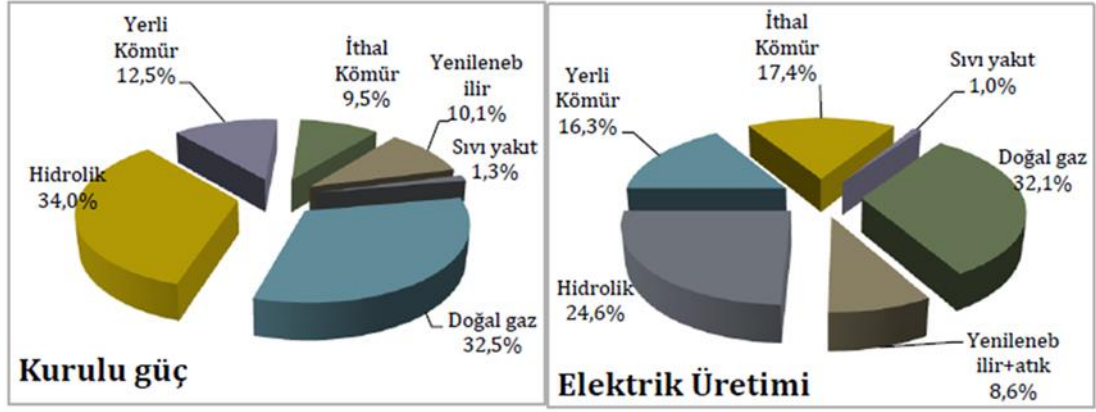
Çizelge 2.1: 2016 yılı sonu itibarıyla kurumlara ait linyit rezervleri (bin ton) [27].

Kurum	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
EÜAŞ	8.360.141	139.335	2.963	8.502.439
TKİ	3.414.885	200.646	8.139	3.623.670
MTA	358.400	-	-	3.623.670
Özel Sektör	Veri yok	Veri yok	Veri yok	Veri yok
TOPLAM	-	-	-	16.000.000

Çizelge 2.2: Koklaşma özellikleri bazında TTK taşkömürü rezervleri (ton) [27].

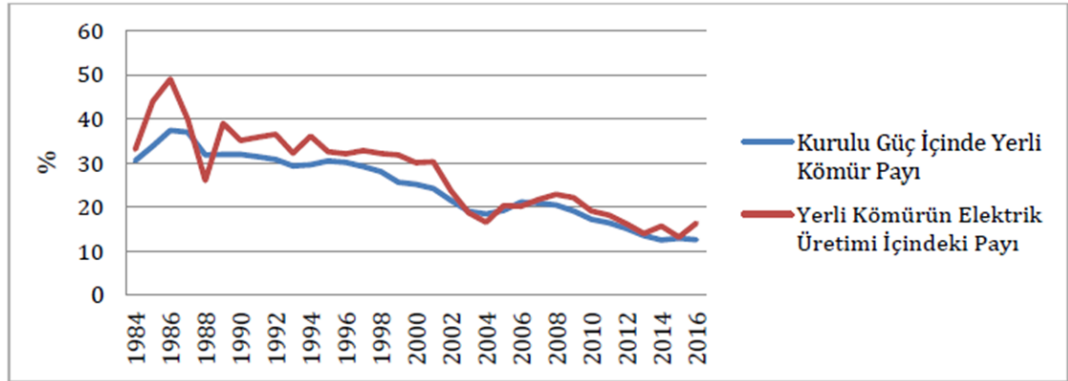
Koklaşma	Hazır	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Koklaşmaz	384.000	400.286.853	154.855.599	66.570.778	621.713.230
Yarı Koklaşabilir	1.739.250	6.524.821	15.859.636	7.883.164	32.006.871
Koklaşabilir	6.175.055	328.143.825	294.043.000	241.029.000	867.390.880
TOPLAM TTK	8.298.305	734.955.499	464.758.235	313.482.942	1.521.494.981

Ülkemizin 2016 yılı sonu itibarıyla elektrik enerjisi üretimini mercek altına aldığımızda, toplamda 16 milyar ton linyit ve 1.52 milyar ton taşkömürü rezervimiz bulunmasına rağmen Şekil 2.2’de gösterilen “2016 sonu itibarıyla kaynaklara göre kurulu güç ve brüt elektrik üretimi içinde kaynakların paylarına” bakıldığında sadece yerli kömürden üretilen elektrik enerjisi %16,3’le oldukça düşük bir paya sahiptir. Doğalgaz ve ithal kömürün elektrik enerjisi üretimindeki katkıları sırasıyla %32,1 ve %17,4 olmakta ve elektrik enerjisi üretiminin yarısını (%49,5) teşkil etmektedir. Ayrıca Şekil 2.3’den, brüt elektrik üretimi içerisinde yerli kömürün payının yıllara göre dağılımı incelendiğinde, sürekli bir düşüşün olduğu görülecektir.



Şekil 2.2: 2016 yılı sonu itibarıyla kaynaklara göre kurulu güç (MW) ve brüt elektrik üretimi içinde kaynakların payı [27].

Kurulu güç olarak bakıldığında; TEİAŞ istatistiklerine göre kömüre dayalı santral kurulu gücü 17.316 MW düzeyine yükselmiş olup toplam kurulu gücün %22'sine karşılık gelmektedir [31]. Toplam kurulu güç içerisinde yerli kömüre dayalı kurulu güç 9.842 MW (9.102 MW Linyit, 335 MW taşkömürü ve 405 MW asfaltit) (%12,5) ve ithal kömüre dayalı kurulu güç ise 7.474 MW (%9,5) şeklindedir [27-30,32]. İstatistiklerden de görüleceği üzere ithal kaynaklar elektrik üretiminde ciddi anlamda yer tutmaktadır ve doğalgaz ve kömür ithalatının en temel nedenlerinden biri rezervlerin etkin değerlendirilememesidir.



Şekil 2.3: Yerli kömürün kurulu güç ve brüt elektrik üretiminde yıl bazında dağılımı [27].

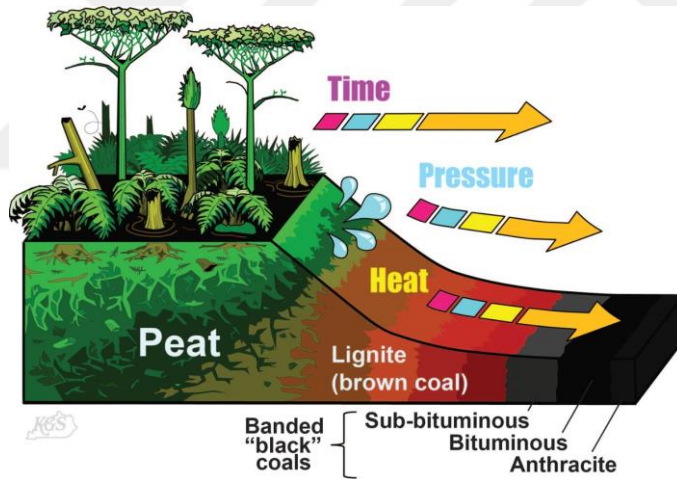
Elektrik üretiminde dışa bağımlılığın azaltılması amacıyla, T.C. Kalkınma Bakanlığı'na bağlı Yüksek Planlama Kurulu'nca 2009 yılında hazırlanan "Elektrik Enerjisi Piyasası ve Arz Güvenliği Strateji Belgesi"nde "Elektrik enerjisi üretiminde yerli kaynakların payının artırılması öncelikli hedeftir." ifadesinin yer almasının yanında yerli kömür enerji üretimi açısından ön plana çıkarılıp 2023 hedefi gösterilerek "Bilinen linyit kaynakları ve taşkömürü kaynakları 2023 yılına kadar elektrik enerjisi üretimi amacıyla değerlendirilmiş olacaktır. Bu amaçla elektrik

üretimine uygun yerli linyit ve taşkömürü sahalarının, elektrik üretimi amaçlı projelerle değerlendirilmesi uygulaması sürdürülecektir.” ifadesi yer almaktadır [33].

2.1.2 Kalitesine göre kömürlerin sınıflandırılması

Kömürün kalitesi 6 ana özellik baz alınarak belirlenmektedir. Bunlar kalorifik değer, uçucu bileşen içeriği, sabit karbon miktarı, nem içeriği, koklaşma ve kekleşme özellikleridir. Bu özelliklere göre kömürler 2 ana sınıfa ayrılmaktadır:

- Sert kömürler – Taşkömürü (Hard coal): Kalorifik değeri 5700 kcal/kg (nemli ve külsüz bazda)’ın üzerinde olan kömürlerdir. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özellikleri bakımından iki alt sınıfa ayrılır. Bunlar koklaşabilir kömürler ve koklaşmayan (bitümlü kömürler ve antrasit) kömürlerdir.
- Kahverengi kömürler (Brown coal): Kalorifik değeri 5700 kcal/kg (nemli ve külsüz bazda)’ın altında olan kömürlerdir. Nem içeriği ve kalorifik değere göre iki alt sınıfa ayrılır. Bunlar alt bitümlü kömürler ve linyittir.



Şekil 2.4: Sıcaklık, basınç ve zamanla turbadan antrasite kömürleşme süreci [36].

Kömürün sınıflandırılmasında en genel sınıflandırma kriteri kömürün kömürleşme derecesiyle doğru orantılı olan kömür kalitesidir (ASTM D388 – 17). Bir kömürün kalitesi öncelikle kömürün gömülme derinliği ve zaman içinde maruz kalacağı sıcaklığa göre belirlenir. Sıcaklığın artmasıyla ilk olarak turba, çok yumuşak yapılı ve düşük kalitede linyite dönüşür. Daha yüksek sıcaklıklarda linyit, alt bitümlü kömüre ve daha sonra bitümlü kömüre dönüşür. Sıcaklığın daha da artması sonucu, yerkabuğunun katlanması ve faylanması kaynaklanan yoğun deformasyonun da etkisiyle en kaliteli kömür türü olan antrasit oluşur. Bu dönüşüm Şekil 2.4’de gösterilmiştir. Kömürün kalitesi sabit karbon miktarının artması ve içerdiği nem ve

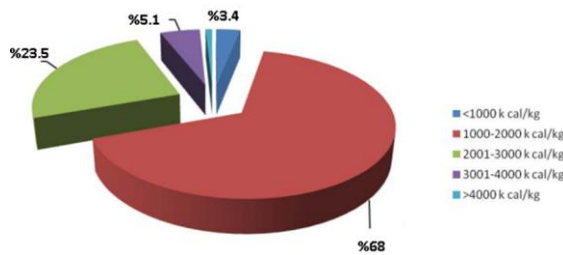
uçucu bileşenlerin azalmasıyla artmaktadır. Linyitten antrasite doğru kalite artarken ısı (kalorifik) değer de genellikle artmaktadır [8,30,34-36]. Çizelge 2.3’de sınıflara ayrılan kömürlerin fiziksel, termal ve yapısal özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.3: Sınıflara ayrılan kömürlerin fiziksel, termal ve yapısal özellikleri [30,34].

Özellik	Kahverengi Kömürler		Taşkömürü	
	Linyit	Alt Bitümlü	Bitümlü	Antrasit
Renk	Kahverengi	Siyah	Koyu siyah	Parlak siyah
Kırılabilirlik	Kırılabilir, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyonla veya kurutmayla ince parça ve toz halinde ufalanma	Blok şeklinde kırılma	Merceksi kırılma
Doku yapısı	Masif, odunsu veya üniform kilsli doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl değer, kcal/kg	<4610	4610-6390	5390-7700	>7000
Uçucu madde (kuru ve külsüz bazda), %w	Yüksek	Bitümlü kömürlerden daha yüksek	%14-31	%2-14
Sabit karbon (kuru ve külsüz bazda), %w	Düşük	Bitümlü kömürlerden daha düşük	%69-86	%86-98
Nem içeriği, %w	%30-60	%10-45	%2-15	<%15

2.1.3 Türkiye linyitlerinin özellikleri

Ülkemiz linyit rezervlerinin ısı değerleri oldukça düşüktür. Genel olarak 1.000 kcal/kg ile 4.200 kcal/kg arasında değişiklik göstermekle birlikte yaklaşık %90’ının alt ısı değeri 3.000 kcal/kg’ın altındadır. Linyit rezerv sahaları ülkemizde bütün bölgelere yayılmış olup bu sahalardaki linyitlerin ısı değerleri 1000-5000 kcal/kg arasındadır. Şekil 2.5’den de görüleceği üzere toplam linyit rezervinin yaklaşık %68’i düşük kalorili olup %23,5’i 2000-3000 kcal/kg arasında, %5,1’i 3000-4000 kcal/kg arasında, %3,4’ü 4000 kcal/kg üzerinde ısı değerindedir [37]. Çizelge 2.4’de ise linyitlerimize ait bulunduğu muhit, rezerv miktarı, kül, kükürt uçucu madde muhteviyatı ve alt ısı değeri gibi özellikler verilmiştir.



Şekil 2.5: Türkiye linyit rezervlerinin kalorifik dağılımı [39].

Linyit rezervlerinin değerlendirilmesiyle alakalı en temel sorunlar şöyle sıralanabilir:

- Ekonomik açıdan bakıldığında; yüksek kül ve nem içeriğinin etkisiyle oldukça düşük kalorifik değere sahip bulunmaları sebebiyledir ki bazı durumlarda klasik madencilik maliyetlerinin amorte edilememesi.
- Konvansiyonel yakma işlemi sonucu birim ısı değer başına diğer enerji kaynaklarına göre çok daha yüksek CO₂ salınlımlı olması.
- Yüksek kükürt içerikleri nedeniyle çevre ve hava kirliliğine neden olmaları.
- Temiz kömür teknolojilerine yönelik yatırımların yetersizliği.

Çizelge 2.4: Linyit rezervlerine ait bazı özellikler [38].

Ruhsat Sahibi	İl	İlçe	Rezerv	Nem	Kül	Kükürt	Uçucu Madde	Alt Isıl Değer
			Ton	%	%	%	%	kcal/kg
EÜAŞ	Ankara	Beypazarı	308.261.548	24-26	30	3-4	20-25	2399 - 2839
KİAŞ-EÜAŞ	Ankara	Koyunağlı	52.646.001	25	32	2,7	22	2250
EÜAŞ	K.Maraş	Elbistan	4.360.163.536	50-55	17-21	1,5-4,0	19-21	1031 - 1201
ÖZEL	Sivas	Kangal	90.369.000	48-52	19-21	2,76		1207 - 1494
ÖZEL	Kütahya	Seyitömer	142.009.000	32	43	1,2	22	2080
TKİ+ÖZEL	Adana	Tufanbeyli	500.000.000	41	28	2,1	24	1298
TKİ	Bingöl	Karlıova	103.662.000	47	24	0,6	16	1460
TKİ	Kütahya	Tunçbilek	256.527.000	15	41	1,6	25	2560
TKİ	Manisa	Soma (Eynaz)	493.569.000	13	33	1,3	27	3150
TKİ	Manisa	Soma (Deniş/Evciler/ KÖ/TP)	170.457.000	18	40	1,2	20	2080
TKİ	Tekirdağ	Saray	129.151.000	45	16	1,9	20	2080
EÜAŞ	Bursa	Keles (Harmanalan/Davutlar)	68.494.000	34-39	24	1,6-4,3	21-26	1905 - 2404
EÜAŞ	Bursa	Orhaneli(Sağır/Çavuşpınar)	36.578.000	24	24	2	34	2500
ÖZEL	Muğla	Milas (Ekizköy)	85.546.000	29	25	3,2	29	2196
ÖZEL	Muğla	Milas (Karacahisar)	85.770.000	30	22	4,5		2279
ÖZEL	Muğla	Milas (Hüsamlar)	45.058.000	30	34	1,2	28	1607
ÖZEL	Muğla	Yatağan (Eskihisar/Tınaz)	51.132.000	33-36	21-27	1,9-2,4	25-27	2100 - 2111
ÖZEL	Muğla	Yatağan (Bayır/Turgut/Taşkesik)	101.793.000	24-30	24-36	1,9-2,8	29-33	2154 - 2670
TKİ+ÖZEL	Konya	Ilgın	185.000.000	45	15	3,5	25	2200
TKİ	Çanakkale	Çan (Çavuşköy)	73.053.000	23	25	4,2	30	3000
EÜAŞ	Konya	Karapınar	1.832.816.162	47	20	2,78	24	1320
TKİ	Eskişehir	Alpu	1.290.000.000	34	32	1,5	21	2050

Kısım 2.1'in tamamında vurgulanan hususlar ışığında; kömürün fosil yakıtlar içerisinde en uzun ömürlü yakıt olması, süper güçlerin kömür teknolojilerine ciddi

anlamda yatırımlar yapıp rezervlerini etkin değerlendirerek dışa bağımlılıktan kurtulmaları, Türkiye'nin sadece elektrik üretimi düşünüldüğünde ithal kaynakların katkısının yarıyı teşkil etmesi, ciddi anlamda (Dünya'da 6. sırada) linyit rezervlerine sahip olmasının yanında rezervlerini etkin değerlendirememesi, konulan hedeflerin oldukça gerisinde kalınması, rezervlerin düşük kalorifik değerli olmasından kaynaklı geleneksel madencilik yöntemleriyle çıkarılıp işlenmesinin maliyet açısından uygunsuzluğu, linyitlerin yüksek kükürt oranları sebebiyle çevre kirliliğine yol açmaları gibi etkenler, linyit rezervlerinin değerlendirilmesiyle alakalı alternatif teknolojilere yönelinmesi gerektiğini göstermektedir. Bu doğrultuda, Kısım 2.2'de ayrıntıları verilecek olan temiz kömür teknolojilerinin, linyit rezervlerimizin etkin ve çevre dostu bir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

2.2 Temiz Kömür Teknolojileri

2.2.1 Genel bilgiler

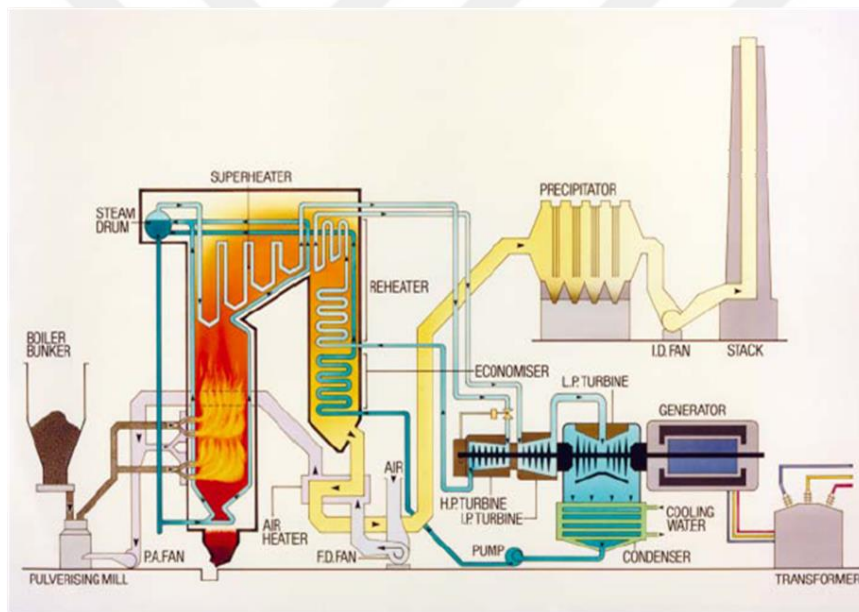
Yukarıda da bahsedildiği üzere enerji bağımlılığının minimize edilmesi adına kömür rezervlerinin etkin bir şekilde değerlendirilip, çevresel etkileri de göz önünde bulundurularak temiz kömür teknolojilerine yatırım yapılması gerekmektedir.

Temiz Kömür Teknolojileri (TKT); kömürün üretimi, zenginleştirilmesi ve kullanımıyla alakalı verimliliği artırılıp çevresel etkilerini azaltma adına geliştirilen teknolojiler olarak adlandırılır. Temiz Kömür Teknolojilerinin uygulanması ile kömürün yanması sonucu ortaya çıkan emisyon azaldığı gibi, tüketilen her ton kömürden alınan faydalı enerji artırılmış olur. TKT gaz emisyonları, sıvı ve katı atıklarla alakalı birçok mevzuata uyum sağlamaktadır. Hatta bazı durumlarda, TKT çok daha sıkı standartları makul maliyetlerle karşılama olanağı sağlamaktadır [40-41].

Kömürün temiz kullanılmasındaki temel yaklaşım, oluşan NO_x , CO_2 , SO_x gibi kirleticilerin emisyonlarının azaltılması ve/veya yakma sonrası baca gazının temizlenmesidir. Daha ötesinde, termal verimliliği daha yüksek sistemlerin geliştirilmesi; yani geleneksel yakma işlemlerine nazaran, daha az kömürle aynı miktarda enerji üretimiyle beraber, baca gazı temizleme, sıvı ve katı atıkların bertarafı veya değerlendirilmesiyle alakalı tekniklerin uygulanmasıdır. Kirletici emisyonların azaltılması için geliştirilen teknolojiler aktif karbon enjeksiyonu, elektrostatik tutucular, bez filtreler, baca gazı sülfür giderme, sıcak gaz süzme sistemi, yağ tanecik gaz temizleyici teknolojiler olarak sıralanabilir. [41-43].

Temiz kömür teknolojileri çoğunlukla kömürün en fazla tüketildiği alan olan elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır. Pulverize Kömür Yakma (PCC), Dolaşımli (Çevrimli) Akışkan Yatakta Yakma (CFBC) ve Kömür Gazlaştırma gibi teknolojiler verimli yakma teknolojilerinde öne çıkan teknolojilerdir.

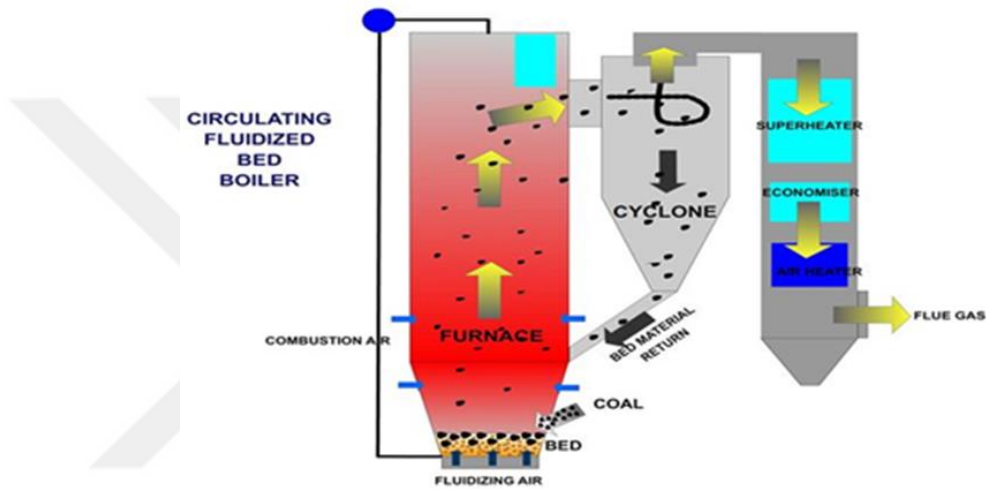
Pulverize kömür yakma sistemi oldukça konvansiyonel yakma işlemi olup %35 oranında verimliliğe sahiptir. Bu prosesin ileri derecede geliştirilmiş hali Geliştirilmiş Ultra-süperkritik Pulverize Yakma (AUSPC) sistemidir. Geliştirilmiş Ultra-süperkritik pulverize yakma sistemine sahip bir termik santral geleneksel pulverize yakma sistemliye göre %50 oranında daha fazla verimliliğe sahip olup, bu sistemde buhar kızdırıcısının sıcaklığı 700°C'ye çıkmaktadır, buhar basıncı 350 bar değerindedir ve baca gazı emisyonu daha düşük olmaktadır [42,44-45]. Şekil 2.6'da prosese ait akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Süperkritik pulverize yakma prosesinin akım şeması [45].

Dolaşımlı (Çevrimli) Akışkan Yataкта Yakma (CFBC) teknolojisi yüksek kül oranına sahip, değişken karakterde, pulverize edilmesi zor ve kalitesiz kömürlerin değerlendirilmesinde ön plana çıkmaktadır. Bu proseste katılar, ısı transferini arttırmakta ve sıcaklığı 800-900 °C gibi düşük seviyeye getirmektedir. Bu nedenle pulverize yakmaya göre NO_x oluşumu daha düşük seviyedeysen N₂O oluşumu artmaktadır. SO₂ emisyonu yatağa enjekte edilen sorbent (kireçtaşı) yardımıyla baca gazı desülfürizasyon sistemi kurmaya gerek kalmadan ekonomik bir şekilde azaltılmaktadır [41].

Bu sistemde yüksek hızdaki akış yardımıyla yanıcı partiküller baca gazında sürekli tutulur, ana yanma odasından ve nispeten büyük boyuttaki partiküllerin ayrılmasını sağlayan siklondan geçerek yatağın alt kısmından tekrar yanma odasına beslenir. Yatağa iki farklı noktadan hava beslemesi yatak tabanı (primer) ve kazanın yan tarafı (sekonder) olmak üzere yapılır. Partikülün boyutu ve çarlaşma hızına bağlı olarak 10 ila 50 sefer tekrar beslenmesi bahis mevzu olabilmektedir (Şekil 2.7). Bu özel hidrodinamik yapı mükemmel bir karışma ve partiküller için çok kısa bir alıkonma süresi sağlayarak yatakta çok iyi bir yanma ortamı ve ısı transferi söz konusudur. Bu sistemle % 97.5-99.5 oranında yanma verimine ulaşılabilir [41-46].



Şekil 2.7: Dolaşımli akışkan yatakta yakma prosesi akım şeması [47].

2.2.2 Gazlaştırma teknolojisi

Gazlaştırma teknolojisi geleneksel kömür yakma prosesini büsbütün baypas ederek kömürün gaza dönüştürülmesi esasına dayalı bir diğer temiz kömür teknolojisidir. Gazlaştırma, uygun bir reaktörde herhangi karbon içerikli bir yakıtın eksik oksijen beslemesiyle kısmi oksidasyona uğratarak değerlendirilebilir kalorifik değere sahip sentez gazı haline dönüştürülmesi işlemidir. Sentez gazının bileşimi ağırlıklı olarak H_2 ve CO , çok az miktarda da C_nH_{2n+2} (metan, etan vb.)’dan ibarettir. Oluşan sentez gazında az da olsa H_2S , NH_3 , HCN , COS , SO_x gibi safsızlık ve partiküller mevcuttur. Bu safsızlıklardan arındırılan sentez gazı entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) santrallerinde elektrik üretiminde kullanılabildiği gibi metanol, amonyak (sentetik gübre üretimi) ve hidrojen gibi kimyasalların üretiminde ve Fischer-Tropsch (FT) yöntemiyle sıvı yakıt elde edilmesinde de kullanılabilmektedir. “FT sentezinin amacı ısı, basınç ve katalizör varlığında H_2 ve CO ’nun reaksiyonu ile özellikle uzun zincirli alifatik sıvı hidrokarbonlar elde etmektir.” [48-50].

Türkiye’de uygulamaları

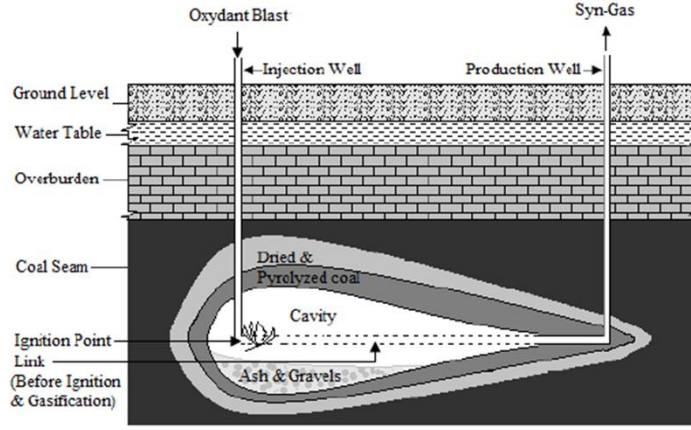
Türkiye’de kömür gazlaştırma teknolojisine yönelik az sayıda uygulama mevcuttur. Buna ek olarak hali hazırda tam manasıyla devreye alınan projeden bahsetmek çok güç olacaktır. Aşağıda ülkemizdeki Türkiye Kömür İşletmeleri 2016 Sektör Raporu’nda belirtilen kömür gazlaştırma projeleri listelenmiştir:

- Beypazarı-Kömür Havzası Fleksür Güneyi Alanı Rezerv Belirleme ve Kömürlerin Yerinde Gazlaştırma Teknolojisine Uygunluğunun Araştırılması Projesi (EÜAŞ),
- Manisa Soma kömür gazlaştırma projesi, plazma kömür gazlaştırma projesi,
- GLİ Tunçbilek’te 250 kg/h Kapasiteli Sürüklemeli Tip Gazlaştırıcı ve Gaz Temizleme Ünitesi,
- AB Yedinci Çerçeve Programı Kapsamında Kazanılan Yüksek Küllü Kömürlerin Elektrik Üretimi Amaçlı Gazlaştırılmasının Optimizasyonu – OPTİMASH Projesi,
- Saray-Edirköy Havzasında kurulması planlanan Türkiye Linyitlerinden Gazlaştırma Yoluyla Elektrik Üretilmesi İçin Gereken Teknolojilerin Geliştirilmesi Projesi (durdurulmuştur).

Projelerden sadece Tunçbilek’teki 250 kg/h Kapasiteli Sürüklemeli Tip Gazlaştırıcı ve Gaz Temizleme ünitesi ve AB Yedinci Çerçeve Programı Kapsamında Kazanılan Yüksek Küllü Kömürlerin Elektrik Üretimi Amaçlı Gazlaştırılmasının Optimizasyonu Projesi devreye alınmıştır.

2.3 Yeraltı Kömür Gazlaştırma Teknolojisi

Sürüklemeli akış, akışkan yatak ve hareketli yataklı gibi kömür gazlaştırmaya ait en yeni teknolojiler gazlaştırma için yüzeyde bir reaktöre ihtiyaç duyarlar. Kömür madenciliği, işlenmesi ve gazlaştırılması işlemlerinin kombine edildiği yeraltı kömür gazlaştırma teknolojisi (YKG); kömürün herhangi bir gazlaştırıcı reaktöre ihtiyaç duyulmaksızın, yeraltındaki kömür yataklarının reaktör vazifesi gördüğü, madencilik faaliyetlerine ihtiyaç duyulmayan ve yeraltından çıkarılıp işletilemeyen marjinal derinliğe sahip kömür rezervlerinin yerinde (in situ) değerlendirilmesini sağlayan bir teknolojidir (Şekil 2.8). YKG özellikle, klasik yöntemlerle çıkarıldığında ekonomik getirisi olmayan düşük kaliteli kömürlerin (liniyit, alt bitümlü kömür) işlenmesini sağlamaktadır. Dünya kömür rezervlerinin 1/8 ila 1/6’sının ekonomik açıdan çıkarılıp işletilebildiği göz önüne alındığında proses daha bir önem kazanmaktadır [49,51].



Şekil 2.8: Yeraltı (in situ) kömür gazlaştırma prosesi [52].

2.3.1 YKG teknolojisine genel bakış

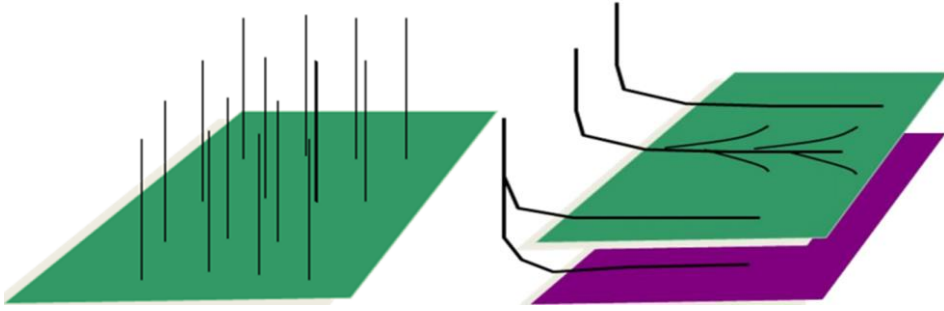
YKG uygulaması; kömür damarına açılan enjeksiyon kuyuları yardımıyla, yeraltındaki kömüre hava, hava/O₂, O₂ veya O₂/su buharı beslenip tutuşturulma ve gazlaştırma işlemine başlanması ve oluşan sentez gazının basınç altında, açılan üretim kuyusu vasıtasıyla yüzeye çıkarılması esasına dayanır. Şekil 2.9’da da gösterildiği üzere üretilen sentez gazı, kömür damarının doğal geçirgenliği vasıtasıyla veya enjeksiyon ve üretim kuyularının birbirine kömür içinden bağlanıp aralarında gazlaştırma kanalı oluşturularak üretim kuyusuna geçirilmektedir. Enjeksiyon ve üretim kuyularının birbirine bağlanması YKG modülü olarak adlandırılmaktadır ve prosesin köşe taşı mahiyetindedir [10,49,53-54].



Şekil 2.9: YKG enjeksiyon ve üretim kuyuları [55]

Kömürün doğal geçirgenliği gazın taşınması için tatmin edici olmamaktadır ve bundan dolayı kuyuların birbirine bağlanması ile alakalı teknolojiler geliştirilmiştir. Uzun mesafelerde gazlaştırma söz konusu olduğunda tutuşturma ve gazlaştırma öncesinde yeraltında oyuk (kavite) açılması gerekmektedir. Şekil 2.10’daki gibi dikey ve yatay

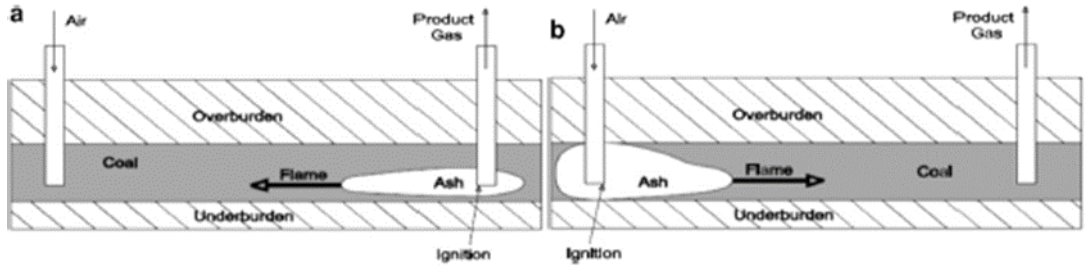
olarak kuyuların açılıp birbirlerine bağlanması neticesinde oyuk açımı ve üretilen gazın toplanması kolaylaşacaktır.



Şekil 2.10: Dikey ve yatayda çokyönlü olarak açılan kuyular [56].

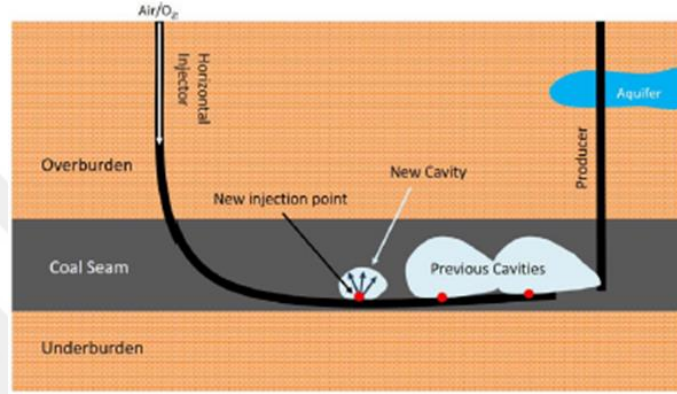
Kuyular arası bağlantının sağlanmasıyla alakalı çeşitli teknikler olmakla birlikte, bağlantılı düşey kuyular (LVW) ve kontrollü hareket ettirilen ateşleme noktası (CRIP) teknikleri ön plana çıkmaktadır. LVW metodunda geri yanmalı (RC) sistem kullanılmaktadır. Şekil 2.11’de görseli verilen geri yanmalı LVW metodunda dikey kuyuların birinden kömür ateşlenirken, diğerinden kömür damarına hava/O₂ beslemesi yapılmaktadır. Yanma noktası az miktarda kömür tükete tükete ve tüp şeklinde kanallar açarak enjeksiyon kuyusuna doğru ilerlerken, kuyular arasında bağlantı oluşturmaktadır. Bağlantı kurulduktan itibaren artık ileri yanma (FC) ile yani ateşleme ve enjeksiyonun aynı yönde ilerlemesiyle, gazlaştırmaya devam edilir. Geri yanmalı LVW metodunun avantajı nispeten daha ucuz bir metot olmasıdır. Ayrıca CRIP metoduna göre daha büyük çaplara sahip enjeksiyon ve üretim kuyuları kullanılabildiğinden, 300 m’den az derinliklerde daha fazla sentez gazı debilerine erişilebilmektedir. Metoda ait kısıtlama; metot kömürlerin doğal geçirgenliğine dayandığından, düşük geçirgenliğe veya 300 m’den daha derinde bulunan kömür damarları (yüksek basınç etkisiyle geçirgenliğin azalması) için çok uygun bir yöntem olmamaktadır [49,53,56].

CRIP yaklaşımı LVW metoduna göre daha yeni bir yaklaşım olup, ince ve derindeki (>300 m) kömür damarlarına uygulanabilen ve jenerik enjeksiyon sistemiyle ön plana çıkan bir yaklaşımdır. Bu teknikte enjeksiyon kuyusu yönlü delme teknikleriyle ve üretim kuyusu dikey olarak açılarak iki kuyu arasındaki bağlantı sağlanır. İlk etapta gazlaştırma oyuğu enjeksiyon kuyusunun bitiminde oluşturulur. Birinci enjeksiyon noktasının çevresindeki kömürün gazlaştırılması tamamlandığında, üretim kuyusunun daha uzağına kaydırılan yeni bir enjeksiyon noktasıyla taze kömürde yeni oyuk oluşturulmaya başlanır.



Şekil 2.11: a) Geri yanmalı LVW, b) İleri yanmalı LVW metodları [49].

Kuyular arasındaki kömürün büyük çoğunluğu tüketilene kadar bu prosedür devam ettirilir [53,49,56-58]. CRIP tekniğine ait görsel Şekil 2.12’de verilmiştir.



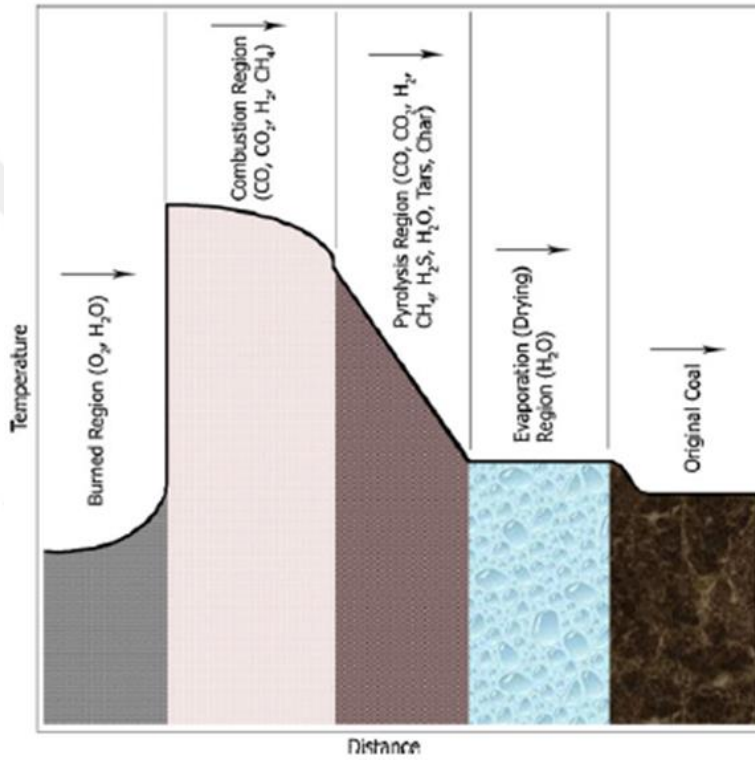
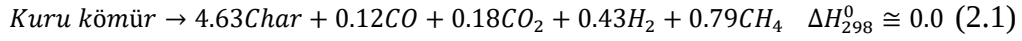
Şekil 2.12: CRIP metoduna ait görsel [57].

2.3.2 Kimyasal prosesler

YKG operasyonu boyunca üç ana kimyasal proses gerçekleşmektedir. Bunlar kurutma (suyun buharlaşması), piroliz ve sonrasında elde edilen karbonlaşmış çarın yanma ve gazlaştırılması prosesleridir. Şekil 2.13’de bu aşamaları özetleyen bir görsel yer almaktadır.

Kurutma bölgesinde, ıslak kömürün barındırdığı yüzey suyu buharlaştırılarak kömür daha porsu bir yapıya getirilir. Bir sonraki safhada kurutulmuş kömür ısının artmasıyla piroliz prosesine uğramaktadır. Piroliz prosesi karbonlaşma, uçucusuzlaştırma (devolatilisation) veya termal bozunma olarak da adlandırılır. Piroliz boyunca kömür, kuru ağırlığının yaklaşık %40-50’sini kaybeder. 400-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen piroliz safhasında porsu kömür matrisinden uçucu bileşenler salınır ve kömürün fiziksel ve kimyasal yapısında değişimler meydana gelir. Bu aşamada, kömürün uçucu bileşenleri olarak adlandırılan küçük molekül ağırlıklı gazlar (CO, CO₂, H₂, H₂S), kimyasal su, hafif hidrokarbonlar(CH₄) ve ağır katran bileşikleri (uzun zincirli alifatik bileşikler ve PAH’ların oluşturduğu kompleks) kömürden ayrılmış olur ve kömür daha geçirgen yapıya sahip karbonlaşmış çara dönüşmüş olur. Son

aşamada elde edilen karbonlaşmış çar, enjekte edilen gazlaştırma ajanlarıyla ve önceki aşamalarda salınan gazlarla yanma ve gazlaştırmaya uğrayarak kimyasal prosesler tamamlanmış olur. Gazlaştırma H_2O , O_2 , CO_2 ve H_2 gazlarının karbonlaşan çarla reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Örnek olarak Seifi ve arkadaşlarının (2011) alt bitümlü kömür numunesinin elementel analizine dayanarak hesapladıkları stokiometrik katsayı hesabıyla elde ettikleri piroliz reaksiyon modeli aşağıda Denklem 2.1’de verilmiştir [57-59]:



Şekil 2.13: Farklı kimyasal aşamalarda kömür damarında termal dalga yayılımı [58].

Diğer taraftan, piroliz ve karbonlaşmış çar yanma ve gazlaştırma proseslerinde bir dizi homojen ve heterojen reaksiyonlar meydana gelmektedir. Heterojen reaksiyonlar katı (çar) ve gaz fazlar arasında ve daha çok oyuk yüzeyinde gerçekleşirken, homojen reaksiyonlar gaz fazında oyuk içinde gerçekleşir. En önemli reaksiyonlar Çizelge 2.5’de listelenmiştir [57]. Heterojen reaksiyonların hızları kömür (karbon) tüketimini ve en nihayetinde oyuk gelişim hızını belirlemektedir. Kömür damarı içerisinde oluşturulan gazlaştırma odasının (kavite) büyümesi enjekte edilen hava miktarının kontrolüyle sağlanmaktadır. Homojen reaksiyonlar, bilhassa su-gaz değişimi ve metan-buhar reformasyonu reaksiyonları sentez gazının kompozisyonunda önemli rol oynamaktadır [57-58].

Çizelge 2.5: YKG prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar [57].

Reaksiyon Adı	Reaksiyon	
Kömür yanma reaksiyonu	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_{298}^0 = -393 \text{ kJ/mol}$
Buharla gazlaştırma reaksiyonu	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	$\Delta H_{298}^0 = +131 \text{ kJ/mol}$
Boudouard reaksiyonu	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_{298}^0 = +172 \text{ kJ/mol}$
Hidrojenle gazlaştırma reaksiyonu	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H_{298}^0 = -75 \text{ kJ/mol}$
Karbon monoksit oksidasyonu	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_{298}^0 = -283 \text{ kJ/mol}$
Su-gaz değişimi reaks. (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_{298}^0 = -41 \text{ kJ/mol}$
Metan-buhar reformasyonu	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_{298}^0 = +206 \text{ kJ/mol}$

2.3.3 YKG prosesinin üstünlükleri ve prosese ait bazı kısıtlamalar

Aşağıda YKG prosesinin geleneksel yeraltıveya açık madencilikle kıyaslaması yapılmış, prosesin üstünlükleri ve bazı kısıtlamalara yer verilmiştir [10,49].

- YKG prosesi çevresel açıdan birçok avantaj sunmaktadır. Sentez gazı üretilirken, külün büyük çoğunluğu kömür damarında kalmaktadır. Ayrıca kömürdeki enerjinin yaklaşık % 80'i sentez gazı olarak elde edilerek yüzeyde değerlendirilir ve YKG sonucu kömürden önemli ölçüde verim sağlanmış olur [60].
- Yeraltında hiçbir insan gücü çalıştırılmadığından ötürü maden çökmesi, işçilerin solunum sıkıntısı yaşaması gibi güvenlik ve sağlık açısından avantajlar sağlamaktadır.
- YKG ile damar kalınlıkları ve derinlikleri, yüksek nem ve/veya kül içerikleri ve bulundukları yerin istenmeyen jeolojik özellikleri nedeniyle konvansiyonel yöntemlerle ekonomik ve teknik olarak değerlendirildiklerinde fizibil olmayan düşük kalite kömürlerden enerji eldesi sağlanabilmektedir.
- Derindeki kömürlerin değerlendirilmesi reaktörde çok daha yüksek basınçlara çıkılabilme fırsatı verir ve dolayısıyla daha yüksek metan gazı içeriğine sahip yüksek ısı değerli yapay gaz elde edilebilmektedir.
- YKG prosesi yüzey gazlaştırma proseslerinden daha fazla termal verimliliğe sahiptir.
- Proseste kömür madencilik faaliyetleri, nakliyesi, depolanması gibi maliyet getiren işlemlere gerek kalmaması ve gazlaştırıcı reaktöre ihtiyaç duyulmamasından dolayı yatırım ve işletme maliyetleri daha düşüktür.
- Proseste yüzey gazlaştırmaya göre daha az su kullanımı sağlanırken, yüzeydeki yüksek kaliteli suyun yerine kömür damarı içerisindeki su değerlendirilir.

- Külün büyük çoğunluğu yeraltında kaldığından dolayı gaz temizleme sorunları minimum seviyededir.
- Geleneksel kömür madenciliği ve sonrasında yüzeyde yakma işlemleriyle kıyaslandığında daha düşük seviyede sera gazı emisyonuna sahiptir.
- Var olan kuyular yeraltında CO₂ yakalama ve depolama operasyonlarında kullanılabilir. Ayrıca proste yeraltında reaktör bölgesinde veya yakınındaki katmanlarda bu işlem gerçekleştirilebilir.

Prosesle ait bazı kısıtlamalar şöyle sıralanabilir:

- YKG prosesi boyunca çevredeki kayalar fırın duvarı vazifesi görmektedir. 1000-1500 °C'leri bulan yüksek sıcaklık koşulları bu duvarların mekanik özelliklerinde değişikliğe sebep olabilmektedir.
- Yüksek sıcaklıklar kayalarda gerilme ve yer değiştirmelere sebep olabilmektedir.
- Enjeksiyon ve üretim kuyularının kurulumu maliyetli olduğundan iki kuyu arasında maksimum miktarda kömürün gazlaştırılması gerekmektedir.
- 3 m'den daha az kalınlıktaki ince kömür damarlarına uygulanması maliyet açısından güçlükler getirebilmektedir.
- Yüzeye yakın, sığ kömür damarları (shallow seam) fazla miktarda gaz kaybı, potansiyel olarak yüzeye ilerleme ve muhtemel yeraltısu kirliliğine sebep olabileceğinden uygun değildir. Zaten sığ damarlar, derindeki damarlarla kıyaslandığında reaktörün düşük basınçta çalışmasına ve ısı kayıplarına neden olarak düşük ısı değerinde gaz üretimine sebep olmaktadır.

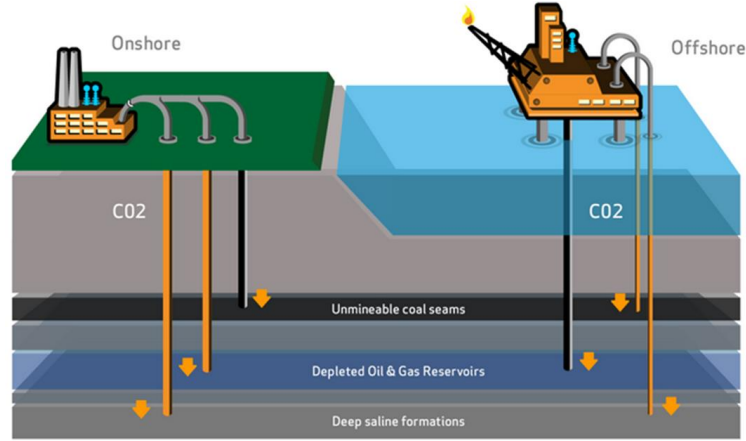
2.4 YKG Prosesinin Çevresel Boyutu

Her proses gibi, kömürün yeraltıgazlaştırılması prosesi de çevre boyutuyla ele alınması gerekmektedir. Prosesle alakalı çevresel açıdan en çok öne çıkan mevzular karbon dioksit emisyonu, yüzeyde çökme (subsidence) ve proses sonucu oluşan ve yeraltında terkedilen proses suyu ve katı kalıntılar dolayısıyla yeraltısuyunun kirlenme riski olmaktadır. Ancak meseleye şu perspektif açısından yaklaşılsa; YKG prosesiyle alakalı çevresel kaygılar, kömürün yeraltıveya açık madencilikle elde edilip yüzeyde geleneksel yakma veya gazlaştırıcı reaktörde gazlaştırılmasıyla değerlendirilmesinden daha kötü sonuçlar doğurmayacaktır. Mesela yüzeyde çökme YKG'de muhtemel olduğu gibi klasik madencilik yöntemlerinde de geçerli bir olaydır. Ayrıca madencilik,

kömürün temizlenmesi, kömürün taşınması, depolanması, kullanım için hazırlanması ve son olarak yakma, gazlaştırma veya sıvılaştırma gibi işlem basamaklarında katı, sıvı ve gaz atıklar oluşmaktadır ve bu atıkların bertaraf edilmeden önce belirli işlemlerden geçmesi gerekmektedir. YKG bu basamakları kombine ettiğinden dolayı hem operasyon maliyetlerini düşürmekte hem de daha çevre dostu olabilmektedir [54].

2.4.1 CO₂ emisyonu ve karbon yakalama ve depolama (CCS)

Karbon dioksit emisyonu sadece YKG prosesine has olmayıp bütün kömür teknolojilerinde kendisinden söz ettiren bir vak'adır ve meseleye bu perspektiften yaklaşmak uygun olacaktır. Kıyaslama yapılacak olursa; YKG prosesi ve sonrasında elektrik enerjisi üretimi düşünüldüğünde konvansiyonel yakmaya göre proses yaklaşık %25 daha az, bununla birlikte doğalgazdan üretime göre yaklaşık %75 daha fazla sera gazı emisyonuyla neticelenmektedir. YKG prosesi var olan enjeksiyon ve üretim kuyuları altyapısı sayesinde karbon yakalama ve depolama sistemiyle entegre olduğunda sera gazı emisyonlarında ciddi anlamda azalma yakalanabilmektedir. Bu sistemde CO₂ yakalanıp bir boru hattı yardımıyla yerin derinliklerine taşınmaktadır ve yeraltındaki basıncın etkisiyle sıvılaştırılarak depolanmaktadır. Ayrıca CCS teknolojisiyle kurulan boru hattı, geliştirilmiş petrol üretimi (enhanced oil recovery) teknolojisinde kullanılabilmektedir.



Şekil 2.14: Karbon yakalama ve depolama sistemi [61].

Şekil 2.14’de sistemi temsili olarak tanıtan görsel yer almaktadır. YKG prosesine CCS sisteminin entegrasyonu çok daha kolay ve diğer teknolojilerdeki ilk yatırım maliyetini gerektirmediğinden daha ucuz olmaktadır. Ayrıca YKG sonucu yeraltında oluşan oyuk (kavite) bazı tedbirler alındığı takdirde CO₂ depolamak için değerlendirilebilmektedir [49,54-55-61].

2.4.2 Yüzeyde çökme (subsidence) riski

YKG prosesine ait bir diğer çevresel risk yüzeyde çökme riskidir. Diğer uzun ayak madencilik aktivitelerinde de olduğu gibi; YKG ile yeraltında var olan kömürün tüketilmesi sonucu oyuk oluşmaktadır. Zamanla oyuk çevresindeki kömür, üzerindeki kaya ve diğer materyalleri taşıyamaz hale gelmekte ve oyuk bu materyallerle dolmaktadır. Bunun sonucunda yüzeyde çökme meydana gelmektedir. Bu süreç aylar veya yıllar alabilecek bir periyotta gerçekleşmektedir. Çökme, gazlaştırma yapılan kömür damarının doğrudan üstündeki bölgeyi etkiler. Çökmenin şiddeti ve karakteristiği kömür damarının derinliği, eğimi ve yapısı, kayaç sertliği ve akma mukavemeti, gazlaştırmadan kaynaklı gerilim ve diğer jeolojik özelliklere bağlıdır [62]. Çizelge 2.6'da Sovyetler Birliği YKG santrallerinde meydana gelen, kömür damarı ve derinliğine bağlı maksimum şiddette gerçekleşen çökme vakaları verilmiştir.

Çizelge 2.6: Farklı havzalara ait maksimum şiddette çökme olayları [62].

Havza	Açılış Tarihi	Kalınlık (m)	Eğim (°)	Çökme Şiddeti (m)
Moskova	1955	2.6	0	1.2
Kuznetsk	1955	9.2-9.8	68-70	<10
Kuznetsk	1955	-	-	2.2
Angren	1960	-	5	1.0
Donetsk	-	-	-	0.5

Çökme yönetilebilir bir olaydır ve sadece YKG'ye has bir çevresel risk değildir. Diğer konvansiyonel yeraltımadencilik faaliyetlerinde de muhtemel bir vak'adır. Gazlaştırma için uygun saha seçimi, operasyonu ve yönetimi çökmenin vereceği zararları minimize edecektir [49,54-55].

2.4.3 Proseste oluşan yan ürünlerin yeraltıve yüzey sularını kirlletme riski

YKG prosesi sonucu yeraltında kısmen terkedilen proses suyu ve neredeyse tamamı terkedilen tar, çar, artık kömür ve atık küldeki kirlletici komponentler yeraltısularına nüfuz ederek bu suların kirlenmesine sebep olmaktadır. Gazlaştırma esnasında, sonlandırıldığında veya reaktör çatısının çökmesi halinde yeraltısuları terkedilen atıklarla temas ederek organik ve inorganik kirlenmeye sebebiyet verebilmektedir. Yeraltı sularının kirlenme riski YKG prosesinin çevre açısından ihtimal dahilindeki en ciddi etkisi olarak düşünülmektedir. Ayrıca YKG prosesi esnasında oluşan atık su, yüzeydeki bir modülde toplanmaktadır. Eğer toplanan bu su belirli işlemlerden geçirilmezse yüzey suları için de tehdit oluşturabilmektedir [10,52,63-64].

2.4.3.1 Uygun saha seçimi

YKG prosesi uygulamasında uygun saha seçimi prosenin çevresel zararlarının, özellikle yeraltısularının kirlenme riskinin minimize edilmesinde olmazsa olmaz bir yere sahiptir. Bu nedenle uygulamanın teknolojik perspektifinin yanında, kömür damarının jeolojik, geoteknik ve hidrojeolojik özellikleri, kalınlığı, kömürün kalitesi gibi doğal faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır [49,54,59]. YKG öncesinde bu açılardan saha iyi karakterize edilmeli ve kömür damarının su kaynaklarıyla olan bağlantısının minimal seviyede olduğundan emin olunmalıdır. Gazlaştırma yapılan kömür damarı ne kadar derindeyse su kirliliği riski o derece azalmaktadır [59]. Ayrıca örtü toprağının plastiğimsi deformasyona uğradığı sahaların katmanları daha az kaymaya uğradığından bu özellikteki sahalar YKG için daha uygundur. Katmanların kayması, çevredeki yeraltısularının gazlaştırma bölgesiyle temas etmesini kolaylaştıran dikey yönde yayılan çatlakların oluşumuyla sonuçlanmaktadır [65].

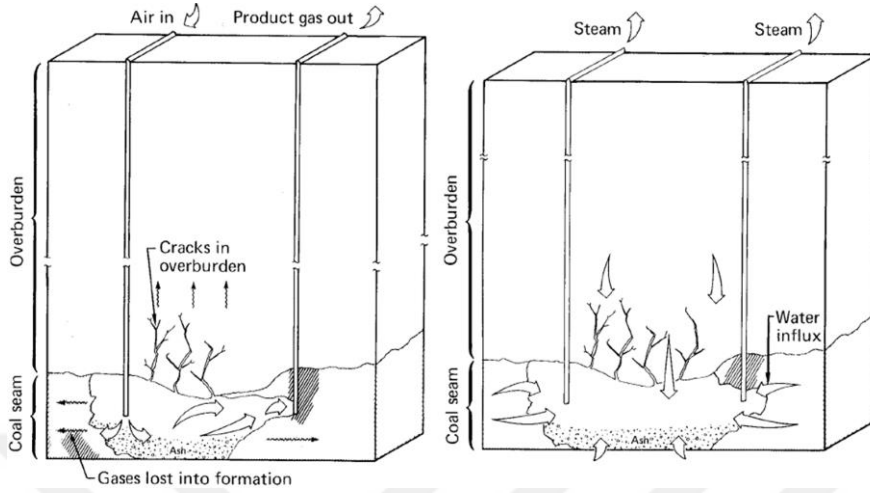
2.4.3.2 Kirletme mekanizması

YKG prosesinde oksidasyon, indirgenme ve piroliz safhalarında gazlaştırma kanalı boyunca meydana gelen homojen ve heterojen reaksiyonlardan ötürü tehlikeli kirletici oluşumu kaçınılmazdır. YKG bölgelerinde meydana gelen yeraltısuyu kirliliği genel olarak şu yollarla gerçekleşmektedir [66]:

- Piroliz ürünlerinin kömür damarını çevreleyen kaya tabakalarına dağılması ve nüfuzu,
- Gazlaştırma sonrası oluşan gaz faz kirletici ürünlerin emisyonu ve dağılımı,
- Kalınitlardan yeraltısuyuna liçing ve nüfuz yoluyla geçmesi.

Gazlaştırma prosesi esnasında enjekte edilen hava veya oksijenin basıncı hidrostatik basınca eşit veya daha büyük olmaktadır. Bu nedenle gaz ürünlerin bir kısmı örtü toprağındaki çatlaklardan dolayı geçirgen ortamlara kaçabilmektedir. Gaz bileşiminde kondense olması güç olan N_2 , CO, CO_2 , CH_4 gibi gazların yanında, piroliz safhasında oluşan büyük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin buharları da olabilmektedir. Oluşan ürün ne kadar uçucuysa, kondense olmadan veya suda çözünmeden önce o kadar uzaktaki katmanlara taşınabilmektedir. Gazlaştırma prosesi boyunca oluşan külün büyük çoğunluğu yanma bölgesinde kaldığından yeraltısularından izole olmaktadır. Bu nedenle bu safhada yanma bölgesine yakın suyun inorganik muhteviyatında çok az bir artış olmaktadır. Oyuk büyüklüğünün artmasıyla

katmanlarda çatlama ve çökme meydana gelmektedir. Bunun sonucunda gazlar ve diğer kirleticiler oyuk üzerini örten katman ve aküferlere kaçabilmektedir [65-67]. Gazlaştırma prosesi esnasındaki kirlenme mekanizması Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Proses esnasında kirlenme (sol) ve proses sonrası suyun istilası (sağ) [67].

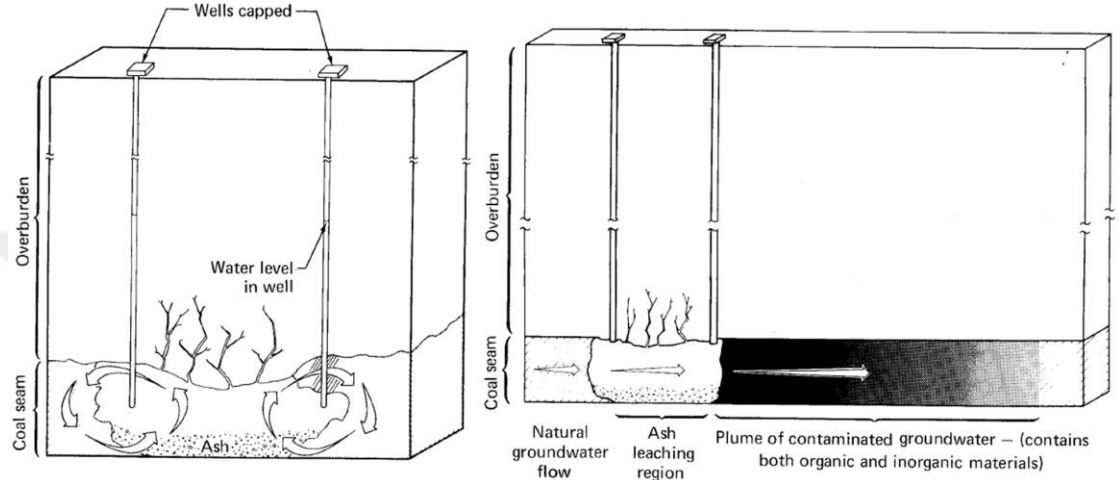
Ayrıca gazlaştırma prosesi boyunca, kömür damarı çevresindeki kayalar 1600 °C’leri aşan sıcaklıklara ulaşarak deformasyona ve sinterleşmeye uğramakta ve orijinal özelliklerini kaybetmektedir. Bu deformasyonlar ve yüksek sıcaklıklar yeraltısuyunun sıcaklığının yükselmesine ve kirlenmesine sebep olabilmektedir [68].

Gazlaştırma tamamlandıktan sonraki kirlenme aşamasında (Şekil 2.15) hidrostatik basınç oyuk basıncından büyük olduğundan ötürü yeraltısuyu oyuk bölgesini istila etmeye başlamaktadır [52,66]. YKG’deki yüksek sıcaklıklar suyun yoğunluğunda artış ve viskozitesinde azalma sağladığından suyun çözme kabiliyetini arttırmış olurlar [65]. Proses sonlandırılrsa bile oyuk çeperinin 100 °C’ye soğuması günler, belki haftalar süreceğinden dolayı, yeraltısuyu oldukça sıcak (>500 °C) oyuk çeperiyle temas etmekte ve oyuğu işgal eden suyun büyük çoğunluğu çeper 100 °C’ye soğuyana kadar buharlaşmaktadır. Oluşan buhar, kuyular yardımıyla yüzeye çıkmaktadır. Oyuk içindeki kül, içeri giren yeraltısuyu tarafından liç edilerek sudaki pH’ın ve inorganik konsantrasyonun artmasına sebep olmaktadır [67].

Oyuk sıcaklığı 100 °C’ye düşüp oyuk suyla dolduğunda termal etkili sürücü konveksiyon akımlarının etkisiyle (Şekil 2.16) küldeki uçucu olmayan inorganikler çevreye taşınmaktadır. Gazlaştırma sonrası yanma bölgesine yakın kısımlarda inorganik kirletici konsantrasyonunun fazla olması bu konveksiyon akımlarıyla açıklanabilir. Konveksiyon periyodu aylar sürebilmektedir. Kirleticilerin konsantrasyonu, kömürün ve diğer tabakaların adsorban etkisiyle ve çeşitli

bileşenlerin birbiriyle reaksiyona girmeleriyle değişmeye devam etmektedir. Bir dereceye kadar kömür damarı doğal yeraltısuyu saflaştırma vazifesi görmüş olur [65,67].

Son aşamada belirli bir periyottan sonra (>1 yıl) kömür damarı boyunca doğal yeraltısuyu akışı yeniden yapılanmakta ve giderek organik ve inorganik kirleticiler içerikli bulutumsu yapı oluşmaktadır (Şekil 2.16) [65-67].



Şekil 2.16: Termal etkili sürücü konveksiyon akımları ve doğal yeraltısuyu akışının yeniden yapılanması [67].

2.4.3.3 İnorganik kirleticiler

Kömürün kalitesine göre hacimce %3-20'sini oluşturan mineral (inorganik) bileşimi, gazlaştırma prosesi boyunca termal proseslerin etkisiyle çok yoğun fizikokimyasal değişime maruz kalmakta ve çar, cüruf ve kül gibi yapılar oluşmaktadır. Bu yapılar genellikle Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K ve P elementlerinin oksitlerinden oluşmaktadır. Yeraltı sularının inorganik kirliliğinin temel kaynağı kül, çar ve cüruf gibi gazlaştırma atıklarının suyla teması sonucu oluşan eluat sistemidir. Nitekim oluşan eluattaki iyonik inorganik kirleticilerin büyük çoğunluğu külden kaynaklanmaktadır [65,69].

YKG prosesi dolayısıyla yeraltısularının inorganik materyallerce içeriğinin incelenmesiyle alakalı birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan ABD'nin Teksas eyaletindeki Tennessee Colony linyit YKG sahası, diğer YKG sahalarının yeraltısularının inorganik içeriklerince artış gösterdiği tipik bir temsilcisidir. Çizelge 2.7'de Tennessee Colony sahasının civarındaki yeraltısularının gazlaştırma öncesi ve sonrası inorganik anyon ve katyon bileşenlerine ait konsantrasyon dataları verilmiştir [63].

Çizelge 2.7'deki değerlerden, külün içindeki çözünebilir komponentlerin, oyuk suyundaki toplam çözünen katı (TDS) konsantrasyonunu arttırdığı görülmektedir. Bu bileşikler geniş yelpazede iyonik yapılar barındırmaktadır. Ağırlıklı olarak kalsiyum, sodyum, sülfat amonyum ve bikarbonat iyonları bulunmaktadır. Az miktarlarda olsa bile, alüminyum, arsenik, bor, demir, çinko, selenyum, hidroksit ve bazı radyoaktif maddeler (uranyum) gibi daha birçok inorganik bileşik yeraltısuyuna liç yoluyla geçmiştir. Suyun pH'ına bakıldığında gazlaştırma öncesi 8.3 iken gazlaştırma sonrasında 5.8'e düşmüştür. Bu saha değerleri daha sonra tekrar edilen laboratuvar kül liç deneyleriyle desteklenmiştir [10,63,65-66].

Çizelge 2.7: Yeraltı sularının inorganiklerce konsantrasyonu [63].

Komponent	Gazlaştırma Öncesi (mg/l)	Gazlaştırma Sonrası (mg/l)
TDS	293	1462
Na ⁺	78	136
Ca ²⁺	8	94
SO ₄ ⁻	5	625
HCO ₃ ⁻	275	385
Cl ⁻	9	338
NH ₃	7	163
F ⁻	0.2	5.3
B	-	2.2

2.4.3.4 Organik kirleticiler

Yeraltı sularının kirliliğine neden olan başlıca organik kirleticiler fenol bileşikleridir. Bunun yanında, BTEX diye tanımlanan benzen, toluen, etil benzen ve ksilen ve alkil bağlı türevleri, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve N,O,S heteroatomlarını içeren belirli heterosiklik bileşikler gibi organik yapılar YKG prosesinin ikinci dereceden kirleticileridirler [10,70]. Daha çok kömürdeki uçucu komponentler olarak tanımlanan ve yüksek sıcaklıklara çıkılan gazlaştırma prosesi boyunca oluşumu gözlenen bu bileşiklerin buharları, YKG reaktör donanımının soğuk kısımlarına temas edip kondense olarak katran oluşturmakta veya proses suyuna karışmaktadır [49,69]. Sonrasında yeraltısularının reaktörü istila etmesiyle kirlilik gerçekleşmektedir.

Teksas eyaleti, Fairfield kasabası yakınlarında Big Brown Buharlı Elektrik Santrali içerisinde yer alan linyit gazlaştırma sahasının yanık oyuk bölgesinden alınan bir diğer yeraltısuyu numunesine ait organik kirletici içeriği Çizelge 2.8'de verilmiştir. Suyun içerisinde en fazla 100 mg/L ile fenol bileşiklerinin çözündüğü görülmektedir. Fenoller suda çok iyi çözünürlüğe sahip olduklarından yüksek değerlerde olmaları

kaçınılmazdır. Suya geçen heterosiklik ve PAH bileşik miktarı nispeten düşük seviyededir. Zamanla organik bileşiklerin miktarında azalma görülmektedir [63].

Toplam PAH ve heterosiklik komponent miktarı her ne kadar toplam fenollere nazaran çok düşük seviyede olsa da, tezin üçüncü bölümünde ayrıntısı verilecek olan bu bileşikler potansiyel olarak oldukça kanserojen, mutajenik ve toksik karakterleri nedeniyle insan sağlığını tehdit etmektedir ve bu nedenle proses açısından öncelikli kirletici olarak tanımlanmaları gerekmektedir [49]. Ayrıca naftalen, ksilen ve 2-metil piridin gibi bileşiklerin konsantrasyonu, fenoller ve diğer organik bileşikler gibi self-restorasyonun bir sonucu olarak zamanla ve oyuktan uzaklaştıkça hızlı bir azalma göstermediğinden, bu bileşikler YKG prosesinin kirletici özelliği açısından belirleyici role sahiptirler [71-72].

Çizelge 2.8: Yeraltı su numunelerinin organik içerikleri [63].

Komponent	Gazlaştırmadan Hemen Sonra	Gazlaştırmadan 1 Yıl Sonra	Gazlaştırmadan Önce
Toplam fenoller	100 mg/L	0.02 mg/L	0.007 mg/L
Toplam heterosiklikler	2.2 mg/L	Saptanmadı	Saptanmadı
İki- halkalı PAH'lar	105 µg/L	9 µg/L	2 µg/L
Üç-halkalı PAH'lar	22 µg/L	5 µg/L	1 µg/L
Dört-halkalı PAH'lar	7 µg/L	Saptanmadı	Saptanmadı
Beş-halkalı PAH'lar	3 µg/L	Saptanmadı	Saptanmadı
Toplam organikler	103 mg/L	34 µg/L	10 µg/L

2.4.3.5 Kirleticilerin akıbeti

Doğal yeraltısuyu akışıyla taşınım

Daha önce de vurgulandığı gibi gazlaştırma prosesi sonlandırıldıktan sonra oluşan oyuk, hidrostatik basıncın etkisiyle bitişikteki yeraltısularının istilasına maruz kalmaktadır. oyuk içerisine yavaşça dolan sular, küllerle ve çarlaşmış bölgelerle temas ederek kirlenmektedir. Oyuk tamamen suyla dolduğunda yeraltısuyu, gazlaştırma öncesindeki akış rejimini kendiliğinden tekrar tesis etmekte ve oyuk içerisindeki kirlenmiş su, kömür damarı üzerinden bitişikteki akiferlere taşınmaktadır. Bir manada suyla dolan oyuk, çevresindeki akifer sisteminin bir parçası haline gelmektedir [63,65-66].

Örneklendirilecek olursa, 1960'lı yılların başında geniş ölçekte icra edilen YKG operasyonları oldukça geniş alanları kapsayacak şekilde yeraltısularının kirliliğine sebep olmuşlardır. Proses sonlandırıldıktan itibaren 5 yıla kadar su kirliliği devam etmiştir. Bazı raporlar, Eski Sovyetler Birliği'nde YKG sahası yeraltısularındaki

fenollerin 10 km²'lik bir alana yayıldığını belirtmiştir [43]. Bununla birlikte, YKG operasyonlarının birçoğu çevresel kaygı teşkil edecek kirliliğe sebep olmamıştır. Örneğin Avrupa'da yapılan denemeler proses aşamasında veya proses sonlandırıldıktan 5 yıl içerisinde çevresel zarara yol açmadan tamamlanmıştır [54].

Self-restorasyon

Yeraltı suyunun kirliliği, reaktörden uzaklığın ve gazlaştırma sonrası geçen sürenin bir fonksiyonu olarak azalma eğilimi göstermektedir. Yani zaman geçtikçe ve reaktöre olan mesafe arttıkça yeraltısularının kirlilik derecesinde ciddi anlamda azalmalar görülmektedir. Proses tamamlanmasından uzun bir süre sonra yeraltısuyu self-restorasyonla ilk tazeliğine ulaşmaktadır [65].

Suda çok iyi çözündüklerinden, fenoller yeraltısuyunun organik ve inorganik kirleticileri içerisinde en yüksek konsantrasyonlu bileşikleridir. Çizelge 2.9'da, Wyoming eyaletindeki Hoe Creek YKG sahasına ait zaman ve oyuğa olan uzaklığa bağlı yeraltısuları fenol içerikli kirletici konsantrasyonunun değişimine ait datalar verilmiştir. Zamanla ve oyuktan uzaklaştıkça fenol konsantrasyonunda düşüş gözlenmektedir [63,66]. Gerçekleştirilen diğer bir çalışmada [73], zamanla Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ gibi katyon kirleticilerin yanında, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻ gibi anyon kirletici konsantrasyonunda dramatik bir düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Birçok saha çalışmasında, zamanla su kalitesinin artması bir takım doğal etkenlere dayandırılmaktadır. Çevredeki zemin tabakalarının adsorban ve iyon değiştirici karakteristiği, çöktürme reaksiyonları, yeraltısularının doğal akışının sağladığı seyreltici ve dağıtıcı özelliği ve biyolojik dönüştürme reaksiyonları suyun eski halini almasında önemli rol oynamaktadır [66].

2.4.3.6 Yüzey sularının kirlenme riski

YKG operasyonu boyunca reaktör basıncı hidrostatik basıncın altında ayarlanabildiğinde kirleticilerin çevre katmanlara taşınması büyük ölçüde önlenabilir. Bununla birlikte, proses boyunca yüzeydeki gaz işleme tesisinde fazlaca miktarda proses suyu birikmektedir. Proses suyu, içeriğinde katran buharları, katı partiküller ve büyük miktarlarda su buharı bulunan sentez gazının gaz işleme tesisinin soğuk kısımlarıyla temasla kondenzasyona uğraması sonucu oluşmaktadır. Toplanan proses suyu yüzeyde gereğine uygun arıtılmazsa ciddi anlamda çevresel ve ekolojik etkilere

ve yüzey sularının kirliliğine sebebiyet verebilmektedir Oluşan proses suyu su, yağ, katılar ve katrandan oluşan 4 fazdan ibarettir. Üretilen proses suyundaki su miktarı kömürün nem oranı, oyuğa sızan yeraltısuları kaynaklı oluşan buhar miktarı ve gazlaştırma ajanı olarak beslenen su buharı miktarına bağlı olarak değişmektedir [63,70,74].

Çizelge 2.9: Zamana ve oyuktan uzaklığa bağlı fenol konsantrasyonu (mg/L) [66].

Gazlaştırma Sonrası Zaman (gün)	Yanık Kavite Bölgesine Uzaklık (m)		
	3	15	30
3	8	0.09	0.008
83	0.6	0.03	0.004
182	0.09	0.007	<0.001
280	0.04	0.003	<0.001
762	0.02	0.001	<0.001

Çizelge 2.10'da literatürdeki bir çalışmaya ait proses suyundaki katran, yağ ve su fazlarının organik kompozisyon değerleri verilmiştir. Değerlerden de görüleceği üzere su faz yüksek konsantrasyonlarda fenol (116-530 mg/L) içerirken, suda az çözünen PAH (110-200 µg/L) ve diğer organiklerin konsantrasyonları düşük profil sergilemektedir. Bu değerler yeraltısularındaki organik kirlitici içeriğiyle benzerlik göstermektedir. 2 farklı numuneye ait katran ve yağ fazları incelendiğinde, toplam organik içerik yüzdeleri %58-67 olup geri kalan kısımları hesaba katılmayan ağır bileşiklerden ibarettir. PAH fraksiyonu %10.5-14 iken, heterosiklikler %0.62-0.72 fraksiyonundadır [63].

2.5 Literatürde YKG Kaynaklı Yeraltı ve Yüzey Sularının Kirlenme Riskini İnceleyen DeneySEL Çalışmalar

YKG prosesi yan ürünleri ve atıklarının yeraltı ve yüzey sularını kirlenme riskini inceleyen birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda mineral ve organik kısım ayrı ayrı incelendiği gibi ikisinin beraber konu alındığı çalışmalar da mevcuttur. Çalışmaların içerikleri, yan ürünlerin sebep oldukları kirliliğin ağırlıklı olarak organik ve/veya inorganik olup olmaması paralelinde şekillenmektedir. Proses suyu ve çar organik ve inorganik kirlenme riski teşkil ederken, katran ve kül büyük çoğunluk itibarıyla sırasıyla organik ve inorganik kirliliğe sebep olmakta ve çalışmalar buna göre şekillenmektedir. Organik incelemeler PAH, BTEX (alkil bağlı bileşikler dahil), fenol ve heterosiklik bileşiklerini, inorganik incelemeler ise amonyum, sülfatlar ve

kloridler gibi iyonik bileşikler ve daha az konsantrasyondaki siyanür ve oldukça toksik birçok metal iyonlarını (Hg, As, Se gibi) kapsamaktadır.

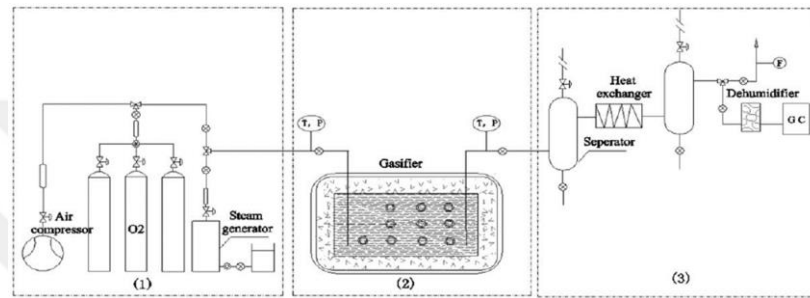
Çizelge 2.10: Katran, yağ ve suyun organik kompozisyonu [63].

Komponent	Numune 1 (%)	Numune 2 (%)	Su 1	Su 2
Toplam fenoller	7.4	10.5	530 mg/l	116 mg/l
Alifatik H.karbonlar	34.0	43	Ölçülmedi	Ölçülmedi
Alkil benzenler	2.0	2.0	Ölçülmedi	Ölçülmedi
Heterosiklikler	0.72	0.62	2460 µg/L	1000 µg/L
İki-halkalı PAH'lar	4.7	4.1	96 µg/L	62 µg/L
Üç-halkalı PAH'lar	6.0	4.2	82 µg/L	19 µg/L
Dört-halkalı PAH'lar	3.0	2.0	13 µg/L	20 µg/L
Beş-halkalı PAH'lar	0.47	0.19	9 µg/L	10 µg/L
Toplam organik	58	67	532 mg/l	117 mg/l

Xu ve ark.(2016)[75] İç Moğolistan Özerk Bölgesi (Çin) Houlinhe maden ocağına ait, 200x200x200 mm boyutlarındaki 16 adet linyit bloklarıyla yapay olarak oluşturdukları 800x400x400 mm boyutlarındaki kömür damarıyla yer üstünde YKG simülasyonu gerçekleştirmişler ve oluşan yarı-kokların (çar) hapsedilen yeraltısularına eser (trace) elementler ve toplam organik karbon (TOC) açısından liç davranımlarını incelemişlerdir. Gerçekte yeraltısuları, oyukta hapsedilmiş vaziyette, yani basınç altında bulunduğundan, normal basınçta simüle edilen liç davranımları gerçek durumu göstermeyecektir. Bu sebeple, gazlaştırma sonrası elde edilen yarıkokların, paslanmaz çelik liç kolonunda ve azot ortamında gerçekleştirdikleri 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 ve 2 MPa basınç altında liç davranımlarını incelemişlerdir.

YKG simülasyonuna ait akış diyagram Şekil 2.17'de gösterilmiştir. Gazlaştırma ajanı olarak oksijence zengin hava/su buharının 2 aşamalı kullanıldığı sistemde enjeksiyon ve üretim kuyuları arası mesafe 600 mm olup kuyular birbirine kömür damarı tabanından gazlaştırma kanalıyla bağlanmıştır. Oksijence zengin hava yardımıyla kömür damarı sıcaklığı 1000 °C'nin üzerine çıkarılmakta ve sonrasındaki su buharıyla gazlaştırma aşaması için yeterli miktarda termal enerji depolaması sağlanmaktadır. Su buharı beslemesinden dolayı sıcaklık 700 °C'ye düştüğünde, gazlaştırma için gerekli sıcaklığının yeniden tesis edilmesi adına oksijence zengin hava tekrar sisteme beslenmektedir. Bu şekilde çevrimsel olarak 15 saat sürdürülen proseste, %69.62 kadar yüksek konsantrasyonda H₂ üretimi sağlanmış olup sentez gazının ortalama kalorifik değeri 12.46 MJ/Nm³ seviyelerini görmüştür [75].

Liç davranımlarını incelemek için yarıkok numuneleri öğütölerek ve elenerek 1-3 mm boyutuna getirilmiş ve numune/su oranı 20g/1L olacak şekilde farklı basınç ve sürelerde (1, 2, 4 ve 6 saat) paslanmaz çelik kolonlarda ıslanmaya bırakılmışlardır. ICP-MS ve TOC analizör cihazlarından alınan veriler ışığında; TOC ve eser element konsantrasyonları (Mn hariç) basıncın artmasıyla başlangıçta artış gösterse bile, daha yüksek basınçlar (2 MPa) suyun stabilitesini arttırarak organik moleküllerin ve iyonların suya difüzyonunu engellemiş ve konsantrasyonlarda düşüşe sebebiyet vermiştir. Ayrıca elde edilen TOC değlerlerinin normal su değlerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir [75].



Şekil 2.17: YKG simölasyonuna ait akış diyagramı [75].

Wiatowski ve diğ.(2017)[13], Wierzchowice maden ocağında 501 no.lu, yaklaşık 465 m derinlikte, 5-6 m kalınlığında ve 6° eğimli kömür damarında (Katowice, Polonya) 60 gün sürdürdükleri ve oksijence zengin hava, hava, hava ve CO₂ karışımı ve azotlu hava ajanlarıyla gerçekleştirdikleri pilot ölçek YKG denemesi boyunca, periyodik olarak ve farklı günlerde elde ettikleri 6 katran numunesine ait tipik fiziko-kimyasal özellikleri kapsamlı olarak analiz etmişlerdir. Sistemin en alt noktasına, bu noktada birikeceğı düşünölen katran-su kondensatı için 3 adet separatör yerleştirilmiştir. Yüzeyde ise gaz arıtma tesisinin atık su tankında kondense olup toplanan katran-su karışımı titizlikle birbirinden ayrılarak katran numuneleri analiz edilmiştir.

230.5 ton kömürün gazlaştırılması sonlandırıldıktan sonra yüzeye taşınan separatörlere fazla miktarda katran biriktiğı gözlenmiştir. Proseste toplamda yaklaşık 65 ton kirli su (tar çıkarıldığında) kondense olmuş olup, susuz bazda, toplamda üretilen katranın sadece yaklaşık %40'ı (2.68 ton/6.68 ton) proses gazıyla yüzeye taşınabilmiştir ve gerisi, katranın ikinci bir termal krakingle fraksinasyona uğramasından ötürü yeraltında kalmaktadır [13].

Yapılan analiz çalışmalarında tar numunelerinin %40'lara (wt%) varan su içeriğine sahip oldukları gözlenmiştir. Yüzeyde toplanan katran numuneleri BTX ve bunların

türevleri, EPA 16 PAH'ları ve fenol içerikleri açısından GC/MS'le analiz edilmiştir. Numunelere ait konsantrasyon yüzdeleri Çizelge 2.11'de verilmiştir. Beklendiği üzere monoaromatiklere (BTX) rastlanmayan (<0.01, wt%) analizlerde, fenol içeriği nispeten daha yüksek olup, 4-metilfenol tüm numunelerde en yüksek konsantrasyonlu (1.25-4.21, wt%) fenol bileşiği olmuştur. Gazlaştırmanın ilerlemesiyle fenol ve naftalen türevlerinin toplam miktarı artmaktadır. 6. günde % 3.45 iken 55. gün ve sonrasında %12.08'lere yükselmiştir. Bu artışın, tar ürünlerinde stabil aromatik yapı oluşumuyla sonuçlanan ikincil (kraking, siklizasyon ve aromatikleşme) reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. PAH içeriğine bakıldığında; gazlaştırmanın ilerlemesiyle naftalen haricinde diğer 15 PAH bileşiğinin konsantrasyonunda, ilk 27 gün boyunca artış olurken daha sonraki günlerde sürekli bir düşüş gözlenmektedir. En yüksek konsantrasyonlu PAH bileşikler asenaftilen (2.49-3.35, wt%) ve fenantren (2.73-4.88, wt%) olmuştur. Naftalen, antrasen, fluoren, fluoranten ve pirenin konsantrasyonu %1'in üzerinde çıkmıştır [13].

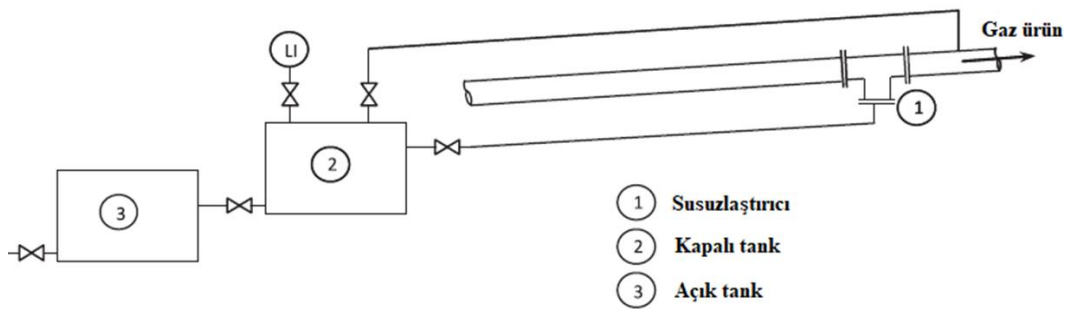
Çizelge 2.11: Tar numunelerinin BTX, fenol, ve PAH içerikleri (wt%) [13].

Bileşik	Numunenin alındığı gün					
	6. gün	14. gün	27. gün	34. gün	39. gün	55. gün
Benzen	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Toluen	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ksilen	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2-Metilnaftalen	0.34	0.23	0.30	0.29	0.38	0.75
1-Metilnaftalen	0.68	0.76	1.28	1.14	1.92	2.42
Fenol	0.15	0.16	0.36	0.27	0.65	0.57
2,4,-Dimetilfenol	0.19	0.18	0.36	0.37	0.79	0.75
2-Metilfenol	0.40	0.39	0.76	0.79	1.52	0.55
3-Metilfenol	0.21	0.17	0.37	0.40	0.96	0.92
4-Metilfenol	1.25	1.38	2.44	2.20	2.89	4.21
Toplam	3.45	3.93	6.21	5.71	9.92	12.08
Naftalen	1.25	1.38	2.44	2.20	2.89	4.21
Asenaftilen	2.49	2.80	3.45	3.09	2.84	2.71
Asenaften	0.45	0.39	0.64	0.56	0.58	0.46
Floren	1.42	1.63	2.55	2.41	2.62	2.69
Fenantren	2.73	2.87	4.88	4.44	4.21	3.38
Antrasen	1.11	1.08	1.48	1.35	1.92	1.73
Floranten	1.58	1.43	2.04	1.80	1.53	1.20
Piren	1.23	1.19	1.71	1.55	1.30	1.04
Benzo(a)antrasen	0.20	0.18	0.29	0.26	0.26	0.17
Krisen	0.19	0.20	0.29	0.26	0.24	0.16
Benzo(b+k)fluoranten	0.15	0.14	0.18	0.16	0.14	0.08
Benzo(e)piren	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.02
Benzo(a)piren	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.03
Perilen	0.10	0.10	0.12	0.10	0.09	0.04
Dibenzo(a,h)antrasen + İndeno(1,2,3-cd)piren	0.08	0.08	0.10	0.05	0.06	0.02
Benzo(g,h,i)perilen	0.05	0.07	0.07	0.04	0.04	0.02
Toplam	18.33	17.71	25.52	22.58	21.14	20.24

Monoaromatik ve PAH bileşiklerin konsantrasyon dataları ışığında tar oluşum (piroliz bölgesi) sıcaklık aralığı tahmin edilebilmektedir. Mono bileşikler ve naftalen - antrasen sırasıyla, 500-600 °C ve 700-1000 °C aralığında oluşup, sırasıyla 700 °C’de ve 1000-1100 °C aralığında dekompoze olmaktadır. Monoaromatiklerdeki ve naftalen içeriğindeki artış piroliz sıcaklığının 700 °C’nin üzerinde olmasına ve antrasenin prosesin sonuna doğru konsantrasyonundaki azalmanın nedeninin kuvvetle muhtemel 1000 °C’ın üzerindeki sıcaklıklara çıkılmasından kaynaklanmasına binaen, piroliz bölgesindeki sıcaklık tahmini olarak 700-1000 °C aralığındandır [13].

Kapusta ve diğ.(2013)[10], gerçekleştirdikleri oldukça geniş kapsamlı çalışmalarında, yeraltısularının kirlenme riski doğrultusunda YKG sonucu oluşan proses suyunun organik ve inorganik içerikçe karakterizasyonu, gazlaştırma sahası çevresindeki yeraltıları kalitesi ve post-gazlaştırma oyuk ortamındaki çar, tar ve külün inorganik kirleticilerce çevresel etkilerini incelemişlerdir. YKG düzeneği, çevresinde yüzeyin 10 m ve 12 m altında bulunan iki adet yeraltısuyu akiferi bulunan, Mikołów (Polonya)’daki Barbara Deneysel Maden Ocağı’nın 310 no.lu sığ derinlikteki kömür damarında (30 m) kurulmuştur. 15 m boyu ve 0.15 m iç çapındaki gazlaştırma kanalına sahip YKG reaktöründe 355 saat (~15 gün) boyunca gazlaştırma gerçekleştirilmiş olup, proses sonlandırıldıktan itibaren 40 gün boyunca N₂ beslemesiyle soğumaya bırakılmıştır.

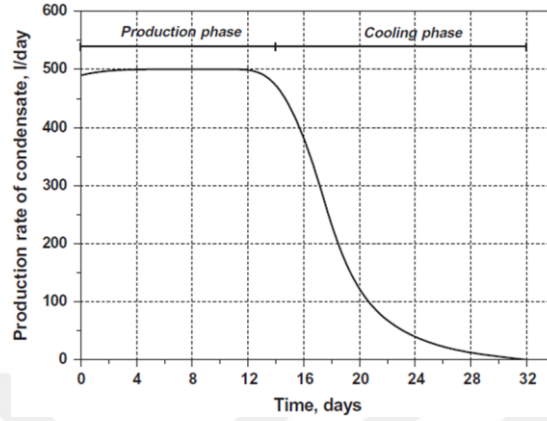
Çevre kirliliğini önleme adına, yeraltında kurulan ve Şekil 2.18’deki düzenek yardımıyla proses boyunca kondense olan proses suları toplanmış ve belirli periyotlarda üretilen sudan numune alınarak analiz edilmiştir [10].



Şekil 2.18: Proses suyu toplama düzeneği [10].

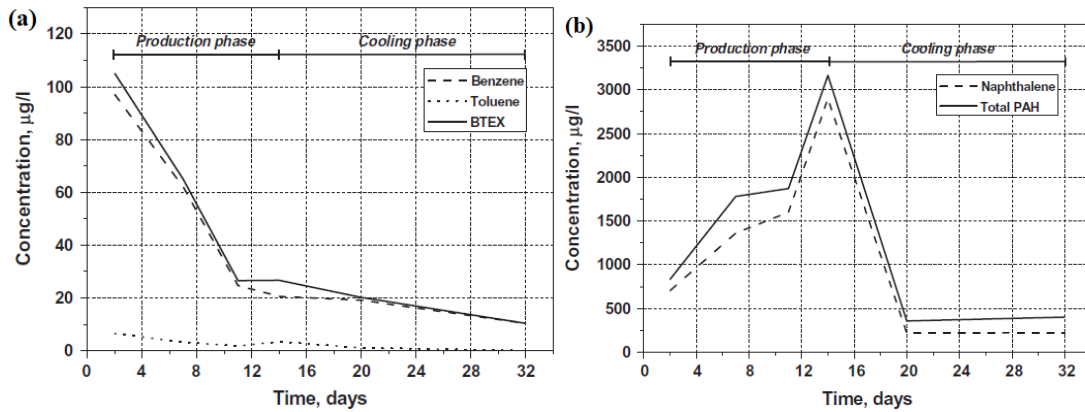
Üretilen suyun debisine ait grafik (Şekil 2.19) incelendiğinde; üretim aşaması boyunca (355 saat), günlük yaklaşık 500 kg proses suyu toplanmıştır. Proses durdurulduktan itibaren proses suyu debisinde sert bir düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte, proses boyunca üretilen proses suyu miktarı ~9 tondur ve suyun büyük çoğunluğu yeraltında

kalmaktadır. Barındırdıkları polar hidroksil grupların suda iyi çözünmelerini sağladığı yüksek konsantrasyonlardaki fenoller, BTEX, PAH bileşikleri ve ağır metaller, amonyum ve siyanürler gibi bir çok inorganik kirletici içeriği çevre kirliliği açısından büyük risk taşımaktadır [10].



Şekil 2.19: Gazlaştırma ve soğutma aşamalarında üretilen proses suyu debisi [10].

Proses sonlandırılmasıyla beraber, proses suyu debisinde hızlı bir azalma olmasına rağmen, proses suyunun tamamen kondense olup toplanma işleminin durması 14 gün daha devam etmiştir. Prosesten çıkarılan önemli bir sonuç da proses suyu parametrelerinin zamanla değişime uğramasıdır. BTEX, PAH gibi aromatik hidrokarbonlar veya As, Se ve Hg gibi kolay uçucu elementler gibi uçucu kontaminant dağılımına etki eden en önemli parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Mesela, BTEX gibi hafif aromatiklerin proses başlangıcında devolatilize olmaları ve sıcaklık artışıyla beraber büyük yapıli aromatik bileşiklerin oluşumuyla sonuçlanan kimyasal tepkimeler dolayısıyla gazlaştırma ilerledikçe ve soğutma aşamasında BTEX konsantrasyonunda düşüş yaşanmıştır (Şekil 2.20a).



Şekil 2.20: a) Benzen, toluen ve BTEX konsantrasyonundaki değişim, b) Naftalen ve toplam PAH konsantrasyonundaki değişim [10].

Üretim aşamasında, sıcaklığın etkisiyle PAH emisyonunda artma gözlenirken, sıcaklığın düşmesiyle ağır PAH bileşiklerin kondense olma yoğunluğunun artmasına sebep olan soğuma işleminin başlangıcında keskin bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 2.20b). Sonuç olarak toplanan proses sularının, kontaminat içeriklerinden dolayı, yüzey sularına salınmadan önce değişken fizikokimyasal parametrelere ayak uydurabilecek atık su arıtma tesislerinde işlem görmeleri gerekmektedir [10].

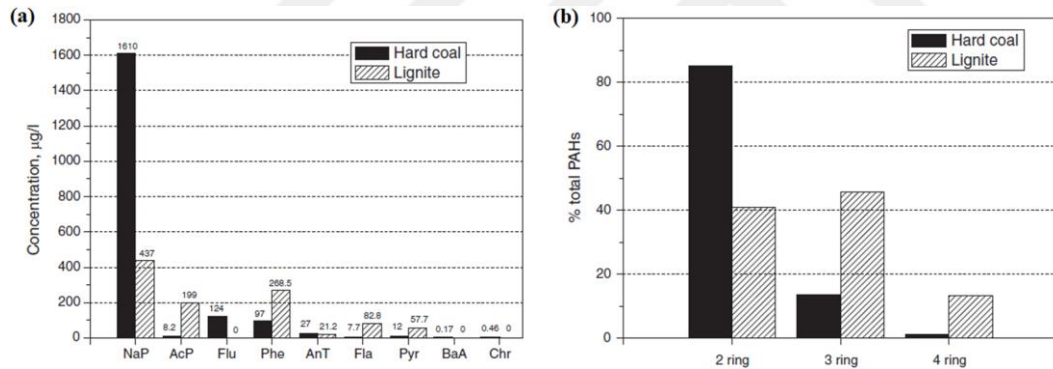
Kapusta ve diğ.(2013)[10], bu çalışma kapsamında post-gazlaştırma oyuk bölgesinde kalan taban külü ve çarın bölgeyi işgal eden yeraltısuyunu kirletici etkisini incelemişler ve sonuçta bu katı yan ürünlerdeki ağır metal ve metaloidlerin dağılımını, kömürdeki konsantrasyonlarının ve YKG boyunca uçuculuklarına etki eden fizikokimyasal özelliklerinin bir fonksiyonu olduğunu gözlemlemişlerdir. Volatilitesi düşük olan Fe, Ti, Mn ve Al elementleri nispeten fazla konsantrasyonda tespit etmişlerdir. Bunun sonucunda, YKG operasyonu durdurulduktan kısa süre sonra yeraltısularının bu elementlerce (Ti hariç) konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Hg, Pb, As, ve Se gibi kolay uçucu elementler proses boyunca çevreye kaçma eğilimindedir ve yüzeydeki gaz arıtma sisteminde hapsedilen tar kondensatlarının içeriğini ciddi anlamda zenginleştirmektedir. Uçucu elementlerin çevreye zararlı olduğu düşünülse de bu eğilimleri daha kontrol edilebilir ve kolayca uzaklaştırılabilir olmalarını sağlamaktadır.

Fergusson (2015)[76], yapmış olduğu çalışmada Queensland eyaletindeki (Avustralya) Surat Kömür Havzası'nda yer alan YKG atık su işleme tesisinden alınan YKG atık suyu ve çamurunun (sludge) ana organik ve inorganik kimyasal ve koku özelliklerini incelemiştir. Ayrıca gazlaştırma YKG atık su işleme aşamasında gerçekleştirilen oksidasyon, biyostimülasyon ve metal ayrıştırma işlemlerinin rollerini incelemiştir. Bulgular, YKG atık su ve çamurunun oldukça nafoş kokulu ve yüksek konsantrasyonlarda benzen, toluen, bir dizi petrol hidrokarbonları ve fenol bileşikleri içerdiğini göstermektedir. Bununla birlikte, düşük seviyede ağır metallere rastlanmış olup PAH, pestisitler ve poliklorlanmış bifenillere rastlanmamıştır (<0.1, algılama sınırının altında). Oksidasyon ve biyostimülasyon işlemlerinin her ikisinin de organik kontaminant türlerinin >%95 ve metal ayrıştırma işleminin inorganikleri >%94 seviyelerinde yok ettiğini gözlemlemiştir.

Kapusta ve Stan'czyk (2011)[71], yaptıkları çalışmada Bielzowiche madeni taşkömürü ve Bełchatów açık kömür maden linyitini ayrı ayrı YKG simülasyonuna

tabi tutmuşlardır. Çalışmalarında YKG simülasyonları boyunca üretilen yeraltısu kontaminantlarının oluşum süreçlerini ve salınımlarını kömür kalitesi açısından kıyaslamayı amaçlamışlardır. Her iki kömür tipi için, kalitatif ve kantitatif açıdan neden oldukları kontaminasyon profillerinde önemli farklılıklar tespit etmişlerdir. Analizlerden yola çıkarak, kontaminantların oluşumunun kömür kalitesi ve elementel kompozisyonu ve gazlaştırma sıcaklığının bir fonksiyonu olduğunu belirlemişlerdir. Linyite kıyasla taşkömürü gazlaştırmasında proses suyunun toplam organik ve inorganik kontaminant yükü büyük ölçüde yüksek çıkmıştır. Ayrıca reaksiyon pH'ının proses suyundaki ağır metal konsantrasyonuna etki ettiği görülmüştür.

Organik bileşiklerin proses suyundaki dağılımında ise kömürün makromoleküler yapısı ve sıcaklık önemli faktörler olmuşlardır. Şekil 2.21'de de gösterildiği üzere, oldukça aromatize yapısıyla taşkömürü hatırı sayılır miktarlarda aromatik bileşik kaynağı olmuştur ve tek ve iki halkalılarının çoğunluğu söz konusudur. Linyitte ise taşkömürüne kıyasla üç ve dört halkalılarının katkısı nispeten daha yüksek olmuş ve PAH bileşiklerinin konsantrasyon değerleri birbirine yakın seyretmiştir [71].



Şekil 2.21: Taşkömürü ve linyit kondensatlarındaki a) belirli PAH bileşiklerinin konsantrasyonu, b) toplam kaynaşmış aromatik halka sayısı bakımından PAH dağılımı [71].

Strugała-Wilczek ve Stan'czyk (2016)[77] farklı kalitedeki kömürlerin YKG'sı sonucu oluşan oyuk kalıntılarındaki (çar ve kül) metallerin deiyonize su ve mineralizasyon açısından oldukça farklılık arzeden iki farklı maden suyuna liçing (leaching) davranımlarını inceleyerek kalıntıların çevresel tehdit oluşturup oluşturmadıklarını araştırmışlardır. Çar ve kül örnekleri Barbara deneysel maden ocağındaki georeaktörde gerçekleştirilen taşkömürü gazlaştırması (5364 kg), Bobrek-Centrum madeninden alınan artifisiyel taşkömürü damarıyla (3.5x0.4x0.4m) gerçekleştirilen YKG simülasyonu (786 kg) ve Turów madeninden temin edilen büyük kütleli ortho-linyit numuneleriyle (7x0.8x0.8m) gerçekleştirilen YKG

simülasyonundan (4920 kg) elde edilmiştir. Liçing testleri gerçekleştirildikten sonra elde edilen elüatların fizikokimyasal yapısı analiz edilmiş ve metallerin mobilitesinin, yani su fazına liç olma yeteneklerinin belirlenmesini sağlayan dağılım katsayıları (k_d) hesaplanmıştır. Uçucularına göre 3 gruba (uçucu, yarı-uçucu, non-volatile) ayırdıkları metallerin değişen liçing davranımlarının gazlaştırma prosesi koşulları, elementin kendine has özellikleri, kömür tipi ve organik ve inorganik içeriğinden kaynaklanabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Linyit kalıntıları taşkömürü kalıntısına göre su fazına daha alakalı olmuşlardır. Ayrıca test edilen elementlerin çoğunluğunun char atıklarına nazaran kül atıklarından daha güçlü derecede liç olduklarını tespit etmişlerdir. Elüatlarda Cr, Pb, veya Cd gibi elementlerin varlığı gazlaştırma atıklarındaki toksik metallerin yeraltısularına liç olabileceğini ve göz ardı edilemeyecek çevresel kirliliğin söz konusu olabileceğini göstermektedir.



3. YKG KALINTILARININ PAH İNCELEMESİ

Daha önceki bölümlerde YKG aşamasında ve sonrasında oluşan proses suyu, kül, tar ve çar gibi kalıntılar çevresel riskleri açısından geniş kapsamlı ele alınmıştı. Tezin bu bölümünde ise tar ve çar kalıntıları içerdikleri PAH bileşiklerinin karakterize edilmeleri açısından incelenecektir.

3.1 Tar ve Çar Kalıntıları

Çar, gazlaştırma sonrası yanma bölgesinde terkedilen ve reaksiyona girmemiş karbon atomuyla beraber silisyumlu kül içeren ince yapılı gazlaştırma katı atığıdır. Kömür orijini ve proses koşullarına bağlı olarak çar yüksek miktarda dönüşmemiş karbon barındırabilmektedir. Sahip olduğu biçimsiz yapısı oldukça iyi porsu yapılar barındırdığından adsorban ve aktif karbon olarak potansiyel kullanıma sahiptir [4,10,78-79]. Xu ve ark. (2017)[79] yapmış oldukları çalışmada YKG sonucu oluşan yarı-kokların yapısal karakteristiklerini ve proses dolayısıyla kirlenen yeraltısuyundaki fenol bileşiklerini adsorbe etme potansiyellerini araştırmışlardır. Çalışmalarında yarı-kokların maksimum fenol giderme kapasitesinin yaklaşık %35 seviyesine ulaştığını gözlemlemişlerdir.

Tar, yani katran farklı fonksiyonlara ve geniş molekül ağırlık dağılımına sahip aromatik bileşiklerin ve temel olarak kondense arenler ve türevlerinin kondensatlarından oluşan oldukça kompleks yapılı bir materyaldir. Tar ayrıca kömür piroliz gazlarıyla sürüklenen pülverize kömür, çar ve diğer katı partikülleri de bünyesinde barındırmaktadır. BTEX, fenoller, PAH'lar gibi ve diğer küçük molekül ağırlıklı ve kaynama noktalı bileşiklerin yanında tarın on binlerce organik bileşiklerden oluştuğu ve bu bileşiklerin molekül ağırlıklarının binlerle ifade edilebilecek seviyede olabileceği tahmin edilmektedir [18-19,22].

YKG'de tar oluşumu, ham sentez gazının kömürün pirolizinden dolayı açığa çıkan uçucu bileşenlerin buharlarını ve diğer katı partikülleri yüzey gaz işleme ünitesine sürüklemesi ve gazın soğuması sonucu uçucu bileşenlerin suyla birlikte kondense olmasıyla gerçekleşmektedir. Tar oluşumu kömür damarındaki sıcaklık 350–400 °C

değerlerine ulaştığında başlamakta ve yaklaşık 1000 °C’de sona ermektedir. İki aşamalı kömür pirolizine göre tar oluşumu iki aşamaya ayrılmaktadır. İlk aşamada kömürdeki uçucu bileşenlerin termal bozunması gerçekleşirken, ikinci aşamada tar komponentleri, daha çok, tarın reaktörde alıkonma zamanı ve sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen, kısmi yanma ve kraking gibi kimyasal proseslere maruz kalmaktadır. Yani reaksiyon bölgesinde ne kadar uzun süre kalırsa ve yüksek sıcaklıklara çıkılırsa, tarın krakinge maruziyeti o kadar fazla olmaktadır. Bu ikinci kraking aşaması uzun iletim borularındaki gaz akışı esnasında gerçekleşmektedir. Boruların başlangıç ve bitişindeki sıcaklık farklarından ötürü kaynama noktalarına göre hafif komponentler yüzeye daha yakın kondense olurken ağır bileşikler kömür damarına yakın kondense olmaktadır. Dolayısıyla gazlaştırma prosesi boyunca tar bileşiminde tek ve iki halkalı aromatik bileşik içeriği değişebilmektedir. [13,80].

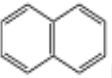
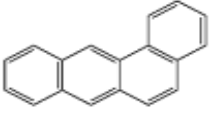
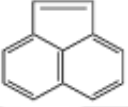
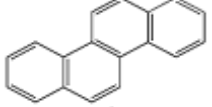
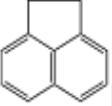
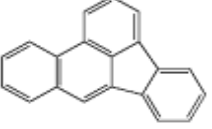
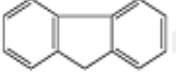
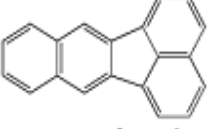
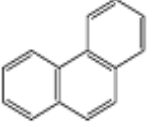
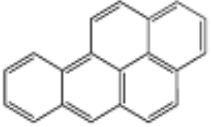
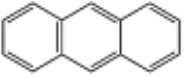
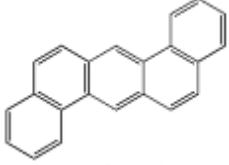
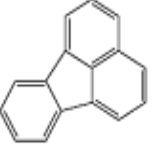
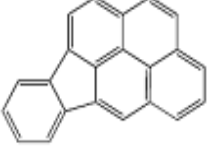
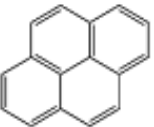
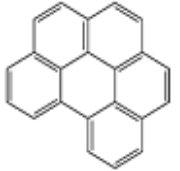
3.2 Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Bileşikleri

Gazlaştırma prosesinin daha çok erken safhalarında kömürün kompleks organik bileşiklerce bir dizi yapısal parçalanmalara maruz kalması sonucu oluşan tar ve çar kalıntılarında birden fazla halkalı aromatik yapılar konsantre olmaktadır. Bu aromatik yapılar potansiyel olarak kanserojen ve mutajenik olmakla ön olana çıkmaktadır [14,81]. Bu nedenle YKG prosesi sonucu oluşan çar ve tarın mutlaka organik kirletici içeriğiyle alakalı ele alınması gerekmektedir [10]. Gazlaştırma prosesi sonrası yeraltında terkedilecek olan bu maddeler çevreyi ve insan sağlığını tehdit eden ve ekonomik açıdan hammadde olarak değerlendirilebilme potansiyeli olan organik yapıda polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ihtiva etmektedir [4,13,22].

YKG prosesi sonucunda PAH bileşikleri yeraltısularına karışabilmektedir. Toksik ve özellikle 2-6 aromatik halkaya sahip olanlarından bazılarının kanserojen olmalarından dolayı oldukça tehlikelidirler. PAH bileşikleri soluma, yeme, içme gibi yollarla insan vücuduna kolaylıkla girebilmektedir. İnsan kanser vakalarının büyük bir kısmının PAH bileşiklerinden kaynaklandığı söylenmektedir [4]. Potansiyel tehditleri göz önüne alınarak, ABD Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA) tarafından 16 PAH bileşiği öncelik verilen bileşikler listesine alınmıştır. Bunlar naftalen (NaP), asenaftilen(AcPy), asenaften (AcP), floren (Flu), fenantren (Phe), antrasen (Ant), floranten (Fla), piren (Pyr), benzo[a]antrasen (BaA), krisen (Chr), benzo[b]floranten (BbF), benzo[k]floranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-c,d]piren (Ind),

dibenzo[a,h]antrasen (DBA) ve benzo[ghi]perilen (BghiP) bileşikleridir. Bu bileşiklerden 7'si (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, Ind, DBA) insanlar için muhtemel kanserojen olarak EPA tarafından kategorize edilmişlerdir. Çizelge 3.1'de bu bileşiklere ait halka sayısı, kaynama noktası, molekül ağırlığı, kimyasal formül ve moleküler yapıları verilmiştir [1-14,82].

Çizelge 3.1: EPA 16 PAH'larına ait bazı özellikler (T_b - Kaynama Noktası) [2].

PAH	Halka	T_b , °C	Moleküler Yapı	PAH	Halka	T_b , °C	Moleküler Yapı
Naftalen	2	218		Benzo[a]antrasen	4	438	
Asenaftilen	3	280		Krisen	4	448	
Asenaften	3	279		Benzo[b]floranten	5	481	
Floren	3	295		Benzo[k]floranten	5	480	
Fenantren	3	340		Benzo[a]piren	5	495	
Antrasen	3	342		Dibenz[a,h]antrasen	6	524	
Floranten	4	384		İndeno[1,2,3-cd]piren	6	536	
Piren	4	394		Benzo[g,h,i]perilen	6	550	

Literatüre göz atıldığında modern enerji ve çevre araştırmalarında PAH oluşumu ve emisyonu araştırmaları aktif ve geniş şekilde yer bulmaktadır. Literatürde diğer PAH'lara nispeten bu bileşiklere ait daha fazla bilginin olması, diğer PAH'lardan

potansiyel olarak daha tehlikeli olup temsilcileri konumunda olmaları ve yaşanan çevrede daha fazla maruz kalınma olasılığına sahip olmaları nedeniyle araştırmalar daha çok 16 PAH üzerine teksif edilmektedir [1-14,82].

3.3 PAH İncelemeleri

PAH karakterizasyonu ile alakalı yapılan çalışmalar daha çok uçucu organik bileşikler (VOC), küçük molekül ağırlıklı (LMW) ve büyük molekül ağırlıklı (HMW) bileşikler ve oligomerik yapılar üzerine yoğunlaşmıştır. PAH bileşikleri uygun yöntemlerle geri kazanılmaktadır ve uygun analitik yöntemlerle analiz edilerek karakterize edilmektedir. Yapılan çalışmaların neredeyse bütününde PAH geri kazanımı çözücü (organik) ekstraksiyonu ile yapılmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu ile, çözücünün çözme kapasitesine bağlı olarak kalıntılardan çözebileceği bileşenleri bünyesine alması sağlanır ve çözebileceği ve çözemeyeceği fraksiyonlar elde edilir. Yapılacak analizler daha çok bu fraksiyonlar üzerinden yürütülür [8,22-24,82].

Çözücü ekstraksiyonunun öne çıkan özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

- Tar ve çarın kompleks yapısını daha sade hale getirme ve daha iyi analiz edilmelerini sağlamaktadır [2,16-17,24,84].
- Küçük ve büyük yapıları PAH sistemlerinin yapısal özellikleri ve uçuculuk, molekül ağırlığı dağılımı ve karbon ağırlığının alifatik/aromatiklik durumu gibi kısmi spektroskopik izlerinin açığa çıkmasını sağlamaktadır [24].
- Karakterizasyon için faydalanılan GC, GC/MS, FT-IR, NMR gibi ve daha birçok analitik yöntem örneklerin uygun çözücülerde çözünmesini gerektirdiğinden analizler için önemli yere sahiptir [2,15,17].
- Kalıntıların potansiyel olarak endüstriyel açıdan değerlendirilmelerine zemin hazırlamaktadır. Mesela, mezofaz karbon materyallerin oluşturulması için uçucu fraksiyonun giderilmesi ve çözünmeyen fraksiyonun elde edilmesi gerekmektedir [23]. Ayrıca karbonlaşma prosesinin ilerleyişinin analiz edilmesinde önemli bir yere sahiptir [2,15].

3.4 Çözücü Ekstraksiyon Yöntemleri

PAH geri kazanımında Soxhlet ekstraksiyonu ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri yaygın kullanılan konvansiyonel ve ekonomik yöntemlerdir. Bunun yanında, son

zamanlarda geliştirilen süperkritik akışkan, basınçlı sıvı, mikrodalga-yardımlı ve hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonları öne çıkmakla birlikte bu yöntemler genelde spesifik durumlarda tercih edilmektedir. Yeni ekstraksiyon yöntemleri Soxhlet ve ultrasonik yöntemleriyle kıyaslanarak değerlendirilmektedir. Yani, elde edilen PAH konsantrasyonları Soxhletle uyumlu değerler veriyorsa ve yeni teknik daha hızlı ve az çözücü harcıyor ise daha ekonomik olduğu çıkarımıyla hareket edilmektedir [21].

Ultrasonik banyo kullanılarak yapılan ekstraksiyon, çözücünün kaynama noktasına yakın sıcaklıkta yapılabildiği gibi, oda sıcaklığında (25°C) yüksek verimde işlem gerçekleştirilebilmektedir. Ultrasonik banyoda sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi için gerekli süre 15-30 dakika olmaktadır ve bu işlem az miktarda çözücü gerektirmektedir [2,15-20]. Bununla birlikte, uzun süre ultrasonik etkiye maruz kalan PAH bileşikler dekompoze olarak hesaplanacak PAH konsantrasyonları hakkında yanlış yorumlamalara sebebiyet verebilmektedir [2].

Soxhlet ekstraksiyonu basit, ucuz ve literatür çalışmalarına bakıldığında PAH karakterizasyonu açısından en çok tercih edilen yöntemdir. Yüksek verim sağlamanın yanında belki de bu yöntemi öne çıkaran en önemli özelliği PAH geri kazanımının diğer yöntemlere göre daha iyi olmasıdır. Süperkritik sıvı ve hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonları gibi yeni tekniklerinden genellikle daha üstün performansa sahip olabilmektedir [11]. Soxhlet ekstraksiyonu düşük ekstraksiyon verimine sahip çözücüler için ultrasonik ekstraksiyona göre yüksek verim sağlamaktadır. Bu durum, işlem çözücünün kaynama noktasında gerçekleştiğinden dolayı Soxhlet işlemine tabi tutulan numunenin taze çözücüyle yüksek sıcaklıkta saatler süren beraberliğinden kaynaklanmaktadır. Ancak yüksek ekstraksiyon kabiliyetine sahip çözücülere baktığımızda verimin çok artmadığı görülmektedir. Soxhlet ekstraksiyonunun ait kısıtlamalara bakıldığında; fazla hacimde çözücü gerektirdiğinden proses ekonomisini olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca uzun süren ekstraksiyon işlemi gerektirmektedir (6-72 saat) [2,15].

3.5 Ekstraksiyonda Kullanılan Çözücüler ve Çözücülerin Ekstraktif Kabiliyetlerinin İncelenmesi

Ekstraksiyon işleminde en önemli parametrelerden biri nitekim işlemde kullanılan çözücü sistemidir. Literatüre göz atıldığında PAH geri kazanımında en çok diklorometan, toluen, metanol, toluen/metanol'ün belirli oranlarda karışımı, etil asetat,

oldukça polar ve kuvvetli bir çözücü olan 1-metil-2-pirolidon (NMP), kinolin, aseton, karbon disülfid, petrol eteri gibi alifatik ve aromatik yapıları çözücü sistemleri kullanılmaktadır [2-3,8,18,22,24-26,85].

Çözücü sistemlerinin ekstraktif kabiliyetiyle alakalı literatürde yapılan çalışmalara göz atıldığında çözücünün polarlığı, ekstrakt ve rafinat kısımlardaki aromatik C-H bağ konsantrasyonu, dağıtıcı çözünürlük parametresi, orto-yerdeğiştirme indeksi, H bağı oluşturma gibi parametreler incelenmiştir. Guillén et al. [86] kömür katranı ile onun ekstrakt ve ekstraksiyon kalıntılarının farklı organik çözücülerdeki yarıkantitatif FT-IR analizini yaptıkları çalışmalarında ekstraksiyon artığının aromatik C-H bağ konsantrasyonunun çözme kabiliyeti zayıf olan çözücülerde en fazla olduğunu tespit etmişlerdir [16,84]. Benzer verimliliğe sahip olup daha küçük dağıtıcı çözünürlük parametresine sahip olan çözücü ekstraktlarının en yüksek aromatikliğe ve orto-yerdeğiştirme indeksine sahip olduğunu ve küçük polarlığa ve H bağı parametresine sahip çözücülerin (CCl₄, toluen, CS₂ gibi) ekstraktlarının katranın aromatikliğine ve orto-yerdeğiştirme indeksine çok yakın değerlere sahip olduğunu belirlemişler. Blanco ve Guillén [84]'in yapmış oldukları çalışmada, çözücünün verimliliğinde en etkili çözünürlük parametresi çözücü dağıtıcı komponenti olmaktadır. Ayrıca belirli değerleri aşmadığı müddetçe, polarlık ve hidrojen bağı etkileşimini artırma kabiliyeti çözücünün verimliliğini arttıran özellikleridir.

Guillén et al. [15] diğer bir çalışmalarında, kömür katranının 27 farklı organik çözücüyle Soxhlet ve ultrasonik banyo ekstraksiyonunu gerçekleştirerek bu yöntemlerin uygunluğunu test etme ve yöntemleri kıyaslamaya yanısıra, organik çözücülerin fizikokimyasal özelliklerinin ekstraktabiliteye etkisini araştırmışlardır. Bu doğrultuda, yüksek yoğunluğa ve düşük viskoziteye sahip çözücülerin ekstraksiyon deneylerinde en iyi tekrarlanabilirliğe sahip çözücüler olduğunu tespit etmişlerdir.

Guillén et al. [16] kömür katranı ekstraktının farklı karakterlerdeki organik çözücülerle elde edilen uçucu fraksiyonunu yarıkantitatif GC analizine tabi tuttıkları bir diğer çalışmada çözücülerin hepsinin benzer fonksiyonel grupları ekstrakte edebildiklerini, ancak bu durumun çözücünün cinsine bağlı olarak konsantrasyon bazında farklılık arzettiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca genel itibarıyla, bir çözücü ne kadar fazla kromatograf edilemeyen büyük molekül ağırlıklı PAH ekstrakte ediyorsa çözücünün o kadar yüksek ekstraksiyon kapasitesine veya kabiliyetine sahip olduğunu ve düşük kabiliyetli bir çözücünün uçucu fraksiyonun tamamını ekstrakte edemediğini, orta

seviyedeki bir çözücünün yüksek seviyedeki gibi uçucu fraksiyonun tamamını ekstrakte edebildiğini tespit etmişlerdir.

Ayrıca literatürde belirtildiği üzere kalıntıların ekstraksiyonla fraksiyona ayrılmasında organik çözücünün artan polarlığı üzerinden bir konsept oluşturulsa da polaritenin etkisi tam manasıyla izah edilememektedir. Bunun nedeni kalıntıların, özellikle tarın oldukça fazla sayıda uçucu ve oligomerik bileşiklerden oluşan kompleks yapısından kaynaklanıyor olmalıdır [15-16,23-24].

Ele alınması gereken bir diğer parametre porozitedir. Porozitenin ekstraksiyon işlemine etkisine baktığımızda, Zhao ve ark. [8], Soxhlet ekstraksiyon yöntemini kullanarak farklı kalitedeki kömürlerin PAH içerikleriyle kömürlerin elementel kompozisyonları arasındaki ilişkiyi gözlemledikleri çalışmalarında, artan kömür kalitesiyle, yani kömürün karbon içeriğinin %50-85 arasında artmasıyla 4 ve üzerinde halkaya sahip PAHların, antrasit gibi yüksek kaliteli kömürlerde de 3 ve üzerinde aromatik halkaya sahip PAHların ekstrakte edilemediğini gözlemlemişlerdir. Hatta ekstrakte edilen toplam PAH miktarı en az antrasitte (1.21 mg/kg) olmuştur. Bu durumu, artan kömür kalitesiyle porozitenin azalması arasında hemen hemen lineer bir ilişki olmasına yormuşlardır.

Niu ve ark. (2017)[87] kömür gazlaştırma tar kalıntısını farklı özelliklerdeki 22 çözücüyle Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutmuşlar ve Hansen çözünürlük parametre teorisini uygulayarak deneysel sonuçlarla ilişkilendirmişlerdir. Deneyler sifondaki çözücü kendi rengine ulaşınca durdurulmuş ve kuru bazda ekstraksiyon oranı ve hızı hesaplanmıştır. Hidrojen bağı oluşturma, elektron alıp-verme ve atom yarıçapına göre A, B, AB ve N tipi olarak sınıflandırılan organik çözücüler, tipleri ve ekstraksiyon oranları bazında kıyaslanmıştır. Toluen ile benzen gibi N tipi ve butil asetat ile dimetil karbonat gibi B tipi çözücülerin yüksek ekstraksiyon oranlarını dipol momenti ve dielektrik sabitinden ziyade çözücü tipine bağlamışlardır.

Ekstrakte edilen PAH bileşikleri N tipi yapıda olduklarından benzen ve toluenin etkin ekstraksiyon kabiliyetlerini aynı tipteki PAH'ları ekstrakte edebilmelerine ve birbiri arasında karışabilir olma (intermiscibility) teorisine yormuşlardır. Etil asetatın ise B tipi olmasına rağmen N tipi PAH'ları ekstrakte edebilmesini, etil asetatın kendi moleküllerine göre PAH'larla arasında daha güçlü van der waals kuvveti oluşturmaya bağlamışlardır.

N ve B tipi çözücü olmamasına rağmen etkin verimlilik sağlayan çözücüler için moleküller arası dispersiyon kuvvetleri (δ_d), polar etkileşimler (δ_p) ve hidrojen bağı oluşturma (δ_h) Hansen çözünürlük parametrelerini ön plana çıkarmışlardır. Bu parametrelere bağlı Hildebrand çözünürlük parametresi (δ) ve çözünen maddenin çözücünde çözünme direncini ifade eden çözünürlük parametre mesafesi (R) sırasıyla Denklem 3.1 ve Denklem 3.2'den elde edilmektedir:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (3.1)$$

$$R^2 = 4(\delta_{d_2} - \delta_{d_1})^2 + (\delta_{p_2} - \delta_{p_1})^2 + (\delta_{h_2} - \delta_{h_1})^2 \quad (3.2)$$

PAH bileşiğiyle aynı veya oldukça yakın δ değerine sahip çözücülerin o bileşiği çok iyi çözebildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca küçük R değerleri çözücünün çözme kapasitesini arttırmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda aseton, diklorometan, piridin, tetrahidrofuran gibi çözücülerin naftalen, floren ve metil-naftalen gibi kendilerine yakın δ değerine sahip (20.2 MPa^{0.5}) PAH'ları etkin olarak çözdüğünü gözlemlemişlerdir. Benzen ve toluen gibi daha küçük δ değerine sahip (18.5) çözücülerin daha üstün çözme performansını ise potansiyel olarak yukarıdaki çözücülere göre daha küçük R değerine sahip olmalarına yormuşlardır [87].

Aşağıda PAH karakterizasyonu için ekstraksiyon işleminde kullanılan çözücü sistemi seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar vurgulanmıştır:

- Karakterizasyon işlemlerinde çok sık kullanılması ve yüksek çözme verimliliğine sahip olmalıdır [11,86].
- Çok yüksek kaynama noktasına sahip olmamalıdır. Mesela kinolin (C₉H₇N) yüksek kaynama noktasına (237.1 °C) sahip olduğundan Soxhlet ekstraksiyonu sonucu eliminasyona tabi tutulduğunda problemlere yol açmaktadır. Uzun süren ekstraksiyon işlemine ve yüksek sıcaklığa maruz kalan kalıntıların kimyasal yapısı çözünme esnasında değişebilmektedir [15].
- Ekonomik ve rejenerasyonu kolay olmalıdır [11].
- Yüksek yoğunluğa ve düşük viskoziteye sahip olmalıdır [15].
- PAH bileşikler aromatik bileşikler, alifatiklerden kuvvetle muhtemel daha iyi ekstrakte etmektedir. Absorbe edilen bileşiklerin doğrudan yerini almalarından ve ampirik kural olarak bakıldığında benzerin benzeri çözmesinden kaynaklandığı söylenebilir [11,87].

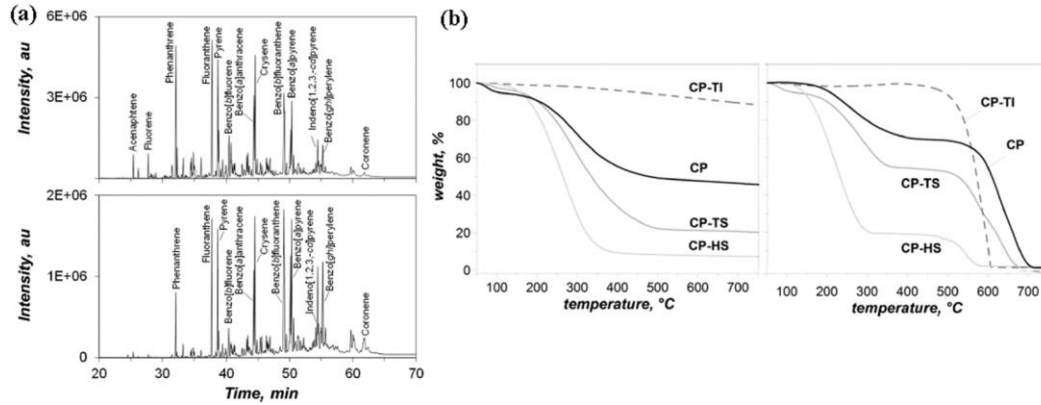
3.6 Literatürde Yapılan Örnek Çalışmalar

Wang ve diğ. (2016)[22] sabit yataklı kömür gazlaştırıcıların sayısının ciddi anlamda arttığı Çin’de proses sonucu oluşan tar kalıntılarının baş edilemez boyutlara ulaşmasından dolayı kalıntıları çevresel açıdan daha güvenilir hale getirmek amacıyla düşük maliyetli, toksisiteli ve kaynama noktalı (77 °C) etil asetatla (EA) çözücü ekstraksiyonuna tabi tutmuşlardır. Etil asetatın PAH bileşikler yönüyle iyi ekstraktif kabiliyete sahip bir çözücü olduğunu ve EA hacmi ve tar kütlesinin oranının 2 mL/g, ekstraksiyon süresinin ~30 dakika, ekstraksiyon sayısının 3 ve oda sıcaklığının (20-30 °C) ekstraksiyon için optimum koşullar olduğunu gözlemlemişlerdir. Ekstrakte edilen PAH muhteviyatında %30.92’lik kısım naftalene ait olmak üzere %42.9 (wt) oranında iki halkalı, %30.85(wt) oranında 3 halkalı %22.64 (wt) oranında 4 halkalı ve %3.61 (wt %) oranında tek halkalı aromatik bileşiklere rastlamışlardır. Etil asetatla PAH bileşiklerden arındırılan tar kalıntılarının çevresel açıdan daha güvenilir olduğunu belirtmişlerdir.

Wang ve ark. (2016)[85] kömürün yoğun bir şekilde 500-700 °C’de pirolize uğratılması sonucu açığa çıkan ve Çin’de yıllık 50 Mt’u bulan miktarlarda üretilen çar katı ürünlerine ait ve toplam üretimin yaklaşık %10’unu teşkil eden Shenmu çar pudralarının organik muhteviyatlarını incelemişlerdir. Partikül boyutları <74µm olan çar pudralarını petrol eteri, karbon disülfid, diklorometan, aseton ve metanolle ardışık olarak (sequential) 10 gün boyunca Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutmuşlar ve 5 farklı ekstrakt elde etmişlerdir. GC/MS ile analiz edilen ekstraktlar arasında petrol eteri ve karbon disülfid ekstraktlarında sırasıyla üç ve dört halkalı arenlerin (PAH) konsantrasyonlarının yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte diklorometan, aseton ve metanol ekstraktlarında daha fazla konsatrasyonda heteroatom içeren organik türlere rastlanmıştır. Ayrıca aseton ve metanol ekstraktları organooksijen bileşiklerce en zengin ekstraktlar olmuşlardır.

Gargiulo ve ark. (2016)[24] büyük molekül ağırlıklı ve farklı yapıdaki PAH bileşiklerine sahip kömür katranı zifti (pitch-CP) ve naftalen ziftini (pitch-NP) heptan ve toluenle sıralı bir şekilde çözücü ekstraksiyonuna tabi tuttıkları çalışmalarında, heptanda çözünen (HS) ve çözünmeyen (HI), toluende çözünen (TS) ve çözünmeyen (TI) fraksiyonları elde ederek kimyasal, termal ve spektroskopik tekniklerle küçük ve büyük yapıları PAH yapılarını kapsamlı şekilde karakterizasyona tabi tutmuşlardır. Ekstraksiyon işlemleri sonucunda CP ve NP için HS fraksiyonları sırasıyla 14.4 ve 0.7

wt%, TS fraksiyonları sırasıyla 44.4 ve 30.1 wt% ve TI fraksiyonları sırasıyla 41.2 ve 69.2 wt% olarak elde edilmiştir. Şekil 3.1’de verilen GC/MS kromatogramları ve termogravimetrik (TG) profilleri incelendiğinde CP’de hafif PAH yapılarını (200-300 Da) daha çok heptan ekstrakte ederken ağır yapıları (>300 Da) toluenin ekstrakte ettiği görülmektedir. CP-HS ve CP-TS’deki PAH miktarları ağırlıkça yaklaşık %40’larda seyretmekte ve Şekil 3.1a’da gösterilen GC/MS kromatogramlarından da görüleceği üzere ekstrakte edilen PAH’lar ağırlıklı olarak sırasıyla 2-7 halkalı ve 4-7 halkalı dağılım göstermektedir. Hafif molekül ağırlıklı PAH’ların çoğunluğu heptan tarafından ekstrakte edilmesine rağmen toluen içerisinde çözünür fraksiyonu oluşturan ağır PAH yapılarının daha kompleks matrisinde hapsolan az miktardaki hafif ağırlıklı PAH’ların mevcudiyeti dolayısıyla TS içinde de az da olsa hafif PAH’lara rastlanmıştır.



Şekil 3.1: a) CP-HS (üst panel) ve CP-TS (alt panel) fraksiyonlarının GC-MS profilleri, b) Ekstraktlara ait TG profilleri [24].

Jonker ve Koelmans’ın [11] yaptıkları çalışmada oldukça fazla miktarda PAH barındıran ve fosil yakıtların kısmi yanması sonucu oluşan is (soot) ürünlerinde ve kömürde 7 farklı çözücü sisteminin ekstraksiyon performansını ve sorpsiyon mekanizmasını değerlendirmişlerdir. Diklorometan, toluen, toluen/metanol (1:6), toluen/etanol (1:4), benzen/etanol (3:2), benzen/1-propanol (3:1) ve hekzan/aseton (3:1) azeotrop sistemlerinin kullanıldığı çalışmada 16 saat boyunca Soxhlet ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. İsin kolayca ekstrakte edilebilen düz yüzeyinde absorbe ettiği ve is çekirdeğinde fiziksel olarak sıkışan daha dirençli PAH fraksiyonları için en uygun çözücü sisteminin toluen/metanol (1:6) sistemi olduğunu ve diklorometanın en kötü sonucu veren çözücü olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Küçük molekül yapıları alifatik alkol bileşiğinin (metanol) oldukça küçük porsu yapıları veya makro-PAH tabakalarına nüfuz ederek is çekirdeğinde etkin şişme sağlaması ve sonrasında aromatik yapısı sayesinde yüksek yerdeğiştirme kapasiteli ikinci çözücünün (toluen) nüfuz edebilirlik kazanması sonucu en etkin sonucu toluen/metanol (1:6) sisteminin sağladığını belirtmişlerdir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Malkara linyitinin ex-situ reaktörde yeraltı kömür gazlaştırma simülasyonu sonucu oluşan çar kalıntılarının organik içerikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, EPA 8270D ve EPA 3540C metodları ve literatürdeki çalışmalar doğrultusunda, çar ve linyit numuneleri 3 farklı organik çözücü sistemiyle Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak GC/MS ile içeriklerindeki EPA 16 PAH konsantrasyonları belirlenmiştir. Çözücü sistemlerinin ne tür ve ne miktarda yapılar ekstrakte ettiğiyle alakalı kıyaslamalara gidilerek linyit ve çar için en iyi çözücü sistemi önerilmiştir. En iyi çözücü sistemlerinin ekstrakte ettiği toplam PAH miktarı baz alınarak yapılan hesaplamalarla numunelerdeki PAH geri kazanım yüzdeleri belirlenmiştir. En iyi çözücü sistemleri temel alınarak çarın kalitatif ve kantitatif PAH içeriği linyitle mukayese edilmiş ve gazlaştırma prosesinin PAH oluşumu açısından durum değerlendirmesi yapılmıştır. FT-IR spektroskopisiyle çar, linyit, ekstraktlar ve ekstraksiyon kalıntılarının spektroskopik izlerinden hareketle aromatiklik, alifatiklik ve çok halkalılık gibi özellikler incelenmiş ve ekstraksiyon çözücülerine ne seviyede ve ne tür yapılar geçtiği hakkında değerlendirmeler yapılmıştır.

Çalışmaya derinlik katması amacıyla, çar kalıntıları ve linyit, barındırdıkları PAH ve PAH türevleri bakımından, Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) tarafından hazırlanan ve literatürde Katran Protokolü olarak tanımlanan DIN CEN/TS 15439 Teknik Şartnamesi kapsamında yarı kantitatif olarak karakterize edilmiştir.

4.1 Malzemeler

TÜBİTAK destekli 113M038 no.lu, “Ülkemiz Kömürleri İçin Yeraltı Kömür Gazlaştırma Teknolojisinin Geliştirilmesi” projesi kapsamında İTÜ Makina Fakültesi Yanma Laboratuvarı’nda 9 adet gazlaştırma deneyi yapılmıştır. Deneysel çalışma, 12.04.2016 tarihinde büyük reaktörde gerçekleştirilen 8 no.lu deneyde kullanılan linyit ve deney sonrasında elde edilen çar numuneleri kapsamında yürütülecektir [88].

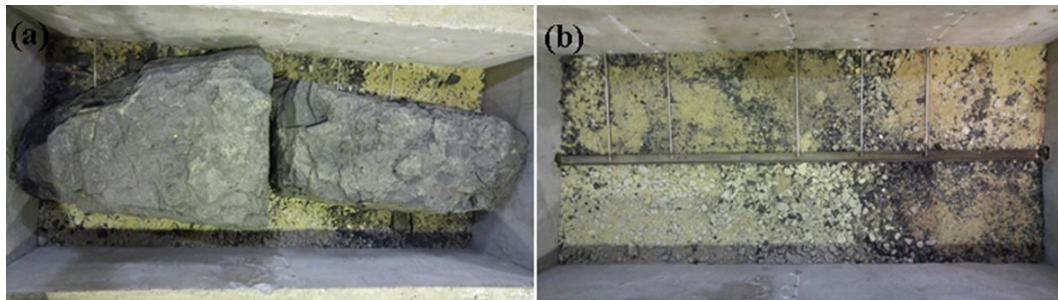
Şekil 4.1’de akım şeması ve görseli verilen gazlaştırma deneyinde ex-situ reaktöre yerleştirilen ve yapay olarak oluşturulan linyit blokları YKG simülasyonuna tabi

tutulmuştur. Farklı gazlaştırma ajanlarıyla linyit gazlaştırılmıştır. Sistemdeki boru hattı üzerindeki vakum pompası yardımıyla vakum oluşturulmaktadır. Proses boyunca üretilen sentez gazı siklondan geçirilerek gazla sürüklenen katı partiküller sentez gazından ayrılmaktadır ve sonrasında gazın soğutulması amacıyla ısı değiştiriciden geçirilmektedir. Soğumanın etkisiyle siklonun ve ısı değiştiricinin alt kısmında, içeriğinde uçucu ve yarı-uçucu bileşenlerin yanında katı partiküllerinde bulunduğu proses suyu toplanmaktadır. Sentez gazı daha sonra su ve sodyum hidroksit püskürtülmesiyle H₂S yıkama kolonunda yıkanmaktadır ve temizlenen sentez gazı flareda yakılarak dışarı atılmaktadır. Sistem hattından ayrı bir hatta bulunan GC cihazıyla sentez gazının bileşimi belirlenmektedir.

YKG simülasyonunda kullanılan linyit ve proses sonrasında oluşan çar numuneleri analiz için İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Mineral İşleme Laboratuvarı'na getirilerek kategorize edilmiştir. Bu çalışmada kullanılacak çar numunesi reaktör girişi oyuk bölgesinden (Tr2, Tr6, Tr7, Tr8, Tr10, Tr11, Tr12 termoelemanlarının hizaladığı bölge), içeriğinde toz, kül, taş ve aglomere parçalarının da bulunduğu yüksek verimle gazlaşmış linyit numunelerinden seçilmiştir. Kullanılacak linyit numunesi A, çar numunesi ise B olarak tanımlanmış ve numune hazırlık işlemlerine geçilmiştir.

4.1.1 YKG deney düzeneği

8 no.lu deney, boyutları 0.65x1.01x2.07 m olan büyük reaktörde gerçekleştirilmiştir ve deneyde yüksek kül, düşük nem ve yüksek uçucu bileşenli, kolay tutuşup hızla reaksiyona girebilme özelliğine sahip [60] ve Malkara Pirinççeşme bölgesindeki Uysal Madencilik şirketinden temin edilen 2 adet ana blok linyit (Şekil 4.1a) kullanılmıştır. 1. linyit bloğu 105x44x41 cm boyutları, 169 kg ağırlığında ve 2. linyit bloğu 89x(62-28)x28 cm boyutları, 195 kg ağırlığındadır. Gazlaştırma işleminin daha nitelikli olması için Şekil 4.1b'de gösterilen 30x15 mm iç ölçülü, NPU 40 U profilli gazlaştırma kanalı kullanılmıştır.



Şekil 4.1: a) Reaktöre yerleştirilen ana blok linyitler, b) Gazlaştırma kanalı.

2 ana linyit bloğu yerleştirildikten sonra kalan boşluklar küçük kömür parçaları ve pulverize kömürler ile kapatılmıştır ve reaktöre yerleştirilen toplam kömürün ağırlığı 640 kg'dır. Linyitlerin üzerine kil parçaları yerleştirilmiş ve en son olarak linyitlerin üstü taş yünü ile kapatılmıştır. Şekil 4.2'de reaktöre yerleştirilen linyitlerin son durumu ve kil parçalarıyla kapatılmış halinin görüntüsü gösterilmektedir.



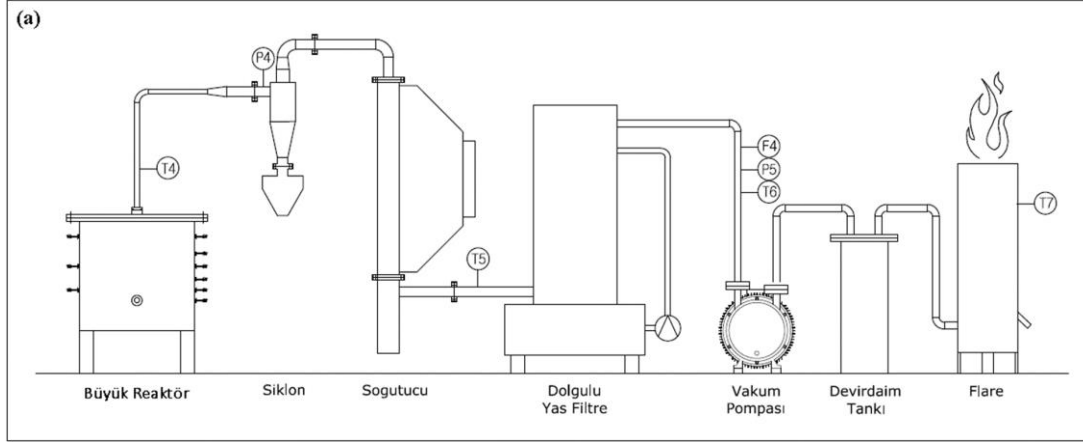
Şekil 4.2: a) Yerleştirilen linyitlerin son hali, b) Kil parçalarının yerleştirilmiş hali.

Gazlaştırma ajanlarının miktar ve bileşenleri MRU Syngas Analyser'la anlık ölçülerek gözlenmiştir. MRU Syngas Varioplus ve Agilent 7890B gaz kromatografi cihazları yardımıyla sentez gazı bileşimi analiz edilmiştir. MRU Syngas Varioplus cihazı anlık sentez gazı bileşimini belirlemiş ve bileşimler 1 dakikalık aralıklarla kaydedilmiştir.

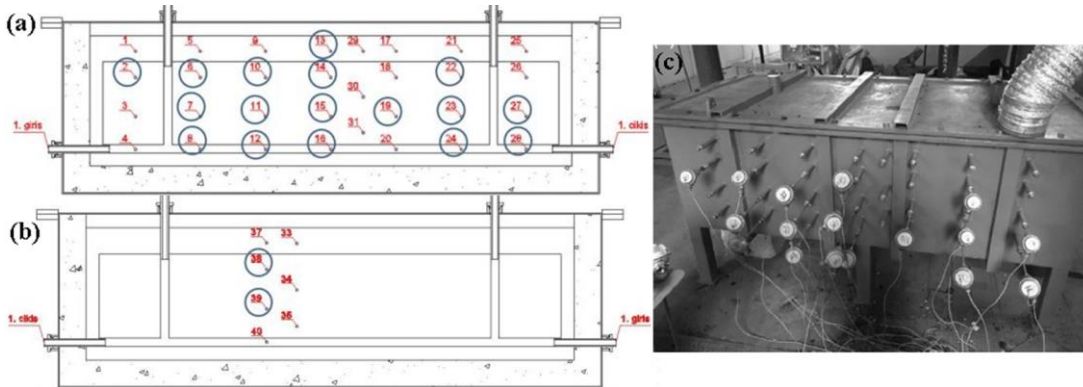
Gazlaştırma deneylerinde en önemli parametrelerden biri nitekim sıcaklıktır. Bu sebeple prosesin ilerleyişini görebilme ve yorumlamalara gidilebilmesi adına deney düzeneğinde reaktör (T4), soğutucu (T5) ve flare (T7) çıkışlarında sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca yapay gaz debisinin ölçülmesi adına F4 noktasında debi ölçümü, siklon girişi (P4) ve filtre çıkışında (P5) basınç ölçümü yapılmıştır. Şekil 4.3a'da deney sistemi ve sistem hattı üzerinde sıcaklık, basınç ve debi ölçümü yapılan noktalar verilmiştir. Şekil 4.3b'de görseli verilen YKG simülasyonunda sistem gazlaştırma reaktörü, siklon, ısı değiştirici, H₂S yıkama kolonu, vakum pompası ve flaredan oluşmaktadır. Prosese ait bazı parametre değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Ayrıca reaktör içerisinde belirli noktalara termoelemanlar yerleştirilerek linyit içerisindeki ve gazlaştırma kanalındaki sıcaklık dağılımları alınmıştır. Şekil 4.4'de yuvarlak içine alınan noktalarda sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Tr8, Tr12, Tr16, Tr24 ve Tr28 termoelemanları kanal içerisindeki sıcaklıkları gösterirken, Tr2, Tr6, Tr7, Tr8,

Tr10, Tr11, Tr12, Tr14, Tr15, Tr16 termoelemanları 1. linyit bloğundaki sıcaklıkları göstermektedir. 2. bloktaki sıcaklık ölçümleri Tr19, Tr22, Tr23, Tr24, Tr27 ve Tr28 ile sağlanmıştır ve kil tabakası sıcaklık ölçümünde Tr13 termoelemanı kullanılmıştır.



Şekil 4.3: a) Deney sistemine ait proses akım şeması, b) YKG simülasyonuna ait görsel.



Şekil 4.4: a) Reaktörün önden görünümüyle sıcaklık ölçümü yapılan noktalar, b) Reaktörün arkadan görünümüyle sıcaklık ölçümü yapılan noktalar, c) Reaktör ve termoelemanlar [88].

Deneyde saf oksijen, oksijen ve hava, oksijen ve su buharı ve oksijen, hava ve su buharı olmak üzere 4 farklı gazlaştırma ajanı sistemi kullanılmıştır. 2 saat 25 dakika süreyle 2 m³/h debili saf oksijen beslemesiyle gazlaştırma başlatılmıştır. Daha sonra 8 saat 25 dakika boyunca gazlaştırma ajanı olarak hava ve oksijen karışımı (hava/O₂ oranı 3:1, 1.5:1 ve 2:1 olacak şekilde) beslemesi yapılarak deney sürdürülmüştür. Bunun sonrasında hava beslemesi kesilip 40 dakika saf O₂ beslemesi yapılmıştır ve buhar/O₂ oranı 1.5:1 olacak şekilde sisteme 30 dakika boyunca su buharı beslemesi yapılmıştır. Prosese gazlaştırma ajanlarının debisi ve muhteviyatı oluşan ve anlık ölçümü yapılabilen yapay gaz bileşimine göre değiştirilmiştir. Yapay gaz bileşimindeki CO₂ oranı %70 seviyelerine ulaşınca deney sonlandırılmıştır. 4 saat ateşleme işlemi dahil gazlaştırma deneyi toplamda 27 saat 45 dakika sürede sonlanmıştır.

Çizelge 4.1: Prosese ait bazı operasyonel parametre değerleri.

Basınç Değerleri, atm			Sıcaklık Değerleri, °C		Buhar Özellikleri	
Reaktör	Siklon	Soğutucu	Ortam (T _{amb})	Flare Girişi	Basınç, bar	Sıcaklık, °C
1	1	1	20	25	2 (gösterge)	133.7

4.1.2 YKG deney koşulları

Yapılan deney sonrasında reaktördeki linyit bloklarının son halini yansıtmaları için, Şekil 4.5’de gazlaştırma sonrası çarlaşan, gazlaşmadan kalan ve kavitasyona uğrayan linyitlerin ve gazlaştırma kanalının son haline ait görseller verilmiştir.

Deney sonrası yapılan temizleme çalışmaları neticesinde 1. blok linyitte oyukun varlığı net bir şekilde görülmüştür. Reaktörün giriş kısmında yüksek sıcaklıklara çıkıldığından çökmenin de etkisiyle birbirine yapışık ve Şekil 4.5b’de gösterilen geometrik yapılara benzer çar yapıları görülmüştür. Ek olarak oyuk çeperlerindeki gazlaşmış linyitlerin kırılgan bir hale döndüğü görülmüştür. 1. Blok linyitteki oyuk ve linyit numunesinin proses sonundaki yapısı gazlaştırma prosesinin olduğunu gösterir niteliktedir.

Bununla birlikte reaktörün çıkış tarafına yakın 2. linyit bloğunda ise oyuk oluşmadığı görülmektedir. Reaktör içerisinde meydana gelen çökmeler ve tekrar ateşleme yapılamaması gibi sebeplerden ötürü oyukun oluşmadığı düşünülebilir. Reaktörün orta kısmında birbirine karşılıklı yerleştirilen ve reaktörün kenarlarına 20 cm mesafesindeki Tr14, Tr15, Tr38 ve Tr 39 termoelemanları yardımıyla Z ekseninde elde edilen sıcaklık profilleri ve deney bitiminde incelenen linyit numunelerinden de

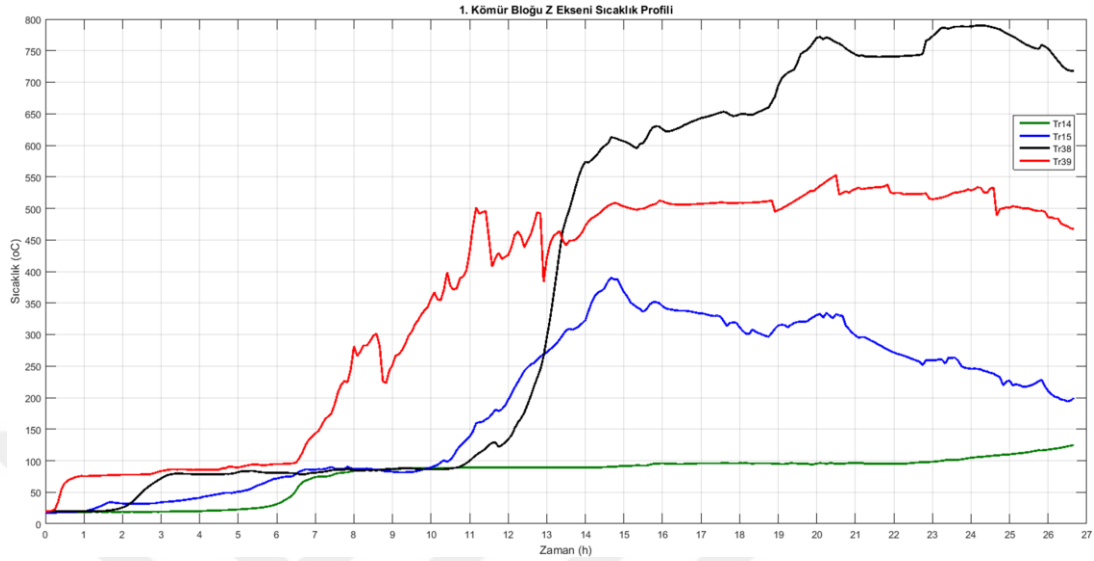
görülebileceği üzere gazlaştırma kanalı eriyerek kapandığından dolayı gazlaştırma prosesi zamanla reaktörün giriş bölgesinin sol tarafına doğru ilerlemiştir. Şekil 4.6'dan da anlaşılacağı üzere reaktörün sol tarafını temsil eden Tr38 ve Tr39 termoelemanları, Tr14 ve Tr15 termoelemanlarına göre daha yüksek sıcaklık değerlerini ölçmüştür.



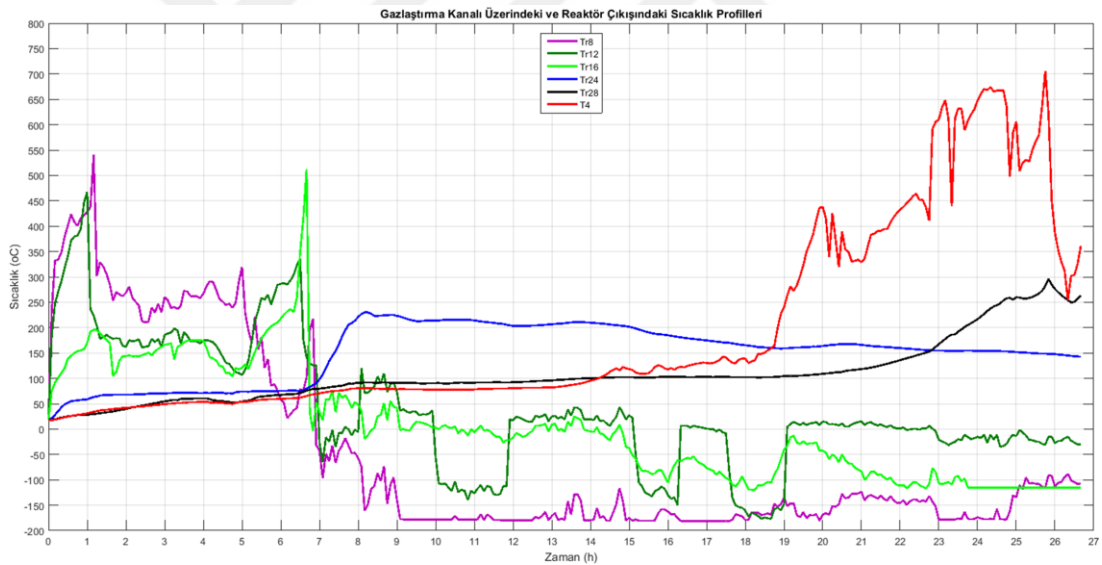
Şekil 4.5: a) Deney sonlandırıldıktan sonra reaktör içerisindeki ilk görüntü, b) Reaktörün ön kısmından çıkarılmış sinterleşme ve aglomerasyona uğrayan linyit ve kil parçalarının birleşerek oluşturduğu çarlaşmış yapı, c) Oyuk oluşumunun girişten ve oyuk duvarlarında gazlaşmayı doğrulayan yapıdaki gazlaşmış linyit numunesinin görüntüsü, d) Kavitasyon, e) Kavitasyonun ileri bölgelerdeki durumu, f) Kavitasyon bölgesinden çıkarılan gazlaşmış linyit, g) 2. linyit bloğu, h) 2. linyit bloğu ve kanal.

Şekil 4.7'deki grafikte reaktöre yerleştirilen gazlaştırma kanalı üzerinde 5 noktadan elde edilen sıcaklık profilleri ve reaktör çıkışında elde edilen sıcaklık profili gösterilmiştir. Gazlaştırma kanalı yüksek sıcaklıklardan dolayı erimiştir. Bu sebeple gazlaştırma kanalı üzerindeki (Tr8, Tr12 ve Tr16) ölçümler istenen şekilde

gerçekleştirilememiştir. Reaktör çıkışı (T4) sıcaklık profiline bakıldığında deneyin 18. saatine kadar $\sim 100-150$ °C’de seyreden sıcaklık 18. saatten itibaren (27. saate kadar) ciddi anlamda yükselişe geçerek 700 °C’leri aşan sıcaklıklara ulaşmıştır.

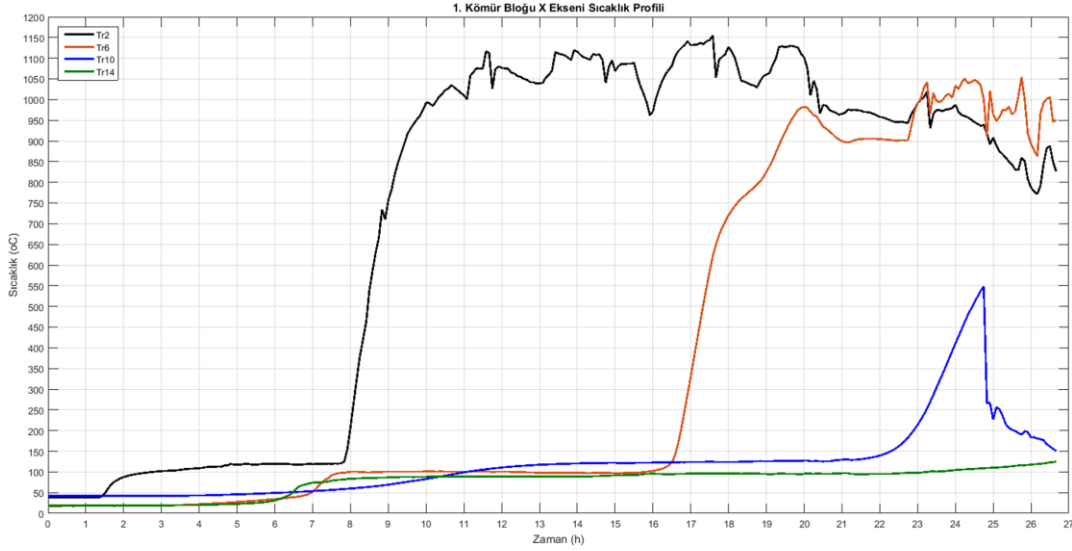


Şekil 4.6: 1. linyit bloğu Z eksenli sıcaklık profili (Sağ: Tr14, Tr15 – Sol: Tr38, Tr39).

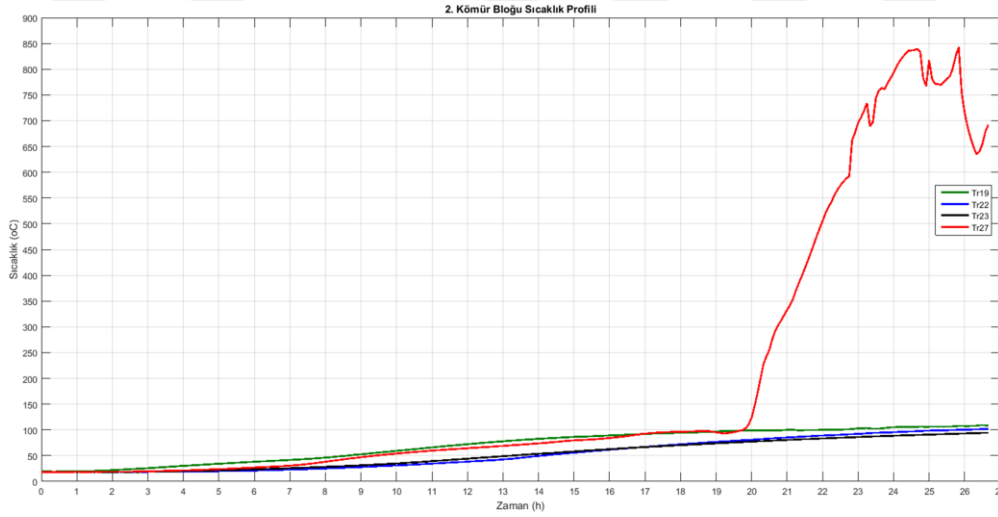


Şekil 4.7: Kanal üzeri (Tr8, Tr12, Tr16, Tr24, Tr28) ve reaktör çıkışı (T4) sıcaklık profilleri.

Gazlaştırma kanalından dikey eksende 30 cm yukarıda ve yatay eksende 24 cm aralıklarla yerleştirilen termoelemanlardan (Tr2, Tr6, Tr10, Tr14) elde edilen sıcaklık dağılımı (X eksen) Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Bu sıcaklık dağılımında beklenildiği üzere; Tr2 reaktör girişine en yakın olduğundan ilk önce Tr2 (7. saat), daha sonrasında sırasıyla Tr6 (16. saat) ve Tr10 (22. saat) termoelemanlarının bulunduğu bölgede sıcaklık artışı gerçekleşmiştir. Bununla birlikte Tr14’de istenilen sıcaklık seviyesine çıkılamamıştır. Tr2 ve Tr6 noktalarında 1000 °C’yi aşan sıcaklıklara ulaşıldığından bu noktalarda linyit için iyi bir gazlaştırma yakalandığını söylemek mümkündür.

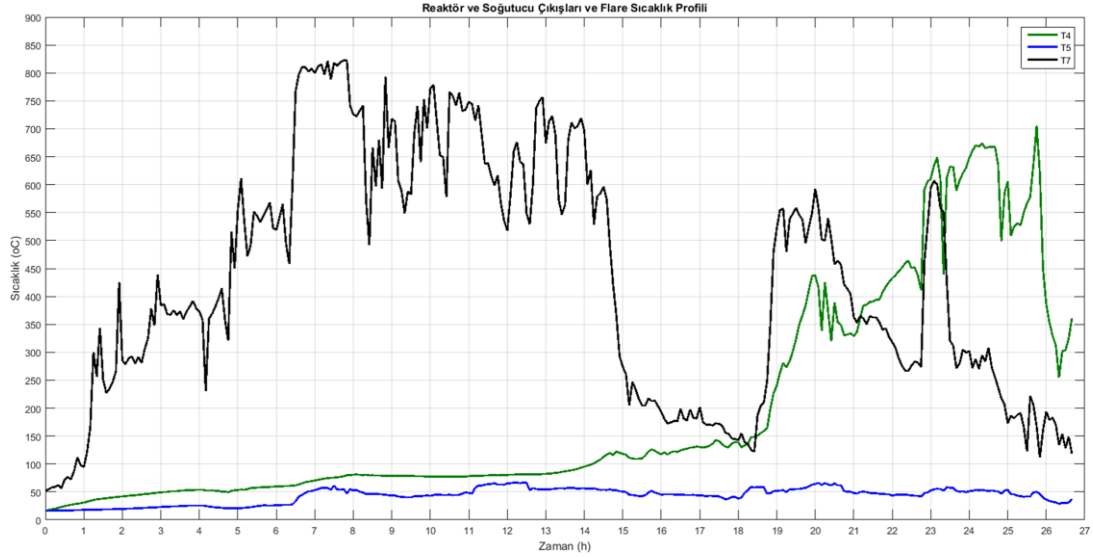


Şekil 4.8: 1. linyit bloğu X eksen sıcaklık profili (Tr2, Tr6, Tr10, Tr14).

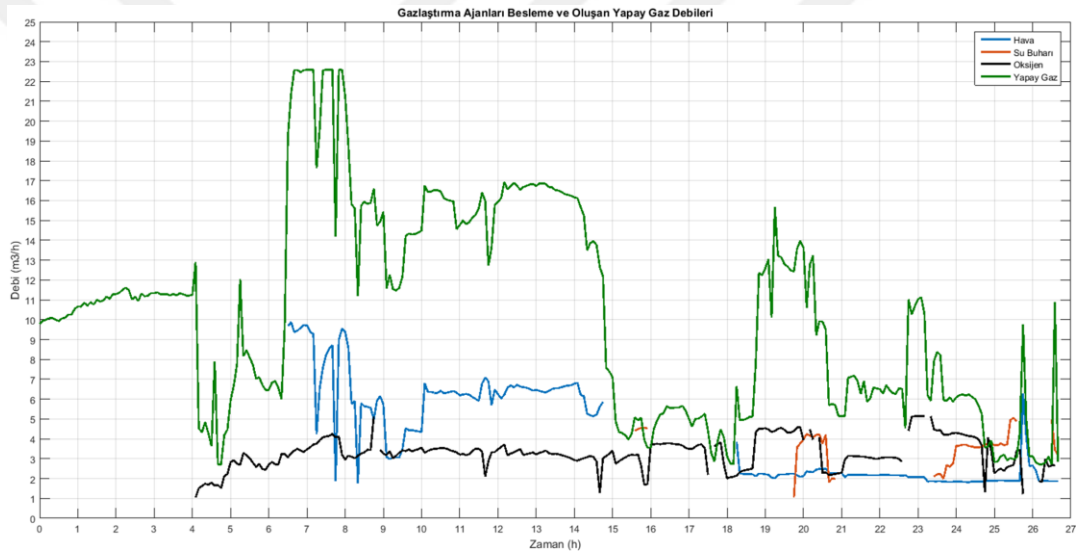


Şekil 4.9: 2. Linyit bloğu sıcaklık profili (Tr19, Tr22, Tr23, Tr27).

Şekil 4.9'da ise 2. linyit bloğu içerisinde ölçüm yapan, aralarındaki mesafe 24 cm ve aynı yükseklikteki termoelemanların (Tr19, Tr23 ve Tr27) ve ek olarak Tr23'ten 15 cm yukarıda bulunan Tr22 noktasındaki sıcaklık profilleri gösterilmiştir. İkinci blok içerisinde sıcaklıklar yükselmemiş, sadece 20. saatten itibaren çıkış bölgesindeki Tr27 termoelemanında 800 °C seviyelerine çıkan bir sıcaklık artışı gözlenmiştir. Deney sonrası bu bölgelerden alınan gazlaşmamış linyit örnekleri bu sıcaklık profillerini destekler mahiyettedir. Şekil 4.10'da ise reaktör (T4) ve soğutucu (T5) çıkışları ile flaredaki (T7) sıcaklık dağılımı gösterilmiştir. 5-15. saatler arası flaredaki sıcaklık profili 500-800 °C bandında seyrederken 15-19. saatleri arasında 150-250 °C seviyelerine düşmüştür. İlerleyen 19-24. saatlerde 300-600 °C seviyelerinde seyretmiştir. Isı değiştiricide de bekleneceği üzere deney boyunca ~50 °C'de stabil bir sıcaklık profili elde edilmiştir.



Şekil 4.10: Reaktör (T4) ve soğutucu (T5) çıkışları ile flaredaki (T7) sıcaklık dağılımı.



Şekil 4.11: Gazlaştırma ajanları (O₂, hava, su buharı) besleme ve oluşan yapay gaz debileri.

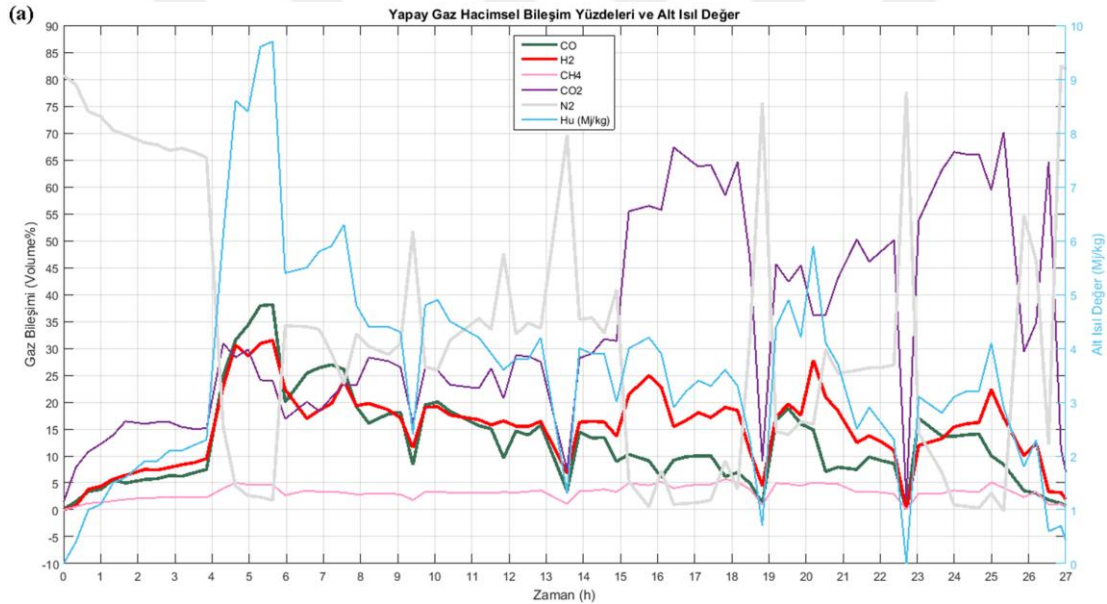
Şekil 4.11’de gazlaştırma ajanlarının besleme ve oluşan sentez gazının debilerine ait grafik gösterilmiştir. Grafiği daha iyi okuma adına Çizelge 4.2’de gazlaştırma ajanlarının beslenme zaman aralıkları, beslenme oranları ve toplam debi verilmiştir.

Şekil 4.12’de MRU cihazının ölçmüş olduğu zamana bağlı yapay gaz hacimsel bileşim yüzdeleri ve yapay gazın MJ/kg cinsinden alt ısı değeri gösterilmiştir. Yapay gaz muhteviyatındaki azot oranı 4 saatlik ateşleme evresinde %70 değerinde seyrederken oksijen beslemesiyle sıfır düzeyine düşmüş ve havanın gazlaştırma prosesine katılmasıyla %30-40 dolaylarına çıkmıştır. Su buharı ve oksijen ajanlarıyla prosese devam edildiğinde tekrar sıfırlanmıştır. CO₂ oranı ise gazlaştırmanın başlamasından itibaren 11 saat boyunca %20-30 dolaylarında seyretmiş, linyitin nemini ve uçucu bileşenlerini kaybetmesinden sonra yükselmiştir (15. saatten itibaren). Bu safha

sonrasında proses, kok gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır. Nitekim karbondioksit yüzdesinin, 24. saatten itibaren %70 seviyelerini bulması gazlaştırma prosesinin sonuna geldiğini göstermiştir.

Çizelge 4.2: Gazlaştırma safhalarına ait bazı parametreler [88].

Safha	Gazlaştırma Ajanı	Zaman Aralığı (h)	Besleme Oranı	Toplam Debi (m ³ /h)
Ateşleme	Hava	0 - 4	-	-
	O ₂	4 - 6.5	-	2.5
		6.5 - 8	3:1	12
		8 - 12	1.5:1	9
		12 -15	2:1	10
	O ₂	15 - 15.5	-	2.5
	H ₂ O/O ₂	15.5 - 16	1.5:1	7
	O ₂	16 - 18	-	3
	Hava/O ₂	18 - 19.5	1:2	6
	Hava/H ₂ O/O ₂	19.5 - 20.5	1:2:2	9
	Hava/O ₂	20.5 - 22	1:1.5	5
	Hava/H ₂ O/O ₂	22 - 24.5	1:2:2	9

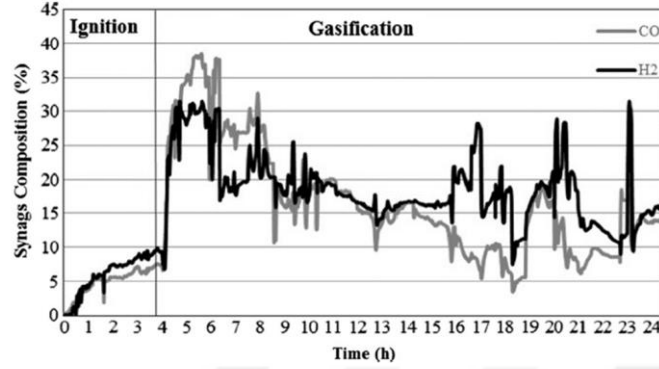


Şekil 4.12: Yapay gaz hacimsel bileşim yüzdeleri ve alt ısı değeri.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 beraber incelendiğinde; saf oksijenle gazlaştırma safhasında H₂ ve CO gazlarının yapay gaz bileşimindeki ortalama hacimsel fraksiyonları sırasıyla %20.9 ve %18.3'tür ve gazların kalorifik değeri 5.14 MJ/kg'dır. Hava-oksijen beslemesinde hacimsel olarak optimum besleme oranı 2:1 olmakta ve bu beslemeyle elde edilen H₂ ve CO gazları sırasıyla %18.6 ve %18.9 averaj hacimsel fraksiyona ve 4.6 MJ/kg kalorifik değere sahiptir.

Şekil 4.13'de gazlaştırma prosesinde üretilmesi hedeflenen karbonmonoksit ve hidrojen gazlarının hacimsel üretim fraksiyonları gösterilmektedir. Ateşleme sonrası bu iki yanıcı gazın yaklaşık olarak %20 seviyelerinde olduğu görülmektedir. Linyitin

uçucu bileşenlerinden ayrıldığı piroliz safhasında yapay gazın CO ve H₂ içeriği en yüksek seviyelere çıkmışken, kok gazlaştırma safhasının başlamasından itibaren (15. saat sonrası) bir miktar azalma ve uzun bir süre (9 saat) bu seviyelerde yanıcı gaz üretimi gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.13: MRU cihazıyla ölçülen yanıcı gaz kompozisyonu (CO ve H₂) [88].

4.1.3 Kullanılan çözücü sistemleri

Diklorometan (DCM) çok düşük kaynama noktasına (39,6 °C) sahip olup bertaraf maliyeti ve toksisitesi düşük çözücü olarak, özellikle kömür için PAH sorpsiyonu açısından en çok tercih edilen çözücülerden birisidir. Toluene de çok tercih edilen bir çözücü olup, oldukça toksik ve alevlenir özelliğe sahip olmasının yanında yüksek kaynama noktasına (110,6 °C) ve aromatik çözücü olarak yüksek ekstraktif kabiliyete sahiptir. Metanol toluene göre düşük kaynama noktalı (64,7 °C) alifatik bir çözücü olup müstakil bir şekilde kullanıldığı gibi farklı çözücülerle belirli oranlarda karıştırılarak kullanılmaktadır. EPA 3540C Metodu'nda da tavsiye edildiği üzere toluen/metanol (10:1,v/v) sistemi gazlaştırma kalıntıları açısından ön plana çıkmaktadır [22-26]. Ayrıca Jonker ve Koelmans [11] oldukça fazla seviyede PAH içeren inatçı yapıya sahip farklı kaynaklardan elde edilen is partiküllerini ve kömürü 7 farklı çözücü sistemiyle Soxhlet ekstraksiyonu yaptıkları çalışmalarında, verimlilik açısından en toplamda DCM'nin en düşük verimlilikli çözücü olduğunu gözlemlerken toluen ve metanolün azeotrop oluşturan kompozisyonlarındaki (T/M=1:6,v/v) çözücü sisteminin en iyi sonucu verdiğini gözlemlemiştir. Bununla birlikte çalışmada kömür için en iyi sonucu DCM ile alırken toluenin verim sağlayamadığı görülmüştür.

Bu çalışmada EPA'nın önerdiği, en çok tercih edilen sistemlerin başında gelen ve Jonker ve Koelmans [11]'in çalışmasında en kötü sonuca ulaştığı ve EPA'nın önerdiği DCM ile EPA'nın önerdiği toluen/metanol (10:1,v/v) ve Jonker ve Koelmans'ın en iyi sonuç aldığı toluen/metanol (1:6,v/v) çözücü sistemleri kullanılacaktır. Çözücülere ait

erime noktası, kaynama noktası, yoğunluk, polarite, ve buhar basıncı değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3: Çözücülere ait bazı fizikokimyasal özellikler [89-90].

Çözücü	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Kaynama Noktası	Erime Noktası	Yoğunluk	Polarite	Buhar Basıncı
		g/mol	°C	°C	g/ml		mm/Hg (25°C)
Metanol	CH ₃ OH	32.042	64.6	-98	0.791	0.762	127
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	84.927	39.8	-96.7	1.326	0.309	435
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	92.141	110.6	-93	0.867	0.099	28.4

4.1.4 Kimyasallar

Aşağıda Soxhlet ekstraksiyon deneyleri ve GC/MS ile FT-IR analizlerinde kullanılan kimyasallar listelenmiştir:

- Toluen: Analiz için (EMSURE®, MERCK – Sigma-Aldrich) ACS, ISO, Reag. Ph Eur. 2.5 L Cam şişe, CAS No. 108-88-3, Almanya.
- Metanol: Analiz için (EMSURE®, MERCK - Sigma-Aldrich) ACS, ISO, Reag. Ph Eur. 2.5 L Plastik şişe, CAS 67-56-1, Almanya.
- Diklorometan (CARLO ERBA REAGENTI) - %99.0 GLC – Farmakopeye göre: NF – Amilenle stabilize edilmiş. Cam şişe 2.5 L, CAS 75-09-2.
- Toluen: Sıvı kromatografisi için (LiChrosolv®, EMD MILLIPORE - Sigma-Aldrich) – Saflık (GC): ≥ 99.9 %. Cam şişe 2.5 L, CAS No. 108-88-3, Almanya.
- Metanol: Gradyan kalite sıvı kromatografisi için (LiChrosolv®, EMD MILLIPORE - Sigma-Aldrich) – Saflık (GC): ≥ 99.9 %. Reag. Ph Eur. Cam şişe 2.5 L, CAS 67-56-1, Almanya.
- Potasyum bromür pudrası, spektroskopik kalite (Graseby Specac Ltd.), İngiltere.
- PAH Kalibrasyon Karışımı (SUPELCO - Sigma-Aldrich) - TraceCERT®, sertifikalı referans materyal, 10 µg/ml asetonitrilde. 1 ml ampül, CRM47940, Almanya.

PAH kalibrasyon karışımına ait analiz sertifikası EK A’da verilmiştir.

4.2 Numune Hazırlama

Gazlaştırma reaktörünün farklı bölgelerinden alınan çar örnekleri ile bu çalışmada kullanılan linyit (A) ve oyuk bölgesinden yüksek verimle gazlaşmış parçalardan alınan çar numunelerine (B) ait görseller Şekil 4.14’de verilmiştir. Alınan numuneler

analizler için uygun partikül boyutlarına getirilmek amacıyla ilk etapta havanda (Şekil 4.14f) dövülerek halkalı öğütücüde öğütülecek boyutlara getirilmiştir. Daha sonra halkalı öğütücüde (Şekil 4.14g) pudra haline getirilen A ve B numuneleri cam kavanozlarda saklamaya alınarak numune hazırlık işlemleri tamamlanmıştır.



Şekil 4.14: a) Büyük blok oyuk üstü özerk bölgesinden alınan çarlar, b) İlk linyit bloğu giriş sağ taraftan alınan çarlar, c) Oyuk duvarları ilerisinden alınan çarlar, d) Bu çalışmada kullanılan oyuk bölgesinden alınan yüksek verimde gazlaşmış linyit, kül ve aglomere parça karışık çarlar, e) Bu çalışmada kullanılan linyit numuneleri, f) Havan, g) Halkalı öğütücü.

4.3 Cihazlar

Deneyisel çalışmada kullanılan cihazlar aşağıda listelenmiştir:

- 1) Gaz Kromatograf/Kütle Spektrometre (GC/MS) cihazı – Agilent 7890A GC, 5975C Inert Mass Selective Detector (MSD)
- 2) Fourier Dönüşümlü - Kızılötesi Spektrometre (FT-IR) cihazı – Perkin Elmer precisely – Spektrum One
- 3) Kısa analizin gerçekleştirildiği Thermogravimetric Analyser cihazı (TGA) - LECO TGA-701
- 4) Elementel analizin gerçekleştirildiği cihaz - LECO TruSpec CHN
- 5) Kükürt analizi yapılan cihaz - LECO TruSpec S
- 6) Kül ergime analizlerinin yapıldığı cihaz – LECO AF-700
- 7) Isıl değerin ölçüldüğü Yarı-otomatik İzoperibol Kalorimetresi – LECO AC600
- 8) Dijital mantolu ısıtıcı (karıştırıcılı) (isomantle) – ISOLAB
- 9) Rotary evaporatör – Heidolph LABOROTA 4000
- 10) Vakum etüvü - Nüve

4.4 Yöntemler

4.4.1 Kömür analizleri

Deneyisel çalışma kapsamında gazlaştırma deneylerinde kullanılan linyitin hususiyetlerini incelemek önem arz etmektedir. Bu nedenle ilk etapta linyitin nem içeriği, sabit karbon oranı, uçucu bileşeni ve kül içeriğinin hesaplandığı kısa analiz, karbon, hidrojen, azot, kükürt, oksijen ve kül içeriğinin tayin edildiği elementel analiz, kül deformasyon, yumuşama, yarı küreselleşme ve ergime sıcaklıklarının belirlendiği kül ergime analizi ve kömürün ısıl değerinin hesaplandığı analiz yöntemleri uygulanarak linyite ait hususiyetler belirlenmiştir.

4.4.1.1 Kısa analiz

ASTM D7582-15 test metodunun uygulandığı TGA cihazında gerçekleştirilen kısa analizde linyitin nem içeriği, sabit karbon oranı, uçucu bileşeni ve kül içeriği hesaplanmaktadır. Yaklaşık 1 g numune alınarak gerçekleştirilen analiz işlemlerinde

nem tayini krozeye konan linyit numunesinin kurutma gazıyla (azot) $\sim 107^{\circ}\text{C}$ 'de olacak şekilde ve linyit ile krozenin sabit ağırlığa geleceği duruma kadar ısıtılmasıyla belirlenmiştir [91].

Uçucu bileşen analizinde kroze kapakları kapatılıp fırın sıcaklığı 107°C 'den ~ 30 dakika içerisinde $930-970^{\circ}\text{C}$ 'lere çıkarılarak bu sıcaklıklarda 7 dakika beklenmiş ve sağlanan azotlu veya argonlu inert atmosferin etkisiyle uçucular sistemden uzaklaştırılır ve cihaz ağırlık kaybını tespit edilmiş olur [91].

Kül tayininde ise cihaz uçucu bileşen analizi sonrası fırın sıcaklığını 950°C 'den 600°C 'ye soğutmaya programlanır ve kroze kapakları kaldırılarak hava ortamında fırın sıcaklığı 1 saatin sonunda $735-765^{\circ}\text{C}$ 'lere gelecek şekilde arttırılır. Test numuneleri ve kroze ağırlıkları sabitlenene kadar beklenir ve sonrasında kül miktarı hesaplanır [91].

Sabit karbon oranı ise nem, kül ve uçucu bileşenlerin ağırlık yüzdelerinin 100'den çıkarılmasıyla hesaplanır [95]. Şekil 4.15'de kısa analizin yapıldığı cihaza ait görsel ve Çizelge 4.4'de linyit numunesinin kısa analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.15: Kısa analizin gerçekleştirildiği TGA cihazı.

Çizelge 4.4: Linyit numunesine ait kısa analiz sonuçları.

Analiz (ASTM D7582-15)	Orijinal Linyit Numunesi (wt%)	Kuru Linyit Numunesi (wt%)
Nem	25.49	-
Uçucu Bileşen	33.80	45.36
Kül	4.52	6.070
Sabit Karbon	36.19	48.57

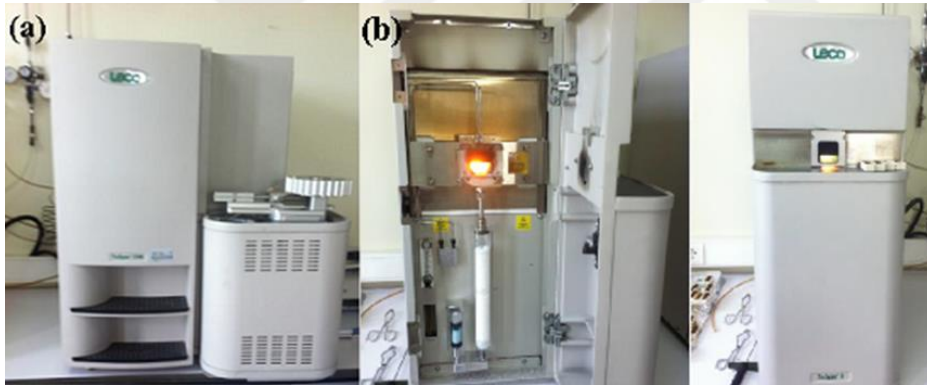
4.4.1.2 Elementel analiz

ASTM D5373-14 test metodunun uygulandığı elementel analizde LECO TruSpec CHN cihazında linyit numunesinin karbon, hidrojen, azot içeriği hesaplanmıştır. $900-1050^{\circ}\text{C}$ aralığındaki yüksek sıcaklıklarda çalışan fırında ve oksijen ortamında C, H ve

N'nin yanması sonucu oluşan CO₂, H₂O ve NO_x gazlarının kantitatif dönüşümünden yola çıkılarak elementel kompozisyonlar belirlenmektedir [92].

Elementel analizde kükürt tayini ASTM D4239-2014 test metoduyla ve C, H, N tayini yapılan cihazdan farklı LECO TruSpec S cihazıyla gerçekleştirilmiştir. 0.2 g linyit test numunesi tüp fırında, operasyon sıcaklığı 1350 °C'nin altına düşmeyecek şekilde O₂ atmosferinde yakılır. Yakma sıcaklığı 1350 °C 'nin üzerinde olduğundan numunedeki kükürt ve kükürtlü bileşikler dekompoze ve hemen hemen hepsi SO₂ gazına okside olur. SO₂'deki nem ve partiküller filtreyle ayrılır. SO₂ gazı kızılötesi (IR) absorpsiyon dedektöründen geçirilir. IR spektrumunda net dalga boyunda IR enerjisini absorbe eden SO₂ konsantrasyonundan kükürt miktarı hesaplanır [93].

Ölçülen C, H, N, S ve kuru kömürdeki kül içeriği 100'den çıkarılarak linyit numunesinin elementel oksijen içeriği de hesaplanır. Şekil 4.16'da elementel analizlerin gerçekleştirildiği cihazlara ait görsel ve Çizelge 4.5'de linyit numunesine ait elementel analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 4.16: a) C, H, N, b) S (kükürt) tayini yapılan cihaz.

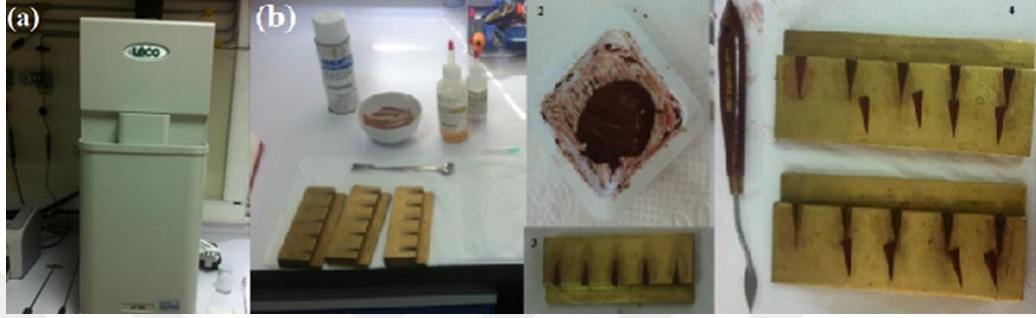
Çizelge 4.5: Linyit numunesine ait elementel analiz sonuçları.

Analiz Türü	Kuru Bazda (db) (wt%)	Kuru ve Külsüz Bazda (daf) (wt%)
C (karbon)	71.87	76.51
H (hidrojen)	3.75	3.99
N (azot)	1.52	1.62
S (kükürt)	0.94	1.00
O (oksijen)	15.85	16.88
H/C (molar nispet)	-	0.6214
O/C (molar nispet)	-	0.1555

4.4.1.3 Kül ergime analizi

Külün ilk deformasyon (IDT), yumuşama (ST), yarı küreleşme (HT) ve ergime (FT) sıcaklıklarının belirlendiği kül ergime analizi ASTM D1857/D1857 M-04 test metodu uygulanarak LECO AF-700 cihazıyla (Şekil 4.17a) yapılmıştır.

Kül elde etmek amacıyla porselen kaba konan kömür, sıcaklığın 1 saatin sonunda 500 °C'ye geleceği şekilde ısıtılır. Isıtma işlemine 500 °C'den 750 °C'ye 1 saatte çıkılacak şekilde devam edilir. Test numunesinin kütlesi sabitlenene kadar 750 °C de ısıtma işlemi devam eder. Porselen soğumaya bırakılır ve kül numunesi 75 µm elekten geçecek şekilde öğütülür. Külün tamamen ve uniform oksidasyonundan emin olunması için 750 °C'de 1.5 saat boyunca kül tekrar yakılır [94].



Şekil 4.17: a) LECO AF-700 kül ergime analizi cihazı, b) Üçgen piramit kalıplar.

Elde edilen kül, plastiğimsi kütle oluşturmak amacıyla az miktarda dextrin solüsyonuyla karıştırılır. Bir koni kalıbı yardımıyla, oluşan plastiğimsi kütleden üçgen piramit şeklinde kalıplar oluşturulur (Şekil 4.17b). Kurutulan üçgen piramit yapılar seramik platforma yerleştirilerek fırına konur ve hızlıca 400 °C'ye ısıtılır. Daha sonra hava atmosferinde 5 °C'lik sıcaklık artışı sağlanır ve piramit kalıpların ergime ve akma aşamaları dikkatlice izlenerek (Şekil 4.18) sıcaklıklar belirlenir [94].



Şekil 4.18: Piramit kalıpların ergime ve akma aşamalarına ait görsel [94].

Çizelge 4.6'da linyit numunesinin kül ergime analiz değerleri verilmiştir. Çizelgede de görüleceği üzere kül ergime sıcaklığı 1500 °C'nin üzerinde gözlenmiştir.

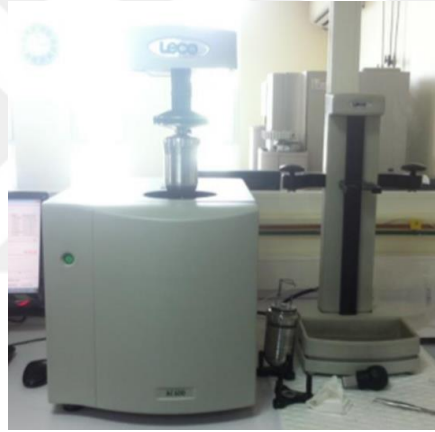
Çizelge 4.6: Linyit numunesinin kül ergime analiz değerleri.

Sıcaklık tanımı	Analiz Değerleri (°C)
IDT (İlk Deformasyon Sıcaklığı)	1236
ST (Yumuşama Sıcaklığı)	1436
HT (Yarıküre Sıcaklığı)	>1500
FT (Ergime Sıcaklığı)	>1500

4.4.1.4 Isıl değ r

Kömürün enerji girdisi veya ısı  l r  tipik olarak üst ısı  l r  veya alt ısı  l r  olarak iki farklı şekilde ölçülür. Üst ısı  l r  (HHV) kömürün tamamen yanmasından sonra başlangıç referans sıcaklığına (25 C) so uyuncaya kadar açığa çıkardığı ısı miktarıdır. Net kalorifik değ r olarak da bilinen alt ısı  l r  (LHV), 25  C referans sıcaklığından ba layan yanma sırasında ve ürünlerin 150  C'ye so umasına kadarki geçen süreçte açığa çıkan ısı miktarıdır. So uma sıcaklı larındaki farklılığın manası alt ısı  l r  hesaplamasında suyun kondense olmasından dolayı kazanılan ısının hesaba katılmamasıdır [95].

Linyit numunesinin ısı  l r  analizleri ASTM D5865–13 test metoduyla LECO AC-600 cihazında ( ekil 4.19) yapılmıştır. Çizelge 4.7'da ise numuneye ait ısı  l r  analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.19: Isıl değ r analizi yapılan LECO AC-600 cihazına ait görsel.

Test metoduna göre, tartılan kömür numunesi (1 g) standart koşullarda, sıcaklığın elektrikli ısıtmayla sağlandığı kalorimetre bombasında ve 30 bar'lık atmosfer ortamında yakılır. Isıl değ r hesaplaması, yanma sonucunda açığa çıkan ısının kalorimetre kabındaki su sıcaklığındaki arttırmasından ve sistemin ortalama gerçek ısı sı asından hareketle hesaplanmıştır. Üst ısı  l r  orijinal bazda cihaz tarafından otomatik hesaplanır. Alt ısı  l r  de kömürün H içeriği ve içerdiği nem miktarından hareketle yaklaşık olarak hesaplanır [50,96].

Çizelge 4.7: Linyit numunesine ait ısı  l r  analiz sonuçları.

Isıl değ�r (cal/g)	Orijinal numunede	Kuru numunede
Alt Isıl Değer	4287	5941
Üst Isıl Değer	4602	6176

4.4.2 EPA 3540 C metoduyla Soxhlet ekstraksiyon deneyleri

Numune hazırlık işlemleri tamamlandıktan sonra Soxhlet ekstraksiyon deneylerine geçilmiştir. Soxhlet ekstraksiyon deneyleri, yarı uçucu organik bileşiklerin konsantrasyonlarının GC/MS ile tayin edilmesiyle alakalı EPA tarafından oluşturulan 8270D [26] metodunda PAH bileşikleri için referans gösterilen uygun numune hazırlama yöntemlerinden biri olan EPA 3540C [25] yöntemi ve literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.1 Ekstraksiyon deney koşulları

Ekstraksiyon deney koşulları literatürde daha önceden gerçekleştirilen çalışmalar ışığında, EPA 3540C metodu doğrultusunda ve gerçek deneyler öncesi yapılan kör ekstraksiyon denemelerinde ve sonrasında gerçekleştirilen ekstrakt konsantrasyon işlemlerinden elde edilen tecrübelerden hareketle belirlenmiştir. Bu doğrultuda ekstraksiyon deneylerine ait koşullar aşağıda sıralanmıştır:

- Deneylerde kullanılacak çözücü sistemleri daha önce de ifade edildiği üzere toluen/metanol 1:6 (v/v), diklorometan (DCM) ve toluen/metanol 10:1 (v/v) olarak belirlenmiştir ve sistemler kolaylık olması açısından sırasıyla TM1:6, DCM ve TM10:1 olarak adlandırılmışlardır.
- Deneylerin tekrarlanabilirliğini göstermek açısından A ve B numuneleri her bir çözücü sistemiyle 3'er kere ekstrakte edilerek toplamda 18 adet deney yapılmıştır. Ayrıca her bir deney için çözücü sistemi/numune/deney no. şeklinde kısaltmalar tanımlanmıştır (Çizelge 4.8).
- Katran Protokolünde de vurgulandığı üzere, daha uzun sürelerin PAH bileşiklerinin dekompozisyonuna sebep olabileceği göz önünde bulundurularak deneylerin süresi literatürdeki çalışmaların da paralelinde 8 saat olarak belirlenmiştir.
- Numune/çözücü oranı 1/5 (g/ml) olacak şekilde belirlenmiştir. Literatüre nispeten bu oran biraz yüksek tutulmuştur. Ekstraksiyon sonrası konsantre edilen ekstraktların EPA 3540C metodunda önerilen Kuderna-Danish (K-D) konsantratörüyle 1 ml'ye düşürülmesi yerine, rotary evaporatörde ekstraktan çözücünün uçurularak yaklaşık 1-2 ml'ye konsantre edilmesi ve yöntemin de belirttiği şekilde balon jojede 10 ml'ye tamamlanmasından, yani daha seyreltik örnek hazırlanmasından ötürü 1/5 oranı seçilmiştir.

- Soxhlet ekstraktörünün hacmi çözücü sarfiyatını azaltma adına 100 ml olarak belirlenmiştir. Ekstraktör hacmi 100 ml olduğundan balona eklenen çözücü miktarı en az 105 ml olmuştur.
- Deneyler esnasında çözücü sistemlerinin hususiyetlerine (kaynama noktası, uçuculuk, vb.) ve eklenme miktarlarına, ekstraktörün kendine has yapısına ve kör deneme tecrübelerine bağlı olarak mantolu ısıtıcının set sıcaklığında farklı sıcaklık ayarlamalarına gidilmiştir. Bu doğrultuda set sıcaklıkları çözücü sistemlerinin kaynama noktalarından ~10-20 °C yüksek olarak girilmiştir (Çizelge 4.9). Set sıcaklıkları bu ayarlamaların altında olduğunda çözücü buharları sistem içerisinde yeteri kadar yükselerek soğutucuya temas etme ve ekstraktöre damlama yerine az miktarda yükselerek tekrar balona geri dönmekte ve ekstraksiyon gerçekleşmemektedir. Yüksek set sıcaklıkları ise sifon esnasında balona dolmaya başlayan çözücünün (özellikle DCM ve TM10:1) nispeten daha soğuk bir ortamdan ısıyla doğrudan temas eden balona temas etmesi sonucu hızlıca buhar haline gelip soğutucunun en tepe kısımlarına kadar yükselmesine sebebiyet verebilmektedir. Uygun set sıcaklıkları girilmesi sonucunda deneyler saatte çoğunluk itibarıyla 10-12 kere sifon yaparak kararlı bir hal almışlardır.

Çizelge 4.8: Deneylere ait kısaltmalar (çözücü sistemi/numune/deney no.).

Çözücü Sistemi	Linyit Numuneleri (A)			Çar Numuneleri (B)		
	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 1	Deney 2	Deney 3
TM1:6	TM1:6A1	TM1:6A2	TM1:6A3	TM1:6B1	TM1:6B2	TM1:6B3
Diklorometan	DCMA1	DCMA2	DCMA3	DCMB1	DCMB2	DCMB3
TM10:1	TM10:1A1	TM10:1A2	TM10:1A3	TM10:1B1	TM10:1B2	TM10:1B3

4.4.2.2 Deneylerin yapılışı

İlk olarak ekstrakte edilecek numuneler ekstraksiyon kartuşlarına (33x80 mm) doldurularak hassas terazide tartılır. Daha sonra, tartılan numunenin 5 katı (g/ml) çözücü büretle 250 ml kapasiteli, 2 boyunlu dibi yuvarlak balona alınır. Balon, çeker ocağa konan mantolu ısıtıcıya yerleştirilir, üzerine Soxhlet ekstraktörü (100 ml, 29/32, 45/40) konur ve kısıkaçla tutturulur. Bir pens yardımıyla kartuş ekstraktöre bırakılır. Balonun yan boyun kısmından sıcaklık kontrolünü sağlayan probe çözücü içerisine daldırılır. Daha sonra ekstraktöre soğutma suyu giriş-çıkış hortumları bağlanmış bullu soğutucu (300 mm) takılır ve kısıkaçla tutturulur Şekil 4.20’de Soxhlet ekstraksiyon deney düzeneğine ait görsel yer almaktadır. Soğutma suyunun musluğu ve mantolu ısıtıcı açılarak çözücü sisteminin hususiyetlerine göre set sıcaklığı girilir.

8 saat boyunca devam ettirilen deneylerde sifonların saatteki sayısı gözlenir. Çizelge 4.9'de, gerçekleştirilen deneylere ait eklenen numune ve çözücü miktarları, set sıcaklıkları, sifon sayıları gibi parametreler deneye ait kısaltmayla birlikte verilmiştir.



Şekil 4.20: Soxhlet ekstraksiyon deney düzeneğine ait görseller.

Deneyler esnasında balonda biriken ekstraktlarda renk değişimleri gözlenmiştir. TM1:6B ve TM10:1B deneylerinin tamamında ekstraktlar kahverengiye yakın turuncu bir renk alırken, DCM ile yapılan deney ekstraktlarında çok az miktarda renk değişimi (sarıya yakın) gözlenmiştir. TM1:6 ve TM10:1 çözücülerinin buharları DCM'ye nazaran ~2-3 kat sıcaklıkta soğutucuda kondense olup ekstraktöre damlamaktadır. Damlayan sıcak çözücünün kartuştaki çar numunelesiyle temas sıcaklığı DCM, TM1:6 ve TM10:1 için sırasıyla yaklaşık olarak 40 °C, 75-80 °C ve 110-115 °C olması, yani TM1:6 ve TM10:1'ün yüksek sıcaklıklarda temas etmesi nedeniyle ekstraktlarının daha koyu renk aldıkları söylenebilir. Bununla birlikte linyit numunesiyle yapılan deneylerin tamamında ise ilk sifonda ekstraktların kahverengi renk aldıkları gözlenmiştir (Şekil 4.20). Deney sonlandırıldığında bu rengin koyukahverengine büründüğü gözlenmiştir (Şekil 4.22). Linyit numunesinin muhteviyatındaki kahverengimsi yapıların bu duruma neden olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.14). Ayrıca Buchanan ve ark. [107] kömürün depolanma, işlenme ve karakterizasyonu gibi

aşamalarda ortam sıcaklığında havayla okside olmasının (weathering) bir sonucu olarak Soxhlet kartuşundan kolloidal materyallerin geçebileceğini ve ekstraktları kirletebileceğini vurgulamışlardır. Dolayısıyla deneyler sonrasında elde edilen ekstraktların koyukahverenkli olmaları kartuştan geçebilen kolloidal yapıların ekstraktları kirletmesinin bir sonucu olabilir.

Çizelge 4.9: Deneylere ait bazı parametreler.

Parametre	Linyit Deneyleri								
	TM1:6A			DCMA			TM10:1A		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
Numune Miktarı, g	21.000	28.000	21.000	23.000	23.000	23.000	22.000	22.000	22.000
Çözücü Miktarı, ml	105	140	105	115	115	115	110	110	110
Set Sıcaklığı, °C	80	75	80	55	55	55	118	118	118
Sifon, cycle/h	8-10	6-8	8-10	10-12	10-12	10-12	10-12	10-12	10-12

Parametre	Çar Deneyleri								
	TM1:6B			DCMB			TM10:1B		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
Numune Miktarı, g	21.000	21.000	21.000	20.000	23.000	23.000	22.000	22.000	22.000
Çözücü Miktarı, ml	105	105	105	110	115	115	110	110	110
Set Sıcaklığı, °C	80	80	80	55	50	50	120	118	118
Sifon, cycle/h	10-12	10-12	10-12	8-10	10-12	10-12	10-12	10-12	10-12

4.4.2.3 Konsantrasyon işlemleri ve GC/MS analizleri için örnek hazırlanması

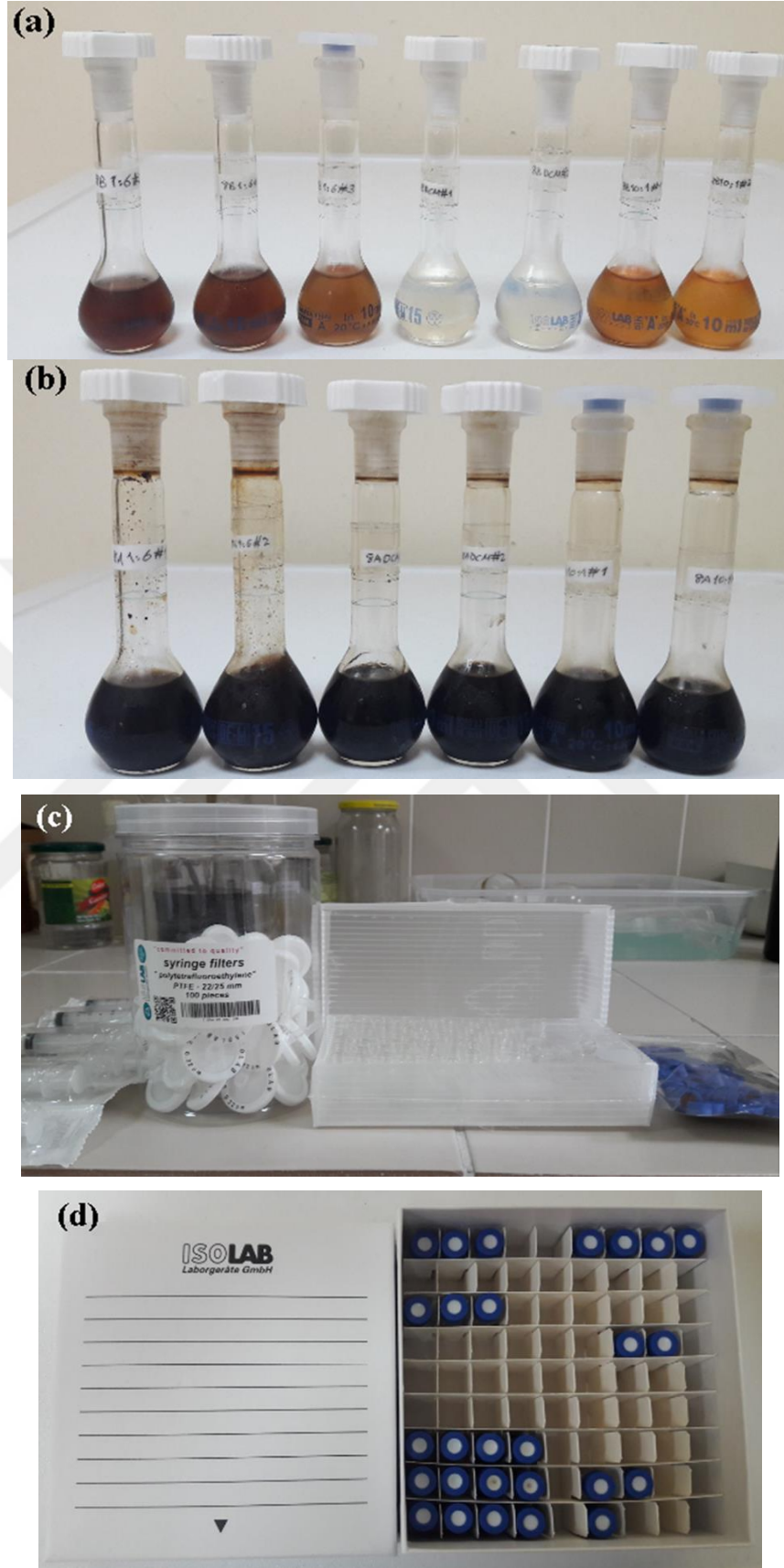
Deneyler tamamlandıktan sonra ekstraktlar konsantre edilmek amacıyla rotary evaporatöre alınarak çözücüleri uçurulur (Şekil 4.21). Dibi düz, 150 ml kapasiteli balona alınan ekstrakt miktar olarak ~1-2 ml'ye konsantre edilir. Rotary banyo sıcaklığı ekstraktan uçurulan çözücünün kaynama noktası ve sisteme uygulanan vakuma göre belirlenmiştir. Çizelge 4.10'da rotary balonuna alınan ekstrakt miktarları ve banyo sıcaklığı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.10: Rotary balonuna alınan ekstrakt miktarları ve banyo sıcaklığı.

Parametre	Linyit Ekstraktları									Çar Ekstraktları								
	TM1:6A			DCMA			TM10:1A			TM1:6B			DCMB			TM10:1B		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
Banyo, °C	35	35	50	30	30	30	40	40	50	40	35	35	30	30	30	50	40	45
Ekstrakt, ml	55	85	60	70	70	65	65	65	65	75	60	75	65	70	70	75	75	75



Şekil 4.21: Rotary evaporatör.



Şekil 4.22: Balon jojelerde 10 ml'ye tamamlanan a) B numunesine ait ekstraktlar, b) A numunesine ait ekstraktlar. c) 0.22 μ m PTFE şırınga filtre ve vialler, d) Vial saklama kabı.

Ekstraktlardaki PAH konsantrasyonlarının net olarak tayin edilebilmesi için ekstrakt miktarlarının bilinmesi şarttır. Bu sebeple, konsantre edilen ekstraktlar metodun da vurguladığı şekliyle kendi çözücülerıyla balon jojelerde 10 ml'ye tamamlanmıştır Şekil 4.22 (a,b). GC/MS analizleri için hazırlanacak örnekler, EPA tarafından hazırlanan Tehlikeli Atık Test Metodları (SW-846) derlemesinin Organik Analitler (4. Bölüm) [97] bölümünde tanımlanan “Yarı uçucu organik bileşikler için numune alma ve saklama” kısmında belirtilen kriterlere göre alınarak saklanmıştır. Bu kriterlere göre balon jojelerdeki ekstraktlar 0.22 µm'lik PTFE şırınga filtrelerle partiküllerden arındırılarak vidalı kapaklı amber viallere alınmıştır (Şekil 4.22c). Vialler de saklama kabına alınarak (Şekil 4.22d) -10 °C'de saklamaya bırakılmıştır.

4.5 EPA 8270D Metoduyla GC/MS analizleri

Hazırlanan numunelerin EPA 8270D metoduna göre GC/MS analizleri gerçekleştirilecektir.

GC (gaz kromatograf) enjeksiyon portundan enjekte edilen ekstraktlardaki PAH bileşikleri (hedef analitler) ayrılmanın gerçekleşebileceği sıcaklık programında ergimiş (fused) - silika kapiler GC kolonundan geçerek volatilite ve molekül ağırlıklarına göre birbirlerinden ayrılırlar. GC kolonuna doğrudan bağlı MS (kütle spektrometresi) ile de hedef analitlerin tanımlanması ve miktar tayinleri yapılır. Hedef analitlerin tanımlanması MS kütüphanesinden tarama yapılarak ve/veya hedef analitlerin kütle spektrumlarıyla sertifikalı kalibrasyon standartlarının elektron etki spektrumlarının karşılaştırılmasıyla sağlanır [26]. Konsantrasyon ise farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kalibrasyon karışımlarının kromatogramda verdikleri responslarla oluşturulan kalibrasyon eğrisiyle hesaplanır.

4.5.1 Kalibrasyon standartlarının hazırlanması

Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için ilk olarak her bir EPA PAH bileşiğinin asetonitril içerisinde 10 µg/ml (10000 ppb) konsantrasyonda olduğu 1 ml sertifikalı standart materyal (CRM 47940) PAH kalibrasyon karışımı TM10:1 çözücü sistemiyle seyreltilerek stok standart hazırlanır. Stok standarttan seyreltme işlemlerine devam edilerek, metotta da ifade edildiği üzere en az 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon standardı hazırlanır. Literatürde yapılan çalışmalarda çok geniş konsantrasyon aralıklarında (4.5 ppb – 15000 ppb) PAH bileşikler analiz edilmiştir. Bu nedenle bu

çalışmada analiz edilecek ekstraktlardaki PAH konsantrasyonları için literatürde yapılan çalışmalara yakın ppb değerlerinde kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Bu çalışmada 10 ppb-5000 ppb aralığı ikiye bölünerek düşük (10 ppb, 20 ppb, 50 ppb, 100 ppb, 175 ppb, 250 ppb) ve yüksek (250 ppb, 500 ppb, 625 ppb, 1250 ppb, 2500 ppb, 5000 ppb) ppb değerli ve 6'şar noktalı 2 farklı kalibrasyon eğrisi oluşturmak üzere kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Aşağıda kalibrasyon standartlarına ait miktarlar ve standartların hazırlanma aşamaları verilmiştir:

1. 0.5 ml (10000 ppb CRM) + 0.5 ml (TM10:1) → 1 ml (5000 ppb stok standart)
2. 0.5 ml (5000 ppb stok standart) + 0.5 ml (TM10:1) → 1 ml (2500 ppb)
3. 0.5 ml (2500 ppb) + 0.5 ml (TM10:1) → 1 ml (1250 ppb)
4. 0.5 ml (1250 ppb) + 0.5 ml (TM10:1) → 1 ml (625 ppb)
5. 0.1 ml (5000 ppb stok standart) + 0.9 ml (TM10:1) → 1 ml (500 ppb)
6. 0.4 ml (625 ppb) + 0.6 ml (TM10:1) → 1 ml (250 ppb)
7. 0.175 ml (250 ppb) + 0.075 ml (TM10:1) → 0.25 ml (175 ppb)
8. 0.25 ml (500 ppb) + 0.75 ml (TM10:1) → 1 ml (125 ppb)
9. 0.1 ml (250 ppb) + 0.15 ml (TM10:1) → 0.25 ml (100 ppb)
10. 0.4 ml (125 ppb) + 0.6 ml (TM10:1) → 1 ml (50 ppb)
11. 0.2 ml (100 ppb) + 0.8 ml (TM10:1) → 1 ml (20 ppb)
12. 0.2 ml (50 ppb) + 0.8 ml (TM10:1) → 1 ml (10 ppb)

Standartlar amber viallerde ve 10 – 100 µl ile 100 - 1000 µl kapasiteli mikropipetlerle hazırlanmıştır. PTFE kaplı vidalı septa kapaklarla kapatılan vialler -10 °C'de saklamaya alınmıştır.

4.5.2 Gaz kromatograf/kütle spektrometre (GC/MS) sistemi

GC/MS analizlerinde Agilent 7890A GC Sistemi ve 5975C Inert MS Dedektörlü kütle spektrometre sistemine sahip GC/MS cihazı kullanılmıştır. Enjeksiyondan kaynaklanabilecek hataların önünü alma adına manuel enjektör yerine otosampler (ALS) cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.23'de GC/MS cihazı ve ALS'ye ait görsel yer almaktadır. Otosamplerda 10 µl kapasiteli şırınga kullanılmıştır. Şırınganın temiz enjeksiyon yaptığından emin olunması için otosampler her bir analiz öncesi ve sonrasında 4'er kere TM10:1 çözücüsüyle ve enjeksiyon öncesi numunenin kendisiyle 1 kere şırıngayı yıkamaya programlanmıştır. Ayrıca net miktarda numune beslenmesi için (kabarcık oluşumunu önlemek amacıyla) enjeksiyon öncesi 6 kere numune alıp-vermeye programlanmıştır.

Sistemde kullanılan 20 m uzunluğunda, 0.18 mm çapında ve 0.14 µm film kalınlığına sahip kapiler DB-EUPAH (Agilent J&W) GC kolonu komponentlerin birbirinden ayrılmasını ve MS kısmına geçişlerini sağlamaktadır. DB-EUPAH kolonunun bazı PAH izomerlerini ayırma performansı ve PAH'lara ait kromatogram Ek A'da verilmiştir. GC enjeksiyon portunda P/N 5181-3315 kodlu liner kullanılmıştır.

4.5.3 SIM (Selected ion monitoring) modunda kalibrasyon eğrisi oluşturma

GC/MS analizleri için scan modu ve SIM modu olmak üzere 2 farklı veri elde etme tekniği vardır. Yapılan analizlerin amacına göre çalışılacak mod belirlenmektedir. Scan modda tipik olarak 35-500 amu kütle aralığındaki spektrumların kullanılmasıyla numunelerdeki bileşikler belirlenir ve çok hassas olmayan kantitatif analizler yapılır. Ayrıca scan modda SIM analizleri için bazı parametreler belirlenir. SIM modda ise kantitatif analiz, hedef bileşiklerin iyonlarının seçilmesiyle scan moda göre daha düşük algılama sınırlarında ve maksimum hassasiyette (10-100 kat) yapılabilmektedir [98]. SIM modda çalışılmadan önce scan modda hedef bileşiklerin alıkonma (retention) zamanlarının ve niceleyici (quantifier, major veya target) iyonları ve niteleyici (qualifier, sekonder) iyonlarının, kütle spektrumlarından belirlenmesi gerekmektedir.



Şekil 4.23: GC/MS cihazı ve otosamlara (ALS) ait görsel.

Bu çalışmada 1250 ppb’lik kalibrasyon standardı scan modda taranarak SIM mod için gerekli parametreler belirlenmiştir. Scan ve SIM modları için oluşturulan metodlara ait kromatografik koşullar Çizelge 4.11’de verilmiştir. 1250 ppb’lik standarda ait scan modda elde edilen total iyon kromatogramı (TIC) Şekil 4.24’de verilmiştir.

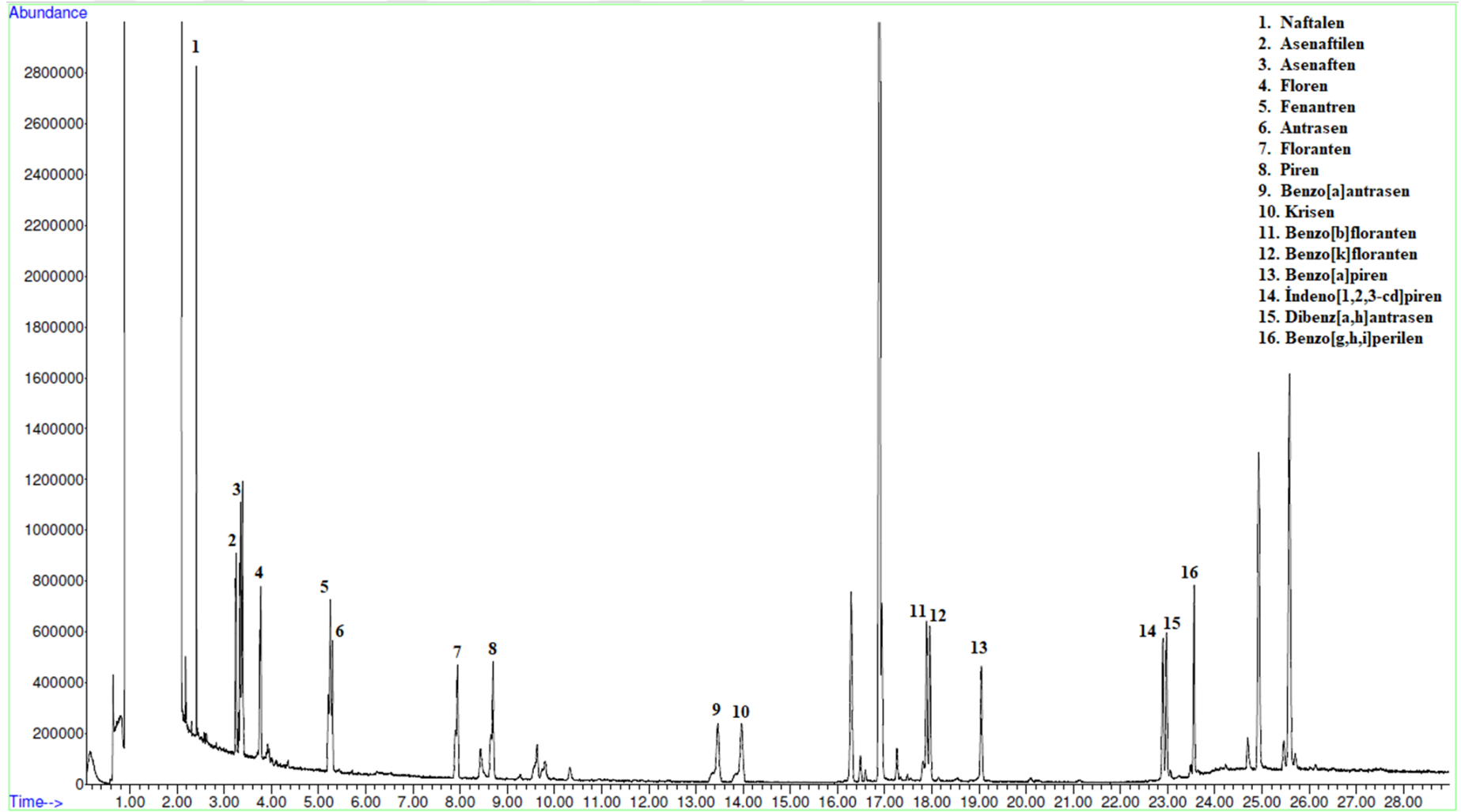
Çizelge 4.11: Scan ve SIM modları için oluşturulan GC/MS çalışma koşulları.

GC	
Taşıyıcı Gaz	Helyum - 1.8 ml/dk (sabit debi)
Fırın Programı	70 °C - 0.8 dk bekle, 70 °C/dk ile 180 °C’ye yükselt, 7 °C/dk ile 230 °C’ye yükselt - 6 dk bekle, 40 °C/dk ile 280 °C’ye yükselt – 5 dk bekle, 25 °C/dk ile 335 °C’ye yükselt – 5 dk (scan), 2 dk (SIM) bekle.
Enjeksiyon Miktarı	1 µl
Giriş Modu	Pulsed splitless
Giriş Sıcaklığı	290 °C
Giriş Basıncı	34,928 psi
Septum Atma Debisi	3 ml/dk
MSD	
MS İyon Kaynağı	300 °C
Sıcaklığı	
Transfer Hattı Sıcaklığı	280 °C
MS Kuadropol Sıcaklığı	150 °C
Kütle Aralığı	50 – 400 amu (scan mod için)
Çözücü Gecikme Zamanı	Scan mod: 0, SIM mod: 2.15 dk

4.5.3.1 SIM metodunun oluşturulması

Scan modda 16 PAH bileşiği NIST11 kütle spektral kütüphanesinden eşleştirmeyele tespit edilmiştir. Bileşiklerin kütle spektrumlarından niceleyici iyon ve niteleyici iyon(-lar), alıkonma zamanları ve çözücü gecikme zamanı gibi SIM parametreleri belirlenmiştir ve bu parametreler Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Alıkonma zamanları yakın olan bileşikler beraber gruplanarak 16 PAH bileşiği 7 SIM grubu altında toplanmıştır. Bir grubun bitiş zamanı diğer grubun başlangıç zamanı olarak belirlenmiştir. Gruplardaki her bir iyon için bekleme süreleri (dwell time), yani iyonun sampling edilme süresi değerleri girilmiştir. Bu değerler saniyedeki tarama sayısının (cycle/s) 2.5’in altına düşmeyeceği şekilde girilmiştir. Çizelge 4.13’de SIM grupları, grupların iyonları, grup başlangıç zamanı, iyonların bekleme zamanları, tarama sayısı gibi SIM parametreleri verilmiştir.



Şekil 4.24: 1250 ppb'lik standarda ait scan modda elde edilen TIC.

Çizelge 4.12: PAH'lara ait alıkonma zamanları ve niceleyici ve niteleyici iyonlar.

SIM Grubu	Hedef Bileşikler	Alıkonma Zamanı (dk)	Niceleyici İyon	Niteleyici İyon 1	Niteleyici İyon 2
1	Naftalen	2.409	128	127	-
	Asenaftilen	3.242	152	150	151
	Asenaften	3.332	154	153	152
	Floren	3.755	166	165	163
	Fenantren	5.248	178	176	179
	Antrasen	5.284	178	176	179
	Floranten	7.943	202	200	203
	Piren	8.700	202	200	203
	Benzo[a]antrasen	13.466	228	226	229
	Krisen	13.965	228	226	229
	Benzo[b]floranten	17.891	252	250	253
	Benzo[k]floranten	17.963	252	250	253
	Benzo[a]piren	19.054	252	250	253
	İndeno[1,2,3-cd]piren	22.901	276	138	277
	Dibenz[a,h]antrasen	22.976	278	276	279
	Benzo[g,h,i]perilen	23.557	276	274	277

Çizelge 4.13: SIM gruplarına ait parametreler.

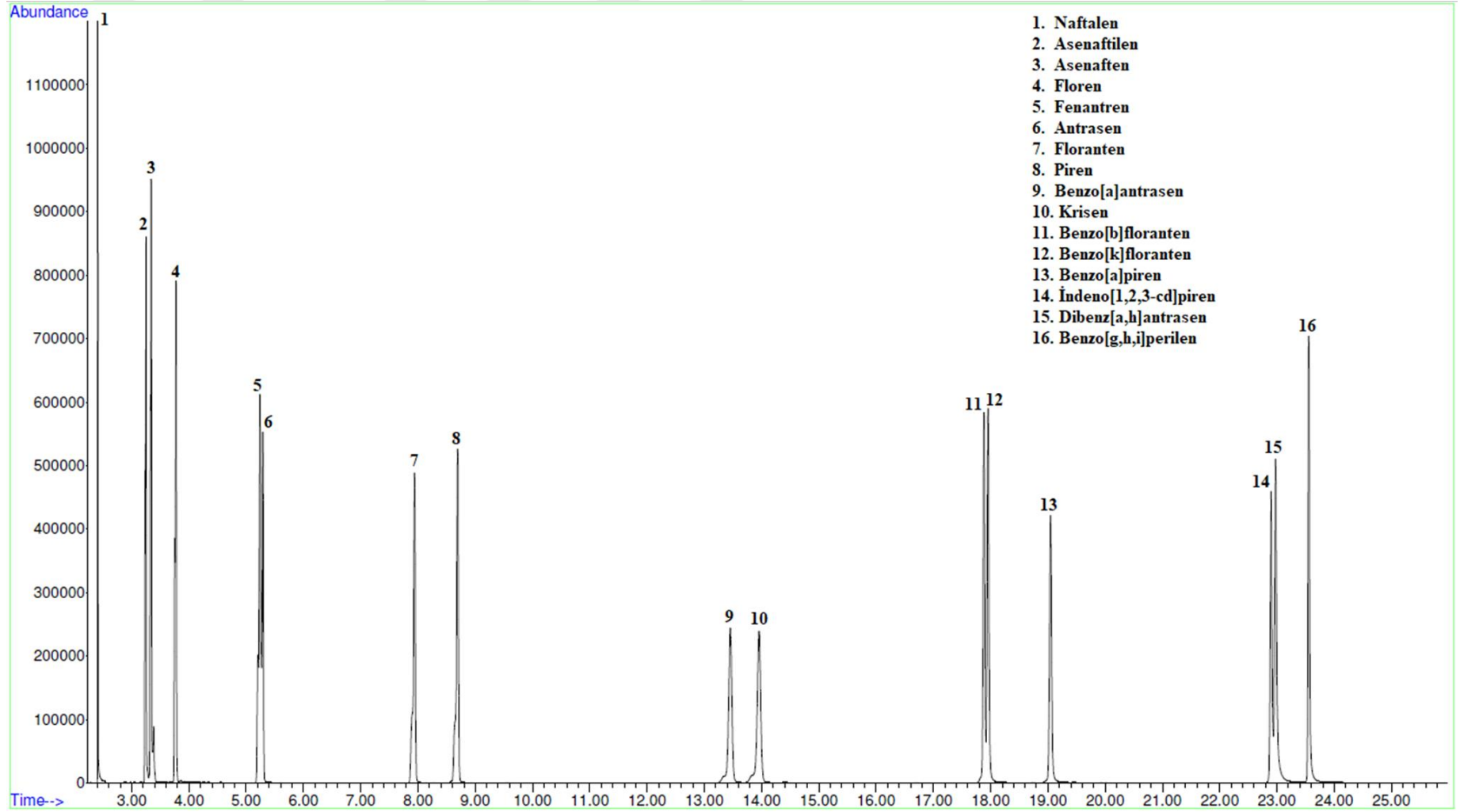
SIM Grubu	Başlangıç Zamanı (dk)	İyon Bekleme(ms)	Tarama (cycle/s)	İyon 1	İyon 2	İyon 3	İyon 4	İyon 5	İyon 6	İyon 7
1	0.00	100	4.5	127	128	-	-	-	-	-
2	2.80	30	3.8	150	151	152	153	154	163	165
3	4.57	100	3.1	176	178	179	-	-	-	-
4	7.00	100	3.1	200	202	203	-	-	-	-
5	12.46	100	3.1	226	228	229	-	-	-	-
6	16.00	100	3.1	250	252	253	-	-	-	-
7	22.00	60	2.6	138	274	276	277	278	279	-

Scan moddan çözücü gecikme zamanı olarak 2.15 dk belirlenmiştir. Bu parametrelerle oluşturulan SIM metodu 1250 ppb'lik kalibrasyon standardı enjekte edilerek çalıştırılmıştır. Şekil 4.25'de standarda ait TIC görseli verilmiştir.

Hedef bileşiklere ait piklerin düzgün entegre edilmeleri ve gereksiz piklerin integrasyonunu engellemek için uygun değerde integrasyon parametreleri deneme-yanılma yoluyla belirlenir. Bunun için eşik - threshold değerlerinde oynamalara gidilir.

4.5.3.2 Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması

Bu ayarlamalar yapıldıktan sonra kalibrasyon eğrisi oluşturmada kullanılacak diğer standartlar, en küçük ppb değerinden başlanmak üzere sırayla beslenir. Kromatogramları (Şekil 4.25) elde edilen her bir kalibrasyon standardındaki PAH'lar için alıkonma zamanları kromatogramdan işaretlenir. Kütle spektrumlarından ise PAH'lara ait niceleyici (hedef) ve niteleyici iyonlar seçilerek PAH bileşiklerini tanımlanmış olur. Bu kriterlere göre tanımlanan PAH bileşiklerinin her ppb değerinde verdikleri piklerin altındaki alan hesap edilerek respons değerleri hesaplanır. Konsantrasyon değerlerine karşılık gelen respons değerlerinden de kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.25: 1250 ppb'lik kalibrasyon standardına ait TIC.

oluşturulur. Her bir PAH bileşiği için 2 farklı kalibrasyon aralığında ve lineer regresyonla elde edilen kalibrasyon grafikleri, kalibrasyon doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları (r^2) Ek B’de verilmiştir.

- 1. Kalibrasyon eğrisi konsantrasyon değerleri: 10 ppb-20 ppb-50 ppb-100 ppb-175 ppb-250 ppb
- 2. Kalibrasyon eğrisi konsantrasyon değerleri: 250 ppb-500 ppb-625 ppb-1250 ppb-2500 ppb- 5000 ppb

4.5.4 Numunelerin GC/MS analizleri

Enjeksiyon öncesinde ekstrakt numunelerinin oda sıcaklığına ısınması için beklenir ve numuneler iyice çalkalanır. Kalite kontrol tedbirleri doğrultusunda numunelerden dolayı kolonun kirlenmemesi ve sağlıklı sonuçlar alınması amacıyla her bir numune beslemesi öncesinde temiz çözücüyle (blank) kolon programa alınarak temizleme işlemi yapılır. Tüm numunelerin analizi için Çizelge 4.11’de SIM modunda oluşturulan metodun kromatografik koşulları kullanılmıştır.

Enjekte edilen numuneye ait program her iki kalibrasyon aralığında da çalıştırılır. Numunedeki PAH bileşiklerine ait piklerin respons değerlerine karşılık gelen konsantrasyon değerleri okunarak konsantrasyonlar belirlenmiş olur. PAH bileşikleri hangi kalibrasyon aralığında düzgün ve anlamlı sonuçlar veriyorsa konsantrasyon hesaplaması için o aralık esas alınır. Böylece her bir PAH bileşiği için oluşturulan kalibrasyon eğrisinden numunelerin kantitatif PAH analizleri gerçekleştirilmiş olur.

4.5.5 Numunlerden ekstrakte edilen PAH konsantrasyon hesaplamaları

Ekstraktların 1µl hacimde yapılan GC/MS analiz sonuçlarından hareketle çar ve linyit numunelerinin konsantrasyon hesabı yapılmıştır. 1µl hacimle kalibrasyon eğrisinden hesaplanan A ppb konsantrasyon değeri 10 ml’lik balon joje konsantrasyonu ile aynıdır. Rotary evaporatöre alınan B ml hacimdeki ekstrakt, balon joje konsantrasyon değerinin 10/B katıdır. Ekstraksiyon işlemi 1 g katı numune/ 5 ml çözücü oranında gerçekleştiğinden çar ve linyit numunelerinden birim kütle başına ekstrakte edilen PAH miktarı (mg/kg veya ppm) $A \cdot 10/B$ değerinin 5 ml/1 g değeriyle çarpılmasıyla elde edilmiş olur. Denklem 4.1’de çar ve linyit numunelerinin konsantrasyon hesabına ait matematiksel ifade yer almaktadır:

$$\frac{A}{10^6} \left(\frac{mg}{ml} \right) * \frac{10}{B} \left(\frac{ml}{ml} \right) * \frac{5 \cdot 10^3}{1} \left(\frac{ml}{kg} \right) = C \left(\frac{mg}{kg} \right) \quad (4.1)$$

4.6 DIN CEN/TS 15439 (Katran Protokolü) Teknik Şartnamesi Kapsamında PAH Analizleri

Numunelerin PAH içeriğinin sadece EPA 16 PAH'larından ibaret olmadığı aşıkardır. Bu sebeple, bu çalışmaya farklı bir boyut kazandırması amacıyla Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) tarafından hazırlanan, literatürde Katran Protokolü olarak tanımlanan ve biyokütle gazlaştırması sonrasında elde edilen sentez gazındaki katran türlerinin sampling ve analiz edilmesini sağlayan DIN CEN/TS 15439 teknik şartnamesi kapsamında çar ve linyit numunelerinin içeriklerindeki PAH ve PAH türevleri halka sayılarına göre karakterize edilmiştir [110-111]. Karakterizasyon en iyi çözücü sistemleriyle alınan sonuçlar üzerinden yapılmıştır (TM10:1B1 ve TM10:1A1 deney ekstraktları).

Literatürde 5 sınıfa ayrılan katran türlerine temas etmek uygun olacaktır [111-112]:

- 1) GC ile algılanma sınırının dışında kalanlar (gravimetrik katran) – 7 ve üzerinde halkalı aromatik bileşikler,
- 2) Heterosiklikler – heteroatomlu halkalı hidrokarbonlar, suda iyi çözünen (fenol, kresol, piridin, tiyofen vb.),
- 3) Hafif aromatikler – düşük sıcaklıklarda yoğunlaşan tek halkalılar (BTEX gibi),
- 4) Hafif poliaromatikler - orta seviyedeki sıcaklıkta ve yüksek konsantrasyonlarda yoğunlaşan 2-3 halkalılar (naftalen, fenantren, antrasen gibi),
- 5) Ağır aromatikler – yüksek sıcaklıklarda ve düşük konsantrasyonlarda yoğunlaşan 4-6 halkalılar (floranten, piren gibi).

Protokole göre, ilk olarak katrandaki PAH'lar ayrı ayrı kantitatif olarak analiz edilir. Sonrasında alıkonma süreleri benzen-koronen aralığında olan GC algılama sınırları içerisine giren tüm bileşiklerin konsantrasyonu (benzen harici) naftalen olarak veya ağırlık olarak içerdikleri karbon miktarına göre hesaplanarak katranın naftalen veya toplam karbon (C) eşdeğeri PAH konsantrasyonu belirlenmiş olur. Bununla birlikte protokol, uygulama aralığını net olarak tanımlamamıştır [110,112-113].

Bu çalışmada, kantitatif analizi yapılan EPA 16 PAH'ları üzerinden alıkonma süresi aralıkları belirlenmiştir. Daha sonra scan modda numuneler beslenerek total iyon kromatogramları elde edilmiştir ve kromatogramlar üzerinden halka sayısına göre belirlenen aralıklardaki her bir pikin altında kalan alanlar toplanmıştır. Daha sonra, bu alanların naftalen ve toplam C eşdeğerleri hesaplanarak her bir aralığın ve nihayetinde

numunelerin naftalen ve toplam C eşdeğerinde yarı kantitatif PAH içerikleri belirlenmiştir. Naftalen eşdeğeri alan dönüşümleri yapılırken kromatogramda her bir aralık için entegre edilen alanlar o aralıkta SIM modda kantitatif analizi yapılan EPA PAH'larından, miktarı en fazla olanın molekül ağırlığına bölünmüş ve naftalenin molekül ağırlığıyla çarpılmıştır. Toplam C eşdeğeri dönüşümü için de; naftalen dönüşümündeki gibi, hesaplanan alanlar, miktarı en fazla EPA PAH'ının karbon ağırlığının EPA PAH'ının molekül ağırlığına bölünmesiyle elde edilen C fraksiyon değeriyle çarpılmıştır. Çizelge 4.14'de halka sayılarına göre belirlenen alıkonma süresi (RT) aralıkları verilmiştir.

Çizelge 4.14: Halka sayısına göre belirlenen alıkonma süresi aralıkları.

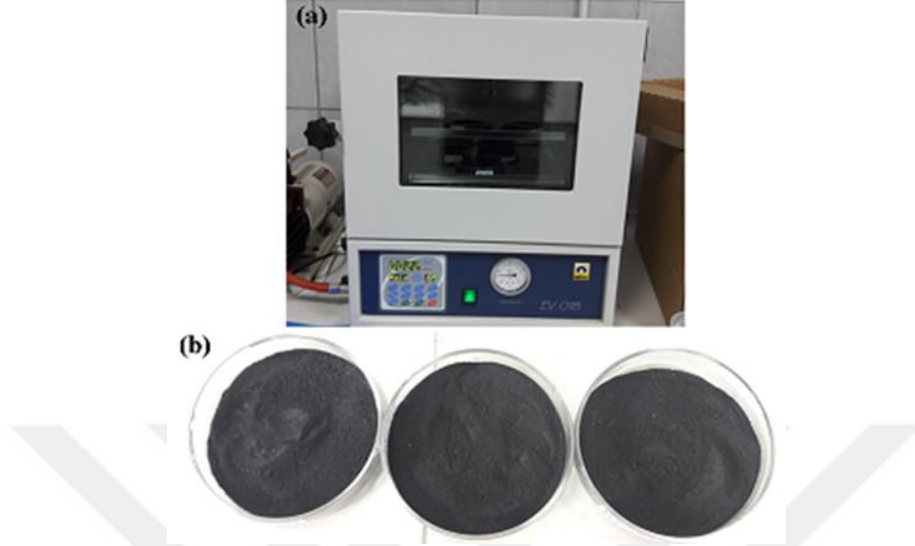
Halka Sayısı	Alıkonma Süresi (RT) Aralığı	
	Başlangıç RT'si	Bitiş RT'si
Tek halkalı	Çözücü gecikme	Naftalen
2 halkalı	Naftalen	Asenaftilen
3 halkalı	Asenaftilen	Floranten
4 halkalı	Floranten	Benzo[b]floranten
5 halkalı	Benzo[b]floranten	Dibenz[a,h] antrasen
6 halkalı	Dibenz[a,h] antrasen	29. dakika

4.7 FT-IR Analizleri

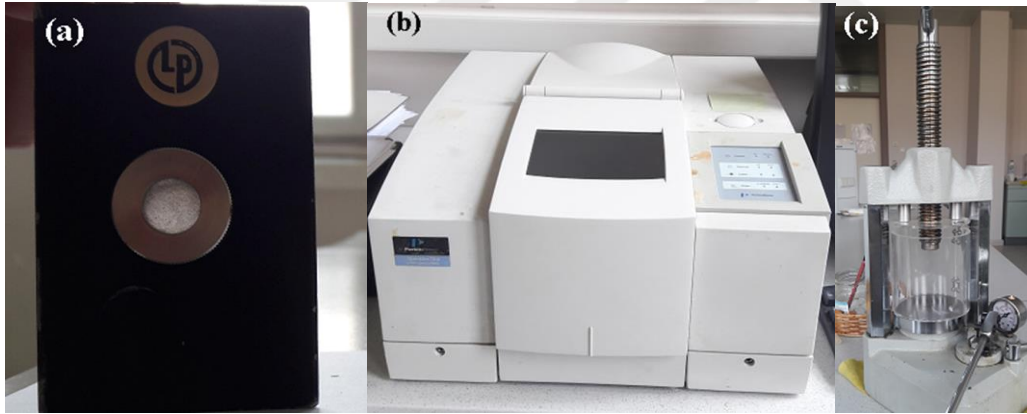
Orijinal linyit ile çar numuneleri, 8 saatlik Soxhlet ekstraksiyon deneylerinin ekstraksiyon kalıntılarının ve çar ve linyitte en iyi sonuç alınan çözücü ekstraktlarının FT-IR spektroskopi analizleri yapılmıştır. İlk olarak artıklar kartuşlardan petri kaplarına alınmıştır. Petri kaplarına alınan artıklar FT-IR analizlerinde sağlıklı sonuç alınması amacıyla çözücülerini uçurulmak üzere vakum etüvüne konmuştur. Çözücü uçurma işlemleri Şekil 4.26a'da görseli verilen vakum etüvünde 4 saat boyunca, 0.75 bar vakum altında ve 60°C'de yapılmıştır. Çözücüsü uçurulan artıklara ait görsel Şekil 4.26b'de yer almaktadır. Ekstraktların, oda sıcaklığında bekletilmesi ve sonrasında vakum etüvüne alınmasıyla çözücülerin uçması sağlanmıştır.

A ve B numuneleri ile 6 farklı deneyin artıkları (TM1:6A1, DCMA3, TM10:1A1, TM1:6B3, DCMB3, TM10:1B3) yapılan analizlerde KBr pelet teknolojisi kullanılmıştır. İlk olarak KBr 100 °C'de gece boyunca kurumaya bırakılır. 1 mg numune ve 100 mg KBr akik (agate) havana alınır ve beraber öğütülür. Daha sonra KBr dispersiyonları pelet halini alana kadar vakum altında çalışan pres makinasında sıkıştırılarak analize hazır hale getirilir. Şekil 4.27'de hazırlanan transparan KBr peleti,

pres makinası ve analizin yapıldığı cihaza ait görsel yer almaktadır. FT-IR spektrumları transmittans modda, $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlükte peletin 8 defa taranmasıyla elde edilmiştir.



Şekil 4.26: a) Vakum etüvü, b) Çözücüsü uçurulan artıklar.



Şekil 4.27: a) Hazırlanan transparan KBr pelletine ait görsel, b) FT-IR Spektrometre cihazı, c) Pelet pres makinası.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 GC/MS Analiz Sonuçları

Soxhlet ekstraksiyon deneylerinden elde edilen ekstraktların GC/MS analizleri sonrasında çar ve linyit numunelerinin PAH konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır. Deneylere ait konsantrasyon değerleri kilogram başına linyitten/çardan ekstrakte edilen miligram EPA PAH miktarı şeklinde, yani mg/kg (ppm) cinsinden hesaplanmıştır. Deneysel çalışma sadece EPA'nın öncelik verdiği 16 PAH bileşiği üzerinden yürütüldüğünden PAH bileşikleri yorumlanırken tekrardan EPA PAH bileşiği olarak belirtilmeyecektir. Konsantrasyon değerleri tekrarlanan deneylerin ortalamaları, %95 güven aralıkları ve standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir. Ayrıca deneylerin total iyon kromatogramlarına (TIC) ait görseller verilmiştir.

5.1.1 Çözücülerle çar ve linyitten ekstrakte edilen PAH konsantrasyonları

Çözücü sistemlerinin çar (B) ve linyit (A) numunelerinden ekstrakte ettikleri farklı halka sayılı ve kaynama noktalı PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerleri sırasıyla Çizelge 5.1 – Çizelge 5.3'de ve Çizelge 5.4 – Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.1: TM1:6B deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).

PAH Bileşiği	Halka Sayısı	Kaynama Noktası, °C	Deney			Konsantrasyon, mg/kg	Standart Sapma
			#1	#2	#3		
Naftalen	2	218	0.407	0.432	0.311	0.383 $\pm$ 0.159	0.064
Asenaftilen		280	0.008	0.076	0.043	0.042 $\pm$ 0.085	0.034
Asenaften		279	0.015	0.067	0.039	0.041 $\pm$ 0.065	0.026
Floren		295	0.021	0.117	0.043	0.060 $\pm$ 0.125	0.050
Fenantren		340	0.020	0.250	0.104	0.125 $\pm$ 0.290	0.117
Antrasen		342	0.009	0.097	0.029	0.045 $\pm$ 0.115	0.046
Floranten		384	0.000	0.042	0.027	0.023 $\pm$ 0.053	0.021
Piren		394	0.046	0.310	0.117	0.158 $\pm$ 0.339	0.136
Dibenz[a,h]antrasen	6	524	0.000	0.000	0.012	0.004 $\pm$ 0.017	0.007
TOPLAM			0.525	1.391	0.726	0.881 $\pm$ 1.125	0.453

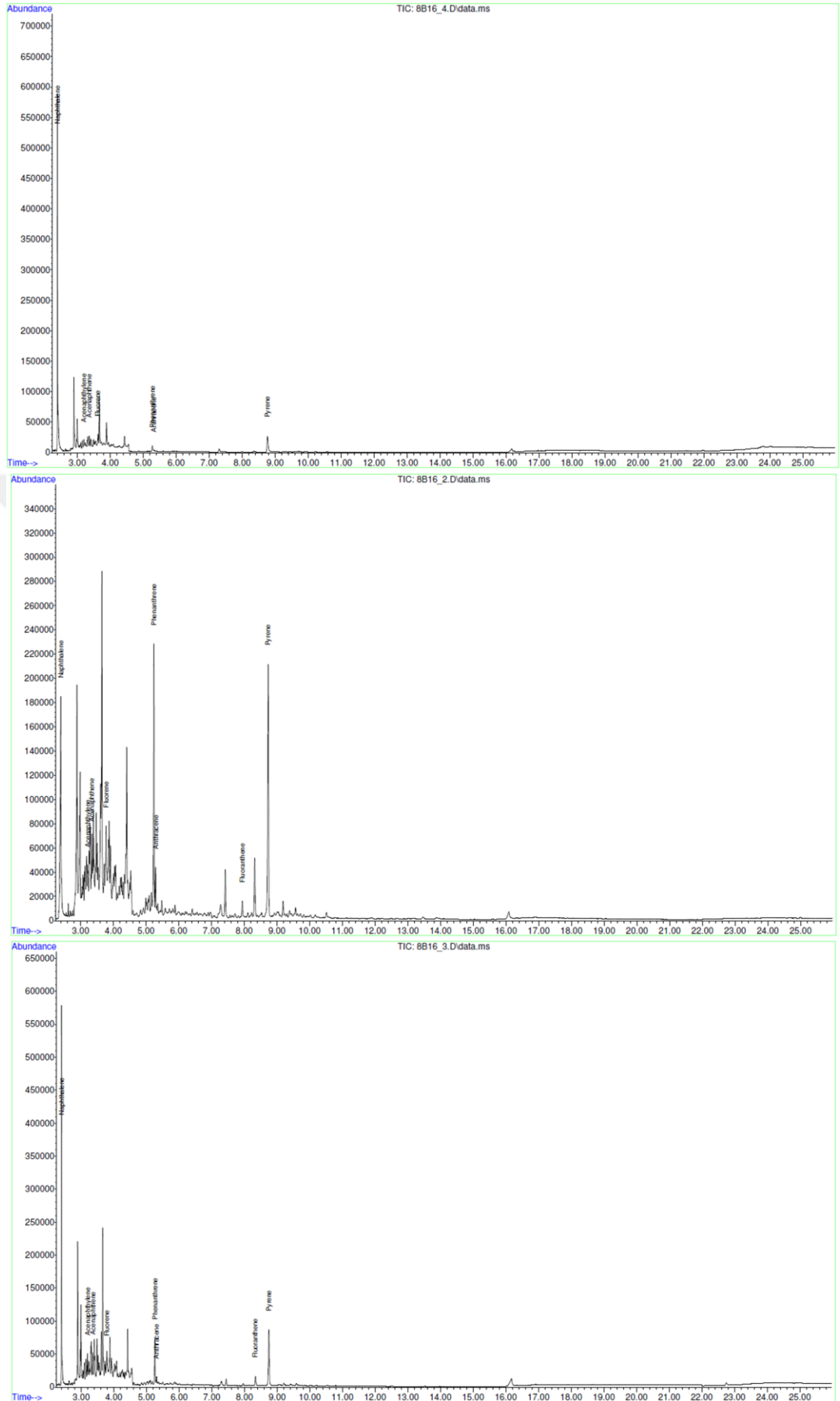
Çar numuneleri için TM1:6, DCM ve TM10:1 çözücü sistemlerine ait GC/MS kromatogramları sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de ve linyit numuneleri için TM1:6, DCM ve TM10:1 çözücü sistemlerine ait GC/MS kromatogramları sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.2: DCMB deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).

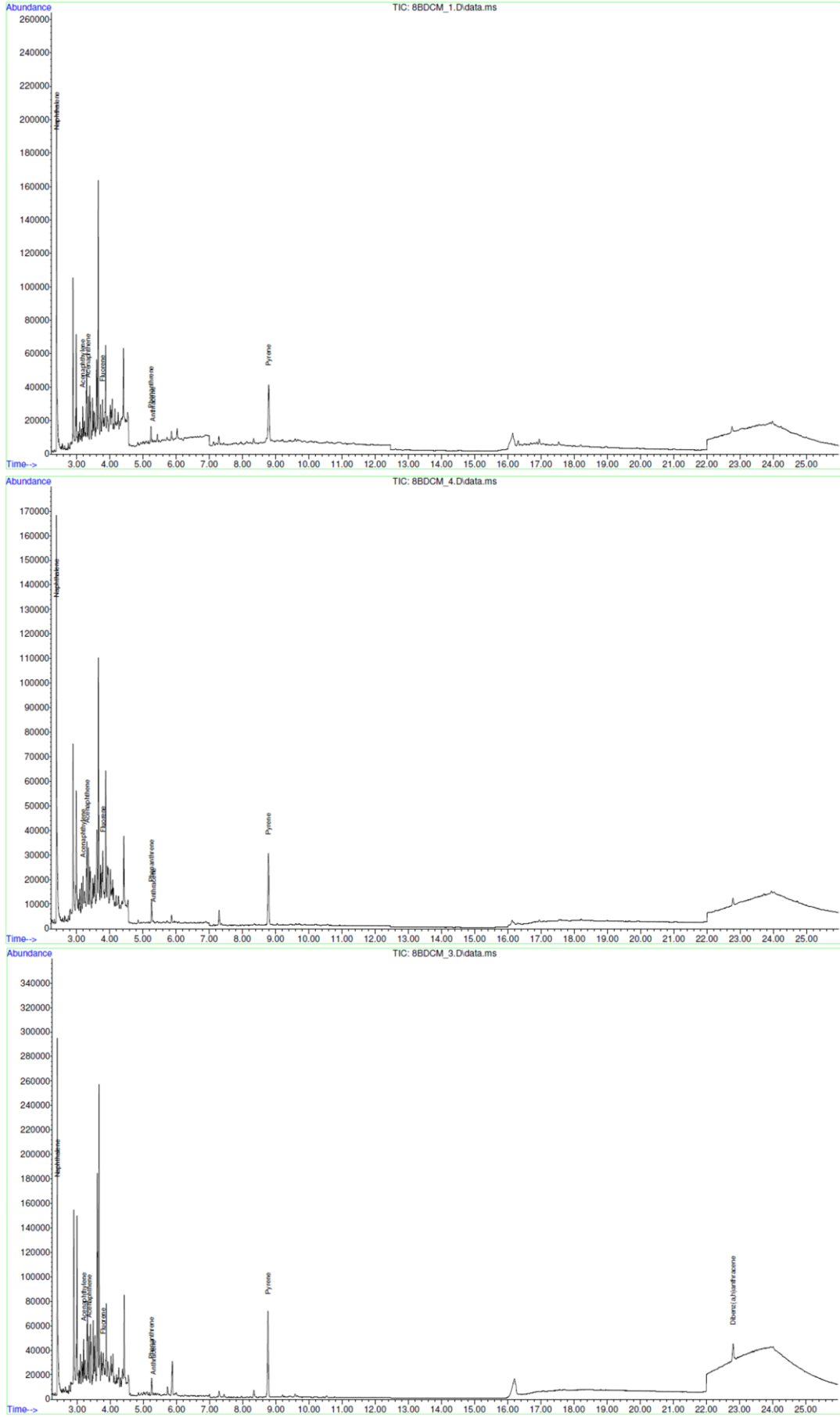
PAH Bileşiği	Halka Sayısı	Kaynama Noktası, °C	Deney			Konsantrasyon, mg/kg	Standart Sapma
			#1	#2	#3		
Naftalen	2	218	0.167	0.146	0.256	0.190 $\pm$ 0.146	0.059
Asenaftilen		280	0.020	0.007	0.035	0.021 $\pm$ 0.034	0.014
Asenaften		279	0.025	0.021	0.039	0.028 $\pm$ 0.023	0.009
Floren		295	0.021	0.030	0.027	0.026 $\pm$ 0.012	0.005
Fenantren		340	0.025	0.015	0.026	0.022 $\pm$ 0.015	0.006
Antrasen		342	0.004	0.004	0.005	0.004 $\pm$ 0.002	0.001
Piren	4	394	0.070	0.045	0.102	0.072 $\pm$ 0.071	0.029
Dibenz[a,h]antrasen	6	524	0.013	0.011	0.040	0.022 $\pm$ 0.040	0.016
TOPLAM			0.344	0.280	0.531	0.385 $\pm$ 0.324	0.130

Çizelge 5.3: TM10:1B deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).

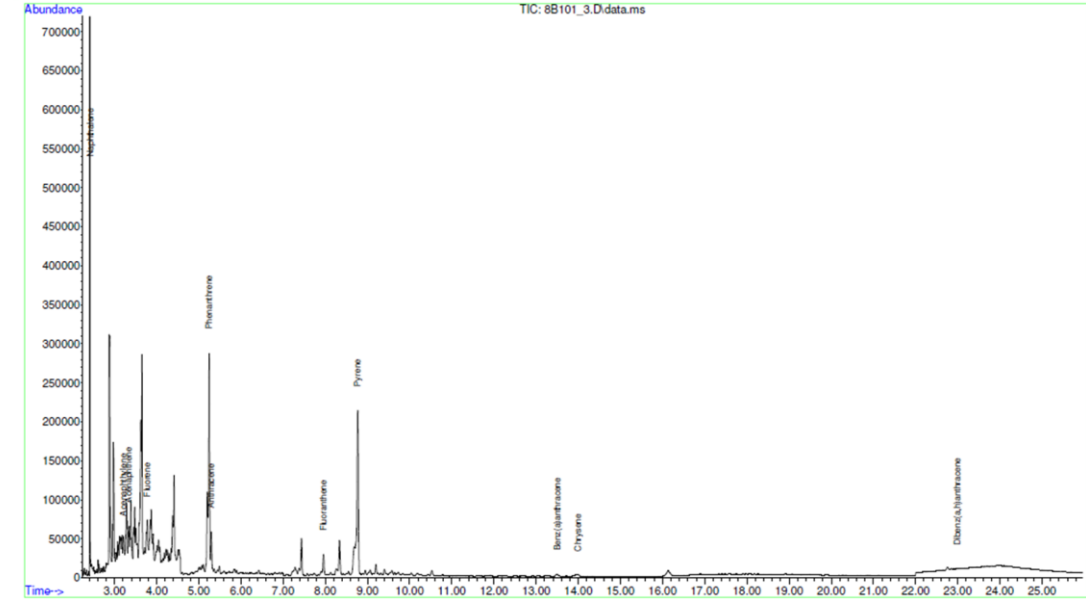
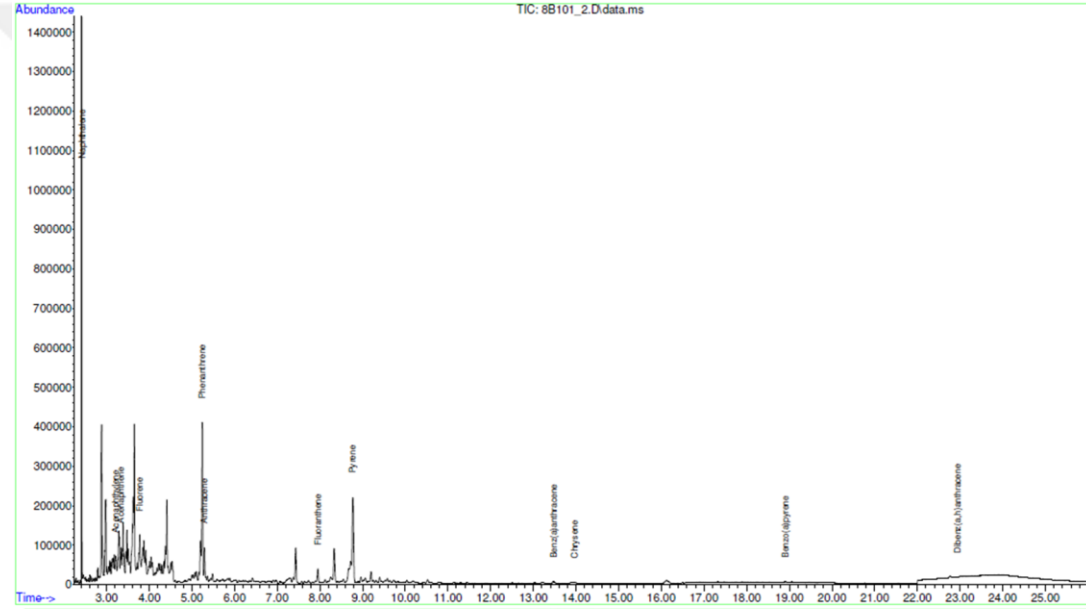
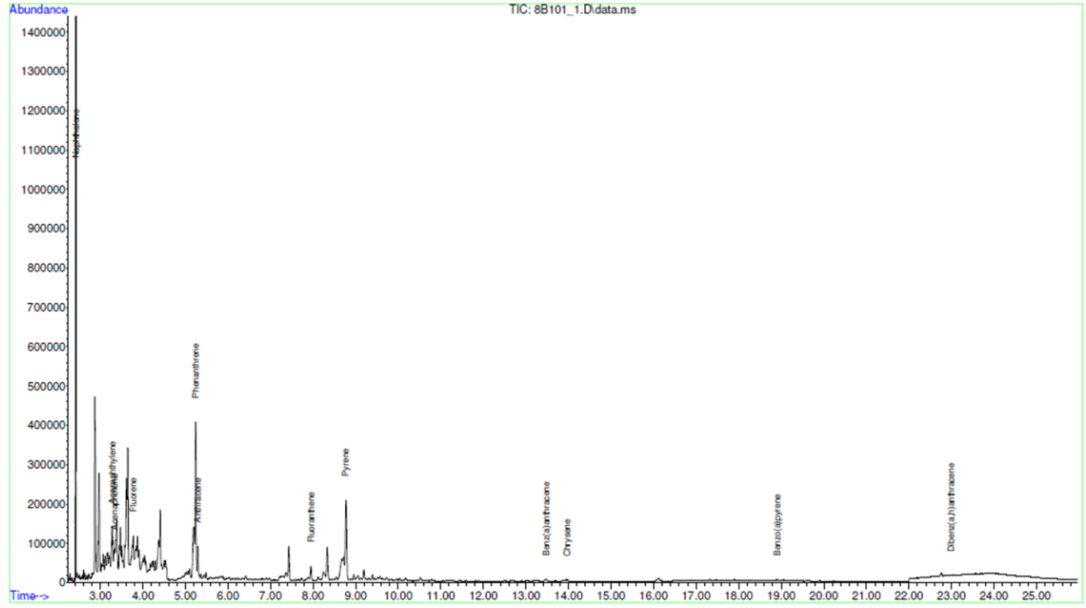
PAH Bileşiği	Halka Sayısı	Kaynama Noktası, °C	Deney			Konsantrasyon, mg/kg	Standart Sapma
			#1	#2	#3		
Naftalen	2	218	1,347	1,198	1,013	1,186 $\pm$ 0,415	0,167
Asenaftilen		280	0,072	0,044	0,033	0,050 $\pm$ 0,049	0,020
Asenaften		279	0,110	0,091	0,074	0,092 $\pm$ 0,045	0,018
Floren		295	0,203	0,192	0,116	0,170 $\pm$ 0,118	0,048
Fenantren		340	0,595	0,503	0,399	0,499 $\pm$ 0,243	0,098
Antrasen		342	0,248	0,255	0,224	0,243 $\pm$ 0,040	0,016
Floranten		384	0,082	0,090	0,081	0,084 $\pm$ 0,013	0,005
Piren		394	0,409	0,375	0,339	0,374 $\pm$ 0,088	0,035
Benzo[a]antrasen		438	0,025	0,024	0,018	0,022 $\pm$ 0,009	0,004
Krisen		448	0,032	0,027	0,018	0,025 $\pm$ 0,018	0,007
Benzo[a]piren	5	495	0,013	0,012	0,001	0,008 $\pm$ 0,016	0,006
Dibenz[a,h]antrasen	6	524	0,004	0,004	0,004	0,004 $\pm$ 0,000	0,000
TOPLAM			3,140	2,814	2,320	2,758 $\pm$ 1,025	0,413



Şekil 5.1: Yukarıdan aşağı TM1:6B1, TM1:6B2, TM1:6B3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.



Şekil 5.2: Yukarıdan aşağı DCMB1, DCMB2, DCMB3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.



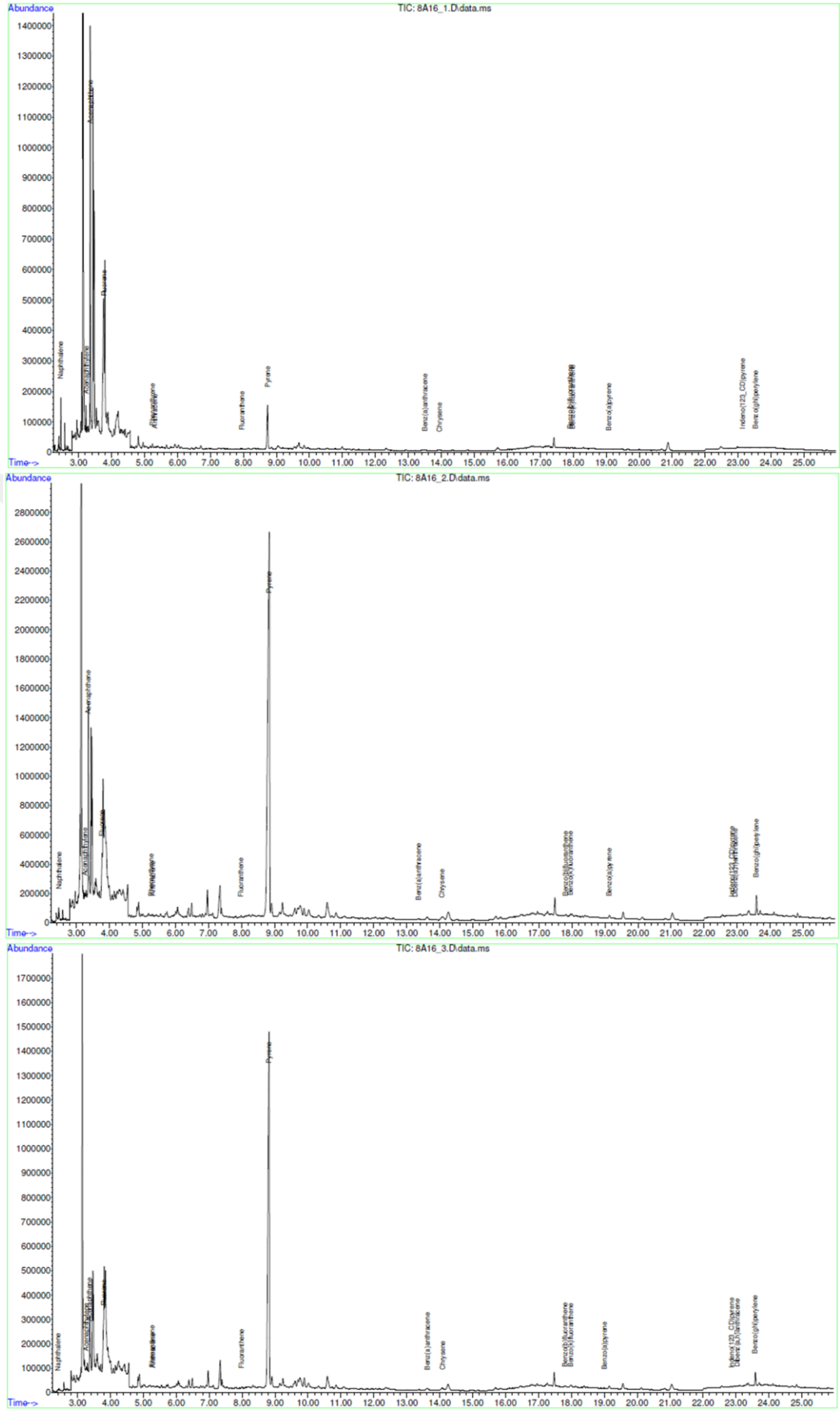
Şekil 5.3: Yukarıdan aşağı TM10:1B1, TM10:1B2, TM10:1B3 ekstraktlarına ait TIC'ler.

5.1.2 Çözücü sistemlerinin çardan PAH ekstrakte etme performanslarının değerlendirilmesi

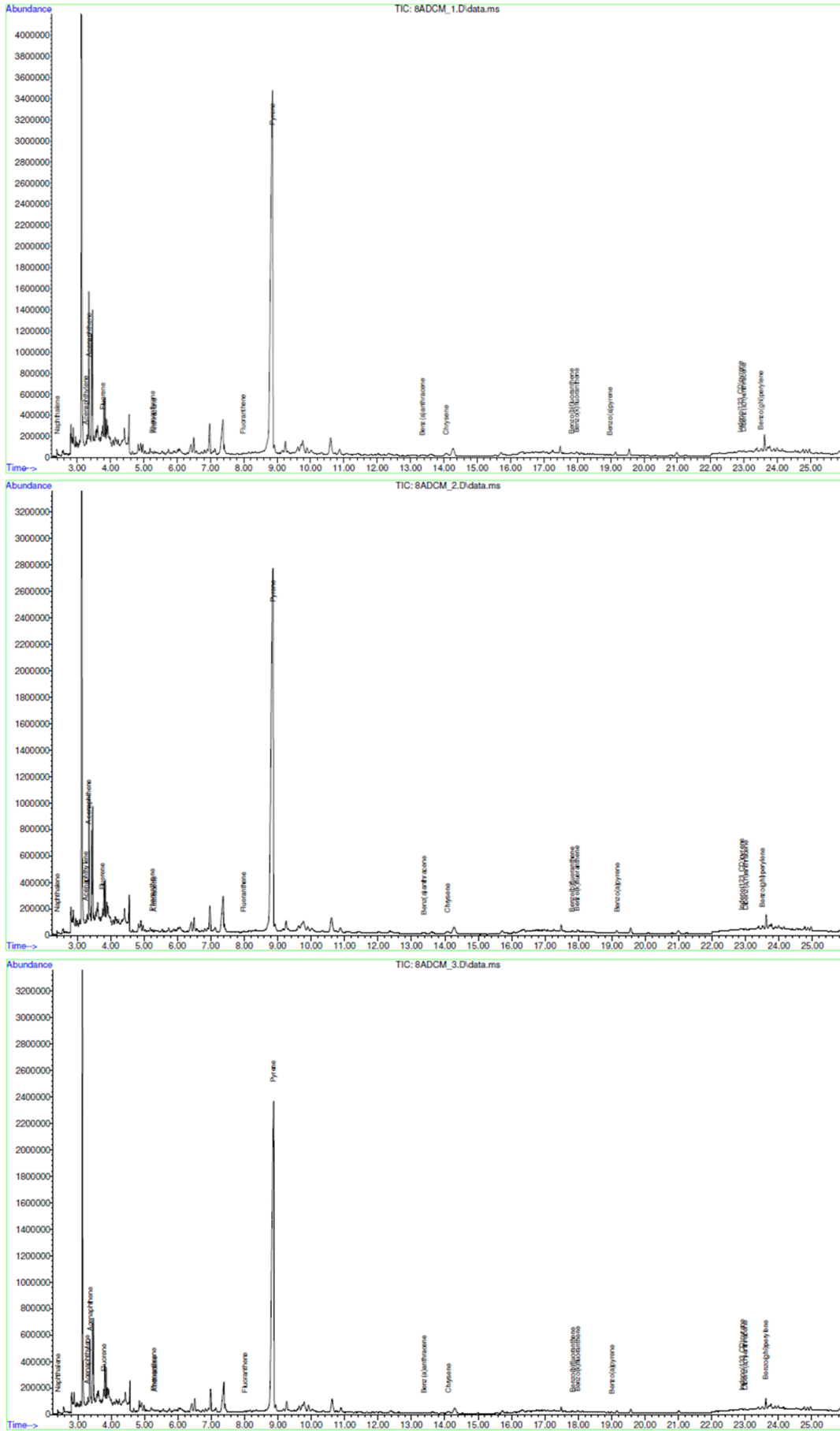
Çözücü sistemlerinin çardan ekstrakte ettikleri toplam PAH konsantrasyonlarına bakıldığında TM1:6, DCM ve TM10:1 sistemleri sırasıyla 0.881 mg/kg, 0.385 mg/kg ve 2.758 mg/kg PAH ekstrakte etmişlerdir. Şekil 5.7’de çözücü sistemlerinin ekstrakte ettikleri toplam PAH konsantrasyonlarına ait grafik yer almaktadır. TM10:1 sistemi toplam miktar bazında en iyi sonucu veren sistem olurken DCM sistemi en kötü sonucu vermiştir. Yüzeysel olarak yapılacak bir geri kazanım hesabı için, çar numunesinin PAH içeriği en iyi sonucu veren çözücünün ekstrakte ettiği PAH konsantrasyonu olarak kabul edilirse (2.758 mg/kg) [11,99], TM1:6 sistemiyle geri kazanım %32 (düşük) olurken DCM ile geri kazanım %14 (oldukça düşük) olmaktadır. Görüldüğü gibi EPA’nın önerdiği TM10:1 sistemiyle her iki çözücü sistemine göre çok iyi sonuç alınmıştır. Bu sonuç Arditoglou ve ark. [108]’nin elde ettiği sonuçla da örtüşmektedir. PAH geri kazanımı incelemesi yaptıkları çalışmalarında linyitin Yunan elektrik santrallerinde yakılması sonucu oluşan uçucu külün 8 saatlik Soxhlet ekstraksiyonunda en iyi sonucu TM10:1’le elde etmişlerdir.

Bu sonuçlarla Jonker ve Koelmans [11]’in elde ettiği sonuçlar mukayese edildiğinde çözücü performanslarının sadece DCM için örtüştüğü görülmektedir. Çalışmalarında farklı orijinlerden elde ettikleri inatçı yapıdaki is(soot) matrisinden PAH’ları en iyi TM/1:6’nın ekstrakte ettiğini ve DCM’nin en kötü sonucu verdiğini gözlemlemişlerdir. Sadece toluenle yaptıkları ekstaksiyonlarda TM/1:6 kadar geri kazanım verimliliği elde edilemezken DCM’ye göre daha fazla geri kazanım sağlanmıştır. Küçük molekül yapıli metanolün (32.04 g/mol) etkin nüfuz sağlaması ve sonrasında toluenin aromatikliğı sebebiyle PAH bileşikleri için yüksek deplasman kapasitesi sağlaması sayesinde bu sistemin en iyi sonucu verdiğini belirtmişlerdir. DCM’den (84.93 g/mol) alifatik olması ve etkin nüfuz sağlayamaması nedeniyle verimli sonuç alamamışlardır.

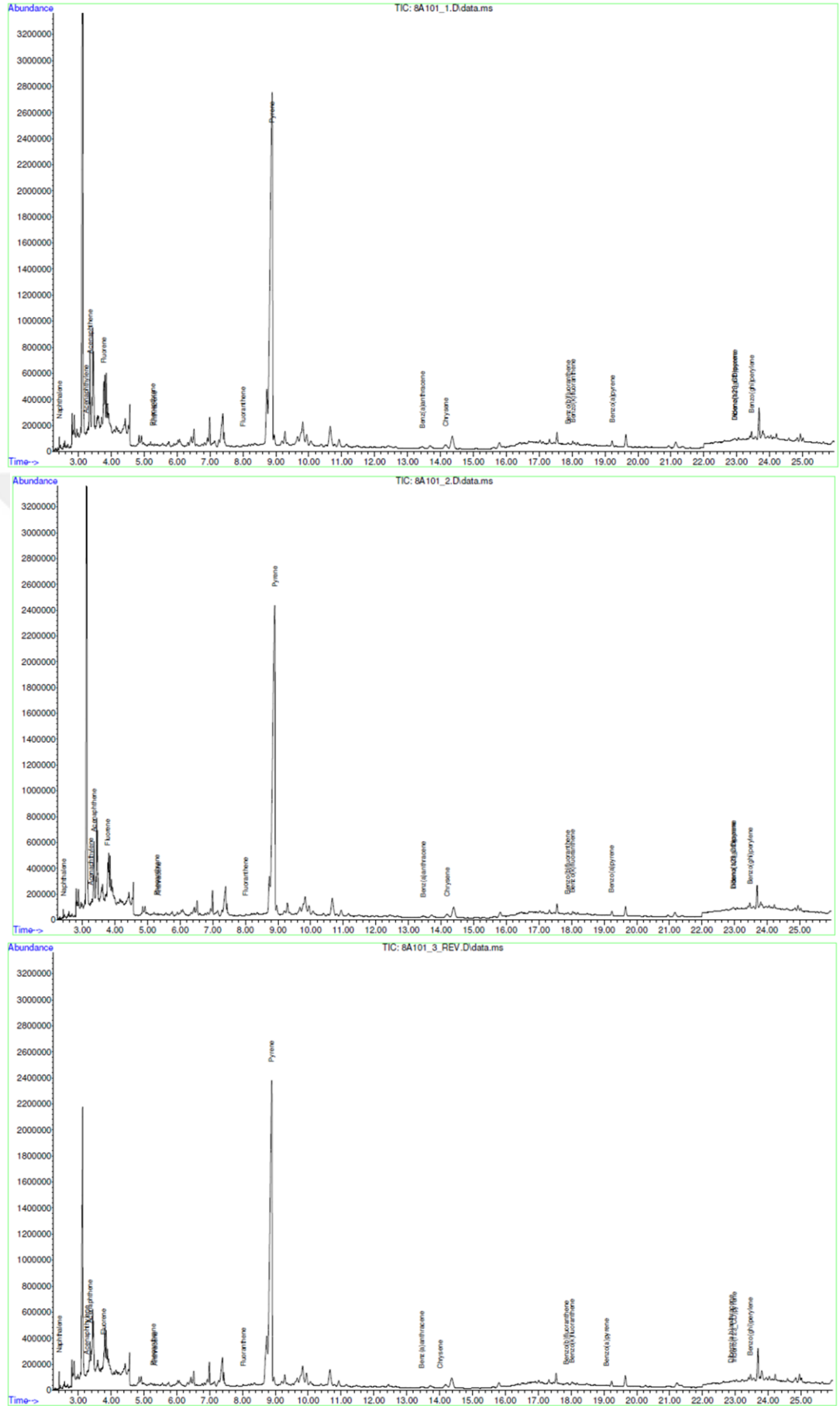
Ekstrakte edilecek numunenin orijinine bağıli olarak barındırdığı PAH’ların seçilen çözücüde çözünürlüğü, sıcaklık, ekstraksiyon süresi, çözücünün nüfuz kabiliyeti ve yer değıştirme kapasitesi gibi faktörler ekstraksiyon verimini etkilemektedir [22-24,100]. Deneylerde ekstraksiyon süreleri aynı olduğundan sıcaklık, çözücünün nüfuz kabiliyeti ve yer değıştirme kapasitesi bazında değıerlendirme yapmak uygun olacaktır. Elde edilen sonuçlar üzerinden çözücülerin çara nüfuz etmesinin ise (soot) göre daha



Şekil 5.4: Yukarıdan aşağı TM1:6A1, TM1:6A2, TM1:6A3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.



Şekil 5.5: Yukarıdan aşağı DCMA1, DCMA2, DCMA3 deney ekstraktlarına ait TIC'ler.



Şekil 5.6: Yukarıdan aşağı TM10:1A1, TM10:1A2, TM10:1A3 ekstraktlarına ait TIC'ler.

Çizelge 5.4: TM1:6A deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).

PAH Bileşiği	Halka Sayısı	Kaynama Noktası, °C	Deney			Konsantrasyon, mg/kg	Standart Sapma
			#1	#2	#3		
Naftalen	2	218	0,159	0,209	0,098	0,156 $\pm$ 0,137	0,055
Asenaftilen		280	0,122	0,150	0,112	0,128 $\pm$ 0,049	0,020
Asenaften		279	0,053	0,085	0,053	0,064 $\pm$ 0,046	0,019
Floren		295	0,219	0,174	0,131	0,174 $\pm$ 0,109	0,044
Fenantren		340	0,050	0,027	0,029	0,036 $\pm$ 0,032	0,013
Antrasen		342	0,027	0,075	0,046	0,049 $\pm$ 0,060	0,024
Floranten		384	0,008	0,055	0,033	0,032 $\pm$ 0,059	0,024
Piren		394	0,278	3,643	2,228	2,049 $\pm$ 4,198	1,690
Benzo[a]antrasen		438	0,030	0,012	0,062	0,035 $\pm$ 0,062	0,025
Krisen		448	0,010	0,096	0,061	0,056 $\pm$ 0,108	0,043
Benzo[b]floranten		481	0,015	0,012	0,013	0,013 $\pm$ 0,004	0,002
Benzo[k]floranten		480	0,013	0,025	0,021	0,020 $\pm$ 0,015	0,006
Benzo[a]piren		495	0,012	0,045	0,012	0,023 $\pm$ 0,048	0,019
İndeno[1,2,3-cd]piren		524	0,010	0,008	0,006	0,008 $\pm$ 0,005	0,002
Dibenz[a,h]antrasen		536	0,001	0,007	0,008	0,005 $\pm$ 0,009	0,004
Benzo[g,h,i]perilen		550	0,011	0,047	0,033	0,030 $\pm$ 0,046	0,019
TOPLAM			1,018	4,670	2,944	2,877 $\pm$ 4,539	1,827

Çizelge 5.5: DCMA deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).

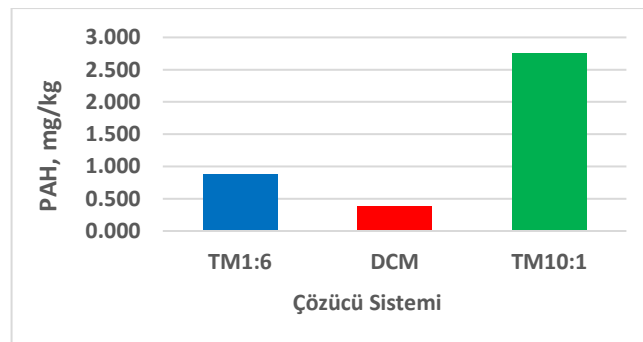
PAH Bileşiği	Halka Sayısı	Kaynama Noktası, °C	Deney			Konsantrasyon, mg/kg	Standart Sapma
			#1	#2	#3		
Naftalen	2	218	0,118	0,038	0,120	0,092 $\pm$ 0,116	0,047
Asenaftilen		280	0,000	0,040	0,030	0,023 $\pm$ 0,051	0,021
Asenaften		279	0,110	0,069	0,055	0,078 $\pm$ 0,071	0,029
Floren		295	0,190	0,124	0,132	0,149 $\pm$ 0,090	0,036
Fenantren		340	0,069	0,050	0,038	0,053 $\pm$ 0,040	0,016
Antrasen		342	0,076	0,059	0,039	0,058 $\pm$ 0,045	0,018
Floranten		384	0,057	0,044	0,039	0,047 $\pm$ 0,022	0,009
Piren		393.5	6,866	5,183	4,524	5,524 $\pm$ 3,001	1,208
Benzo[a]antrasen		438	0,020	0,019	0,019	0,019 $\pm$ 0,002	0,001
Krisen		448	0,192	0,112	0,084	0,129 $\pm$ 0,139	0,056
Benzo[b]floranten		481	0,017	0,014	0,014	0,015 $\pm$ 0,004	0,002
Benzo[k]floranten		480	0,039	0,030	0,023	0,031 $\pm$ 0,019	0,008
Benzo[a]piren		495	0,014	0,011	0,010	0,012 $\pm$ 0,005	0,002
İndeno[1,2,3-cd]piren		524	0,007	0,008	0,007	0,007 $\pm$ 0,002	0,001
Dibenz[a,h]antrasen		536	0,014	0,011	0,011	0,012 $\pm$ 0,004	0,002
Benzo[g,h,i]perilen		550	0,065	0,048	0,035	0,050 $\pm$ 0,038	0,015
TOPLAM			7,853	5,862	5,180	6,299 $\pm$ 3,451	1,389

kolay olduğunu ve bu nedenle alifatik yapıli metanolün nüfuz kabiliyetinin çok etki etmediğı yorumu yapılabilir. Ayrıca muhtemeldir ki DCM en çok tercih edilen çözücülerden biri olmasına rağmen, alifatik olması ve toluen gibi PAH'larla benzer π - π etkileşim mekanizmasına sahip olmaması nedeniyle çar için istenen sonucu verememiştir [11,87].

Çizelge 5.6: TM10:1A deneyleri konsantrasyon değerleri (Ort. $\pm$ %95 Güven Aralığı, n=3).

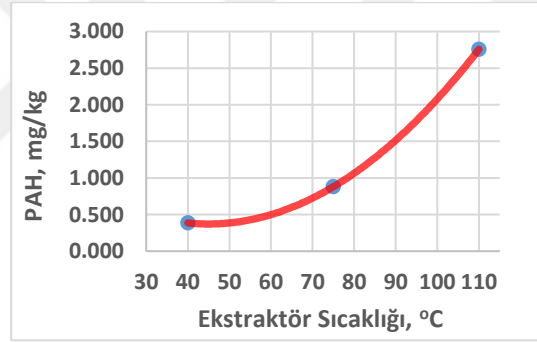
PAH Bileşigi	Halka Sayısı	Kaynama Noktası, °C	Deney			Konsantrasyon, mg/kg	Standart Sapma
			#1	#2	#3		
Naftalen	2	218	0,113	0,076	0,085	0,091 $\pm$ 0,047	0,019
Asenaftilen		280	0,094	0,079	0,070	0,081 $\pm$ 0,030	0,012
Asenaften		279	0,133	0,071	0,092	0,099 $\pm$ 0,078	0,031
Floren		295	0,201	0,203	0,158	0,187 $\pm$ 0,064	0,026
Fenantren		340	0,052	0,043	0,038	0,044 $\pm$ 0,018	0,007
Antrasen		342	0,071	0,060	0,059	0,063 $\pm$ 0,017	0,007
Floranten		384	0,068	0,057	0,038	0,054 $\pm$ 0,037	0,015
Piren		394	6,817	5,807	5,504	6,043 $\pm$ 1,708	0,688
Benzo[a]antrasen		438	0,093	0,058	0,037	0,063 $\pm$ 0,071	0,029
Krisen		448	0,188	0,117	0,132	0,145 $\pm$ 0,093	0,037
Benzo[b]floranten		481	0,021	0,015	0,017	0,018 $\pm$ 0,007	0,003
Benzo[k]floranten		480	0,059	0,044	0,051	0,051 $\pm$ 0,018	0,007
Benzo[a]piren		495	0,120	0,092	0,022	0,078 $\pm$ 0,125	0,050
İndeno[1,2,3-cd]piren		524	0,021	0,014	0,019	0,018 $\pm$ 0,010	0,004
Dibenz[a,h]antrasen		536	0,071	0,072	0,059	0,067 $\pm$ 0,017	0,007
Benzo[g,h,i]perilen		550	0,059	0,052	0,055	0,056 $\pm$ 0,008	0,003
TOPLAM			8,180	6,861	6,436	7,159 $\pm$ 2,260	0,910

Bunun yanında, sıcaklığın artması moleküllerin birbiri arasındaki etkileşimi arttırarak çözücünün çözme kapasitesini arttırdığından [22] Soxhlet ekstraktöründe TM10:1 için 110-120 °C'leri bulan sıcaklıklara çıkılması bu sistemin iyi sonuç vermesinde etkili olmuş iken, sıcaklığın DCM için 40-50 °C'lerde seyretmesi kötü sonuç alınmasında etkili olmuş olabilir. Şekil 5.8'de ekstraktördeki sıcaklığa bağlı ekstrakte edilen toplam PAH konsantrasyonunu gösteren grafik yer almaktadır.



Şekil 5.7: Çözücü sistemlerinin çardan ekstrakte ettiği toplam PAH konsantrasyonları.

Farklı bir değerlendirme yapılırsa; TM1:6 azeotropik karışımı hacimsel olarak metanolün baskın olduğu (~%85) sistemken TM10:1 sisteminde hacimsel olarak (~%91) toluen fazladır. Bu gerçekten hareketle çözücü sistemleri metanolün baskın olduğu sistem veya metanol, toluenin baskın olduğu sistem veya toluen ve DCM olarak tanımlanabilir ve çözücülerin performansları hakkında münferit değerlendirmeler yapılabilir. Yani YKG kalıntılarından PAH ekstrakte etme performans sıralaması toluen>>metanol>DCM şeklinde yorumlanmış olur. Bununla birlikte toluenin, PAH'larla benzer yapıda olmasını sağlayan aromatikliğinin de etkisiyle TM1:6 sisteminin çözme performansında metanole göre daha etkili olabileceği de göz ardı edilmemelidir [87]. Böyle bir durum performans sıralamasını toluen>>DCM>metanol şeklinde yorumlama imkanı sağlar. Öyle ki 27 farklı çözücünün tar ekstraksiyonunun yapıldığı bir çalışmada metanol, toluen ve DCM ile sırasıyla % 14, % 62 ve % 64 (%wt) ekstraksiyon verimliliği sağlanmıştır ve metanol verimlilik açısından çok gerilerde seyretmiştir [15].

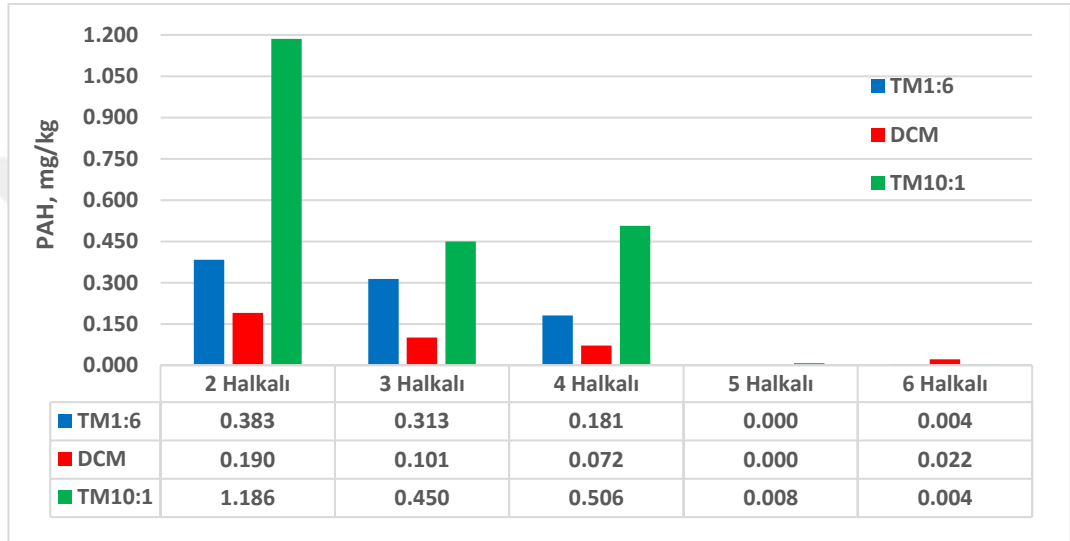


Şekil 5.8: Ekstraktör sıcaklığına bağlı ekstrakte edilen toplam PAH konsantrasyonu.

Çözücüler polarlıkları açısından ele alınırsa polarlık sıralaması toluen (0.099)<DCM (0.309)<metanol (0.762) şeklindedir [89]. Çözücü sistemlerinde ise sıralama tahmini olarak TM10:1<DCM<TM1:6 şeklindedir. TM10:1 sisteminde en iyi sonucun alınması toluen aromatikliğinin yanında sistemin en küçük polarlığa sahip olmasının bir sonucu olabilir. DCM TM1:6'ya göre daha az polar olmasına rağmen TM1:6 kadar performans sergileyememiştir. En polar sistem TM1:6'nın DCM'nin önünde olmasının sistemde en az polar ve aromatik çözücü toluenin varlığından kaynaklandığı söylenebilir [82].

Şekil 5.1 - 5.3'deki ekstraktlara ait kromatogramlar incelendiğinde TM10:1, 16 PAH'ın 12'sini ve 2-6 halkalıları ekstrakte etmişken, TM1:6 ve DCM'nin her ikisi de 2,3,4 ve 6 halkalı ve sırasıyla 9 ve 8 PAH bileşiğini ekstrakte etmiştir. Şekil 5.9'da

çözücü sistemlerinin halka sayısına göre toplam konsantrasyon dağılımları verilmiştir. Bu veriler TM10:1 sisteminin bünyesine aldığı PAH’ların çeşitliliği yönünden öne çıktığını göstermektedir. Çözücü sistemleriyle en çok 2 halkalı (naftalen) ekstrakte edilmiş olup TM1:6, DCM ve TM10:1 sırasıyla %44, %49 ve %43 oranlarında 2 halkalı ekstraksiyonu gerçekleştirmiştir. 2, 3, 4 ve 5 halkalılarda en iyi ekstraksiyon performansı TM10:1 sistemiyle elde edilmiştir. Bununla birlikte, 6 halkalıların ekstraksiyonunda DCM, 0.022 mg/kg konsantrasyon ile TM10:1 (0.004 mg/kg)’e göre daha iyi sonuç vermiştir.



Şekil 5.9: Halka sayısına göre toplam konsantrasyon dağılımları.

Küçük molekül ağırlıklı (LMW) olarak tanımlanan 2-3 halkalı PAH dağılım yüzdelere bakıldığında TM1:6, DCM ve TM10:1 için bu değerler sırasıyla %79, %76 ve %81’dir. Geri kalan fraksiyonlar büyük molekül ağırlıklılara (4-6 halkalı, HMW) aittir. Görüldüğü üzere bütün sistemler LMW PAH’ların ekstraksiyonunda öne çıkmıştır. Sistemlerin bu düzeyde LMW PAH’ları ekstrakte edebilmesi ve HMW PAH’ların oldukça düşük seviyede kalması çözücülerin bu yapıları ekstrakte edebilme kabiliyetlerinden ziyade kuvvetle muhtemel çarın bu bileşiklerce azlığına ve LMW PAH’larca bolluğuna işaret etmektedir. Bu durum YKG simulasyonu esnasında sentez gazıyla birlikte sürüklenen yüksek kaynama noktalı organik bileşiklerin gazın içerisinde sürüklenen katı partiküller ve su buharıyla beraber sistemin reaktörden nispeten soğuk kısımlarına (siklon, boruhattı) temas etmesi ve ısı değiştiriciden geçmesi sonucu kondense olup proses suyu ve tar oluşturmaları sebebiyle LMW ve HMW PAH’ların çardan ayrılarak bu ürünlere geçmiş olmasına ve/veya HMW PAH’ların termal krakingle LMW PAH’lara parçalanmış olmalarına yorulabilir [13,22].

Şekil 5.10'da çözücülerin ekstrakte ettiği PAH'ların müstakil olarak konsantrasyon dağılımları verilmiştir. Sistemlerin en etkili bir şekilde naftaleni çözdüğü görülmektedir. Burada Niu ve ark. (2017)'nin 22 farklı çözücünün katrandaki PAH'ları çözme performansını inceledikleri çalışmalarına temas etmek uygun olacaktır. Niu ve ark. organik çözücülerini içerdikleri atom tiplerine göre 4'e ayırmaktadır.

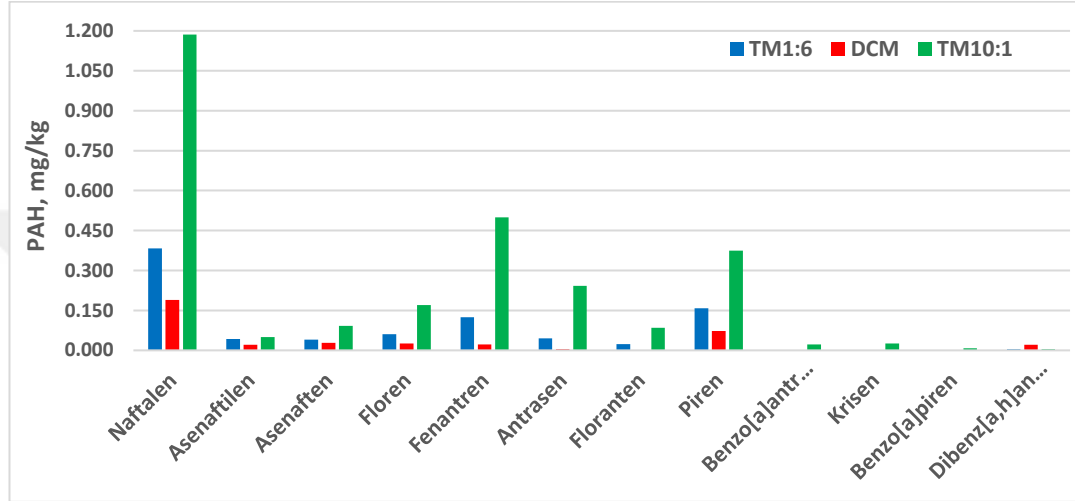
- B tipi: Daha küçük atom çaplı ve elektron verme eğilimi olan atomlara sahip çözücüler,
- A tipi: Daha büyük elektronegativiteli atomlara sahip olup sadece X-H bağı bulunan ve B tipi çözücüyle H bağı oluşturabilen çözücüler,
- N tipi: İnert çözücü, yani moleküler yapısında ne X-H bağı ne de B atomu bulunan ve diğer moleküllerle H-bağı oluşturamayan çözücüler,
- AB tipi: Elektron alıp verebilme kabiliyeti olan atomlara sahip çözücülerdir.

PAH bileşikleri N tipi yapıda olduklarından [87] TM10:1'in 12 farklı PAH bileşiğini ekstrakte etmesi ve en iyi sonucu vermesi muhtemelen sistemde N tipi olan ve PAH'larla aralarında karışabilir olma (intermiscibility) durumu bahis mevzu olan tolueenin baskınlığının bir sonucudur. TM1:6'nın TM10:1'in sadece %32'si kadar naftalen ekstrakte edebilmesi bu sistemde PAH'lardan farklı tipte AB tipi çözücü olan metanolün baskın olmasının (~%85) bir sonucu olabilir. Bu sistemde belki de ekstrakte edilen naftalenin büyük bir kısmı toluen fraksiyonu (~%15) tarafından ekstrakte edilmiştir. Ayrıca DCM'nin A tipi çözücü olmasına rağmen ekstrakte ettiği N tipi naftalen miktarı toplamda ekstrakte ettiği PAH miktarının %49'unu teşkil etmesi bu çözücünün naftalenle aynı Hildebrand çözünebilirlik parametresi (δ) değerine (20.2, MPa^{0.5}) sahip olmasıyla izah edilebilir [87].

Naftalenden sonra fenantren konsantrasyon değerleri dikkat çekmektedir. TM1:6, DCM ve TM10:1'e ait değerler sırasıyla 0.125, 0.022 ve 0.499 mg/kg'dır. DCM fenantren için etkin çözme sağlayamamıştır. Burada tolueenin aromatikliği veya N tipi olmasının yanında TM1:6 ve TM10:1 sistemlerinin fenantren için DCM'ye göre daha küçük çözünebilirlik parametre mesafesine (R) sahip olmaları fenantreni daha iyi çözmelerini sağlamış olabilir [87].

TM1:6 ve TM10:1 sistemlerinin dikkat çekecek miktarlarda piren ekstrakte ettiği ve toplamdaki oranlarına bakıldığında, bu oranların sırasıyla %18 ve %13 olduğu

görülmektedir. TM10:1 sisteminde iyi sonuç alınması aromatik ve piren gibi daha apolar toluenin baskınlığından kaynaklanmış olabilir. Sistemlerin δ değerleri üzerinden bir değerlendirme yapılırsa; pirenin δ değeri $25.2 \text{ MPa}^{0.5}$ 'dir ve metanol, DCM ve toluen için δ değerleri sırasıyla 29.6, 20.2 ve $18.2 \text{ MPa}^{0.5}$ 'dir. Bu değerler pirenin δ değerine en yakın δ değerli sistemin TM1:6 olduğunu ve piren ekstrakte etmesinde iyi sonuç almasına sebep olmuşken, DCM sisteminin pirene uzak δ değeriyle kötü sonuç almasında etkili olmuş olabilir [87,101].



Şekil 5.10: PAH'ların müstakil olarak konsantrasyon dağılımları.

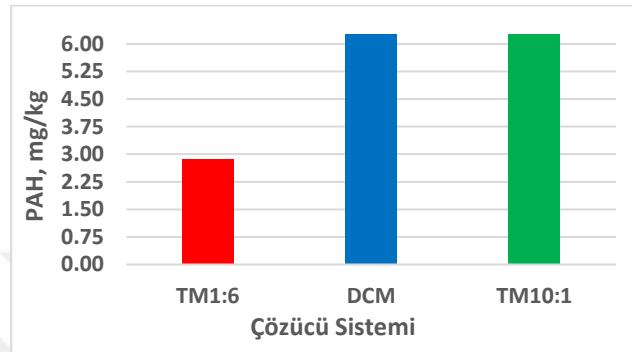
Tüm bu sonuçlar Malkara linyitinin YKG çarlarından PAH ekstraksiyonunda EPA'nın da önerdiği TM10:1'in oldukça uygun bir çözücü sistemi olduğunu ve EPA'nın önerdiği bir diğer çözücü DCM'nin tercih edilmemesi gerektiğini göstermektedir.

5.1.3 Çözücü sistemlerinin linyitten PAH ekstrakte etme performanslarının değerlendirmesi

Çözücü sistemleriyle linyitten ekstrakte edilen toplam PAH konsantrasyonları TM1:6, DCM ve TM10:1 için sırasıyla 2.877 mg/kg, 6.299 mg/kg ve 7.159 mg/kg'dır. Değerlerden de görüleceği üzere en iyi sonuç çar kalıntılarındaki duruma paralel olarak TM10:1 sistemi ile alınmıştır. En kötü sonucu ise TM1:6 sistemi vermiştir. Alifatik DCM sistemi çar ekstraksiyon performansının aksine linyitte oldukça etkin PAH ekstraksiyonu gerçekleştirerek neredeyse TM10:1 sistemine denk miktarda (%12'si kadar daha az) PAH ekstrakte etmiştir. TM1:6 sisteminin 2.2 katı kadar PAH ekstrakte etmiştir. DCM'nin böyle bir üstünlük sağlaması literatürleki çalışmalarla da örtüşmektedir. Kömürden PAH ekstraksiyonu çalışmalarına göz atıldığında DCM oldukça yaygın kullanılmasının yanında hemen hemen bütün çalışmalarda kömürden

PAH ekstraksiyonu için en iyi verimlilik sağlayan çözücü olmaktadır. Öyle ki kömür için mükemmel bir çözücü olduğu ifade edilmiştir [4,6,8,11,82,102].

Şekil 5.11’de çözücü sistemlerinin linyitten ekstrakte ettiği toplam PAH konsantrasyonuna ait grafik yer almaktadır. TM10:1’in ekstrakte ettiği PAH konsantrasyonu (7.159 mg/kg) bazında yapılacak geri kazanım hesabına göre DCM ve TM1:6 sistemleri ile linyitten PAH geri kazanımı sırasıyla %88 ve %40 şeklindedir.



Şekil 5.11: Çözücü sistemleriyle linyitten ekstrakte edilen toplam PAH konsantrasyonu.

Kömürün yapısı kısa alkil köprüleri, eter ve tiyoeter zincirleriyle bağlantılı kondense aromatikler ve hidroaromatik bileşiklerden ibaret 3-boyutlu kompleks bir ağdan oluşmaktadır. Çözücü sistemlerinin performanslarının değerlendirilmesinde kömürün bu kompleks yapısına nüfuz ederek şişme sağlamaları önemli bir etkidir. Kömürdeki şişme hem kömürün elementel kompozisyonu ve fiziksel yapısı hem de kullanılan çözücüye bağlı bir olaydır. H-bağı oluşturamayan çözücüler (toluen) oluşturanlara (metanol) göre oldukça az şişme sağlamaktadır. Çözücü sisteminin kömür içerisine nüfuz edip H-bağı oluşturabilmesi şişmesinde oldukça önemlidir. Kömürle daha güçlü H-bağı etkileşimi kurabilen çözücü sistemleri kömür ağındaki çapraz H-bağlarını kırarak kömür-kömür H-bağını kömür-çözücü H-bağı yapısına dönüştürürler ve kömürün iyice açılmasını sağlarlar. Bununla birlikte kullanılan çözücü her ne kadar güçlü H-bağı kurma potansiyeline sahip olsa bile kömürün türüne bağlı olarak şişme performansı düşebilmektedir [82,103-104].

Bu gerçeklerden hareketle, alifatik DCM ile PAH ekstraksiyonunda iyi sonuç alınması polarlığıyla Malkara linyitinin kompleks yapısında şişme sağlamasıyla izah edilebilir [82,104]. TM1:6 ve TM10:1’in geri kazanım değerleri düşünüldüğünde; H-bağı kurma kapasitesi yüksek, polar metanolün baskın olduğu TM1:6 sistemiyle kötü sonuç alınması ve H-bağı etkileşimi kuramayan ve büyük molekül yapısıyla etkin şişme yakalayamayan [103] tolueenin baskın olduğu TM10:1 ile en iyi sonucun alınması

TM1:6 sistemine polarlığıyla nüfuz kabiliyeti kazandıran metanolün sistemde fazla miktarda bulunması ve güçlü yer değiştirme kapasiteli ve PAH'larla benzer π - π etkileşimine sahip toluenin yeterli miktarda bulunmamasından kaynaklanıyor olmalıdır. Ayrıca buradan Malkara linyitinden PAH ekstraksiyonu için seçilecek çözücü sisteminde polarlığıyla şişme sağlayan metanol fraksiyonunun az miktarda olması, güçlü yer değiştirme kapasiteli toluen fraksiyonunun ise çoğunluğu teşkil etmesi gerektiği sonucu çıkarılabilir.

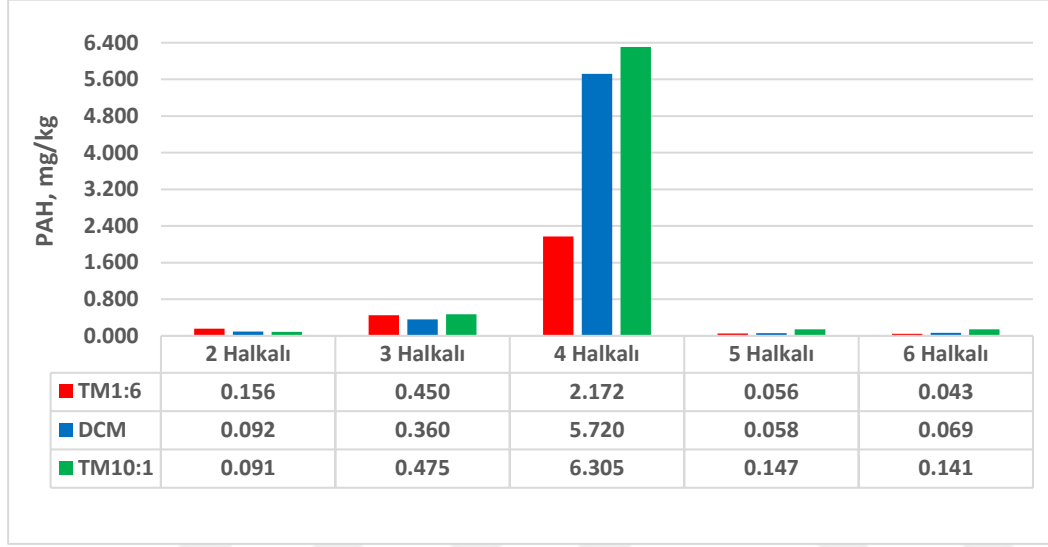
TM10:1 sistemindeki metanol fraksiyonunun Malkara linyitinde ne derece şişme sağladığı, bu fraksiyonun şişme için yeterli olup olmadığı ve sistemin tamamı düşünüldüğünde ne seviyede PAH geri kazanımı yakalandığını göz önünde bulundurmak doğru olacaktır. İhtimal dahilindedir ki bu sistemle yeterli seviyede şişme yakalanamamış ve aromatik toluen PAH bileşikleriyle yeterli seviyede π - π etkileşimine girememiş olabilir ve bunun sonucunda sistem kompleks yapıya sahip linyitin birbirine bağlı gözeneklerinden bünyesine az miktarda PAH almış olabilir [105]. Öyle ki Zhou ve ark.[8] genel olarak organik çözücülerin kömür matrisinden çok küçük bir kısmı ve kömür matrisinin mikroporlarında tıkalı kalmış materyalleri çözebildiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca linyitteki mineraller, ekstrakte edilecek bileşikleri bloke edebildiğinden çözücülerin linyitten yeterli seviyede geri kazanım yakalayamaması ihtimal dahilindedir [105].

Şekil 5.4 - 5.6'da linyit ekstraktlarına ait kromatogramlar incelendiğinde her 3 çözücü sisteminin de bütün PAH bileşiklerini (2-6 halkalı) bünyelerine aldıkları görülmüştür. Sistemlerin halka sayısı bazında ekstrakte ettikleri PAH konsantrasyonlarına ait dağılım grafiği Şekil 5.12'de verilmiştir.

2-3 halkalı (LMW) PAH'ların ekstraksiyonunda oran ve miktarsal olarak TM1:6 sisteminin öne çıktığı görülmektedir. Bu sistemde LMW PAH'ların oranı %21.1 iken TM10:1 ve DCM için sırasıyla %7.2 ve %7.9 olmuştur. Ayrıca TM1:6 sisteminin toplamda ekstrakte ettiği PAH'ların %16'sını 3 halkalıların teşkil ettiği görülmektedir. TM1:6 sisteminin LMW PAH ekstraksiyonunda öne çıkması LMW PAH bileşiklerin HMW'lere göre daha polar bileşikler olması ve sistemler arasında en polar sistemin TM1:6 olmasından kaynaklanıyor olabilir.

4-6 halkalı (HMW) PAH'ların ekstraksiyonunda her üç sistemde de iyi performans alınmıştır. Sistemler için HMW PAH yüzdeleri TM1:6, DCM ve TM10:1 için sırasıyla

%79, %93 ve %92 iken miktarlar sırasıyla 2.172 mg/kg, 5.72 mg/kg ve 6.305 mg/kg'dır. Burada TM10:1 ve DCM sistemlerinin oransal ve miktarsal üstünlüğü söz konusudur. Bu durum DCM için polarlığı ve kömürde PAH'lar için iyi bir çözücü olmasıyla, TM10:1 için ise metanolün küçük molekül yapısı ve polarlığının yanında toluenin de apolarlığıyla daha apolar HMW PAH'ları bünyesine almasıyla açıklanabilir. Xue ve ark.[82] da, polarlığını da vurgulayarak kömürün yapısında etkin şişme sağlayan DCM ile HMW PAH'ların ekstraksiyonunda iyi sonuç almışlardır.

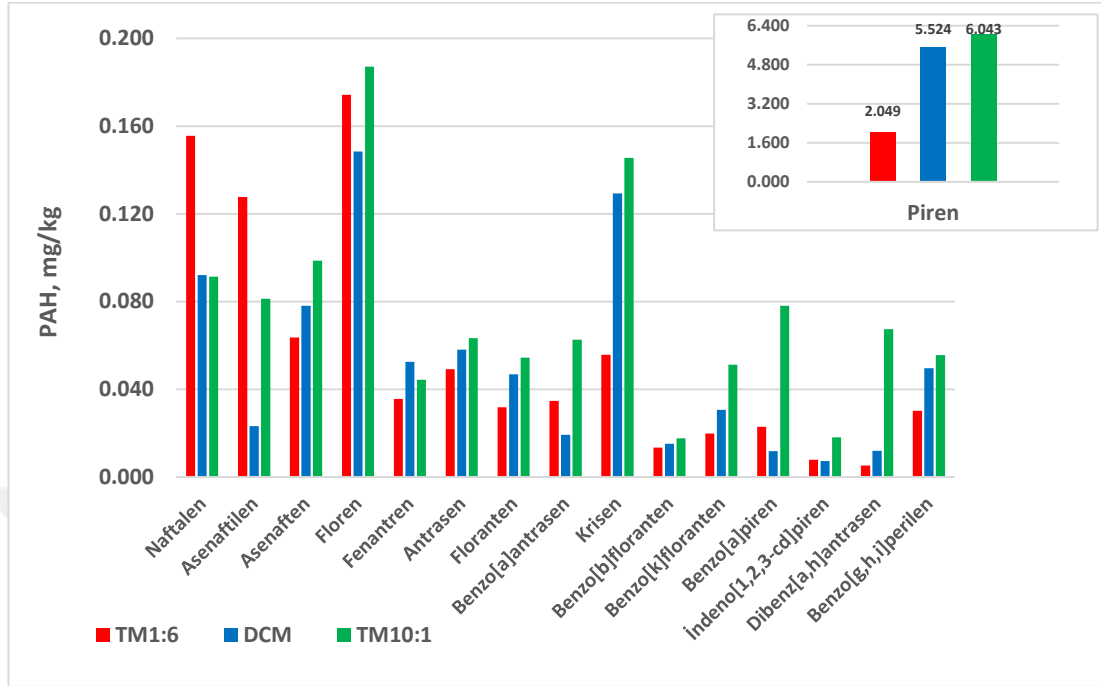


Şekil 5.12: Çözücü sistemlerinin halka sayısı bazında ekstrakte ettikleri PAH konsantrasyonlarına ait dağılımlar.

Şekil 5.13'de çözücü sistemlerinin linyitten ekstrakte ettikleri PAH'ların konsantrasyon dağılımları verilmiştir. Burada ilk göze çarpan nitekim her üç sistemin fazlaca miktarda ekstrakte ettikleri 4 halkalı piren'dir. TM1:6, DCM ve TM10:1 için konsantrasyonlar sırasıyla 2.049 mg/kg, 5.524 mg/kg ve 6.043 mg/kg'dır ve toplamdaki yüzdeleri sırasıyla %71.2, %87.7 ve %84.4'dür. Çözücülerle bu sonucun alınması kuvvetle muhtemel Malkara linyitinin piren bileşiğince diğer PAH'lara göre oldukça zengin olmasından kaynaklıdır. Pirenden sonra sistemler floren ve krisen ekstraksiyonunda öne çıkmıştır. TM1:6 sistemi naftalen ve asenaftilen gibi LMW PAH'ların ekstraksiyonunda öne çıkmıştır. Ayrıca sonuçlardan TM10:1 sisteminin, aromatikliğinin ve diğer sistemlerden daha apolar olmasının da etkisiyle FlA, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, İnd ve BghiP gibi HMW PAH tanımlamasına giren bütün PAH'ları ekstrakte etmede öne çıktığı görülmektedir.

Tüm bu sonuçlar, EPA tarafından önerilen ve toluenin baskın olduğu TM10:1 ve literatürde öne çıkarılan diklorometan çözücü sistemlerinin Malkara linyitinden PAH

ekstraksiyonu için oldukça uygun bir çözücüler olduğunu, metanolün baskın olduğu TM1:6 sisteminin ise çok tercih edilmemesi gerektiğini göstermektedir.



Şekil 5.13: PAH'ların müstakil konsantrasyon dağılımları.

5.1.4 Çözücülerin çar ve linyitteki performanslarının karşılaştırılması

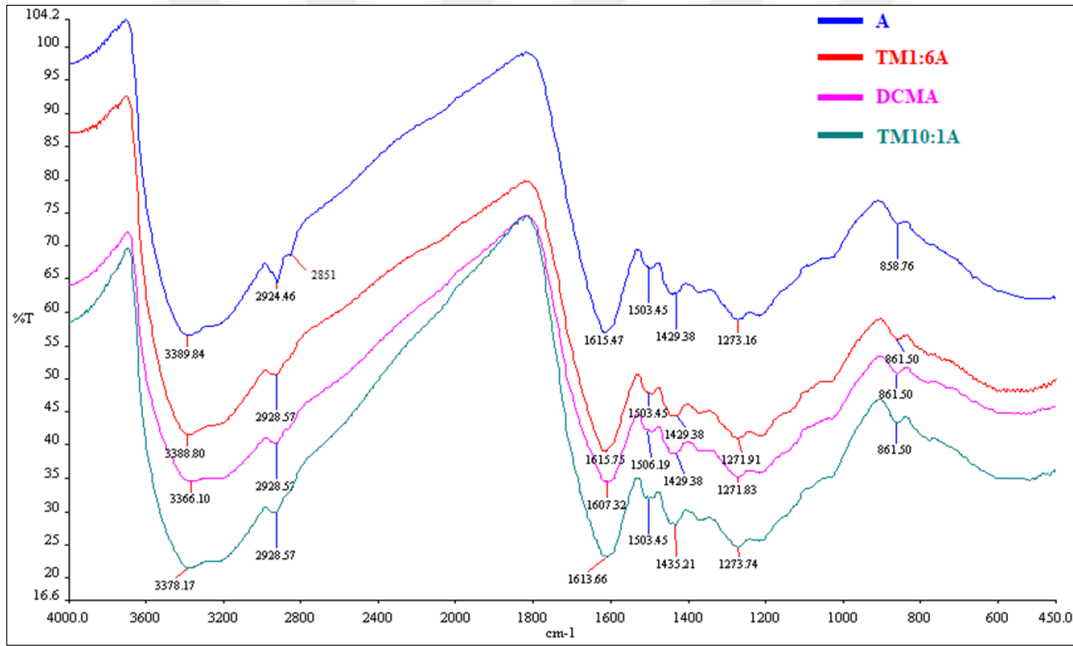
GC/MS analiz sonuçları, her üç çözücü sisteminin de linyitten, çara göre daha fazla konsantrasyonda PAH ekstrakte ettiğini göstermektedir. TM1:6, DCM ve TM10:1 sistemleri linyitte, çarın sırasıyla 3.3, 16.3 ve 2.6 katı konsantrasyonda PAH ekstrakte etmiştir. Toluenin baskın olduğu TM10:1 sistemi her iki numunede en iyi sonucu vermişken, DCM çarda en verimsiz çözücü olmasına rağmen, linyitte, çardakinin 16.3 katı verimlilikte performans yakalamış ve TM10:1 sistemine çok yakın konsantrasyonda PAH ekstrakte etmiştir. Metanolün baskın olduğu TM1:6 sistemi çardakinin 3.3 katı performans yakalamasına rağmen linyitte en verimsiz sonucu vermiştir.

Bölüm 5.1'in tamamı göz önüne alınarak üç çözücü sistemi arasında bir değerlendirme yapılırsa; YKG çarları için, toluen gibi PAH'larla benzer π - π etkileşimiyle güçlü yer değiştirme kapasitesi yakalayan çözücülerin veya bu çözücülerin fraksiyonunun fazla olduğu çözücü sistemlerinin tercih edilmesi uygunken, linyitte, polarlığıyla linyitin kompleks yapısına nüfuz edebilen diklorometan veya polarlığıyla nüfuz edebilirlik kazandıran metanolün az fraksiyonda ve PAH'larla benzer moleküler yapıya toluenin ağırlıklı fraksiyonda olduğu çözücü sistemleri tercih edilmelidir. Tabii olarak, çözücü

seçiminde ve performans değerlendirmesinde YKG'deki termal prosesler sonucunda linyitteki PAH bileşiklerinin devolatilize olmaları, termal parçalanmalara uğramaları ve miktar olarak azalmaları gerçeği göz önünde bulundurulmalıdır.

5.2 FT-IR Analiz Sonuçları

Orijinal linyit ve ar numuneleri ile numunelerin Soxhlet ekstraksiyonları sonrasında elde edilen katı artıkların FT-IR spektrumları 4000 - 400 cm^{-1} aralığında ve transmittans modda elde edilmiştir. Elde edilen FT-IR spektrumları daha kolay kıyaslanmaları için st üste bindirilerek verilmiştir. şekil 5.14'de linyit numunesi ile TM1:6A, DCMA ve TM10:1A deneylerinin ekstraksiyon kalıntılarına ait FT-IR spektrumları verilmiştir. şekil 5.15'de ise ar numunesi ile TM1:6B, DCMB ve TM10:1B deneylerinin ekstraksiyon kalıntılarına ait FT-IR spektrumları verilmiştir.



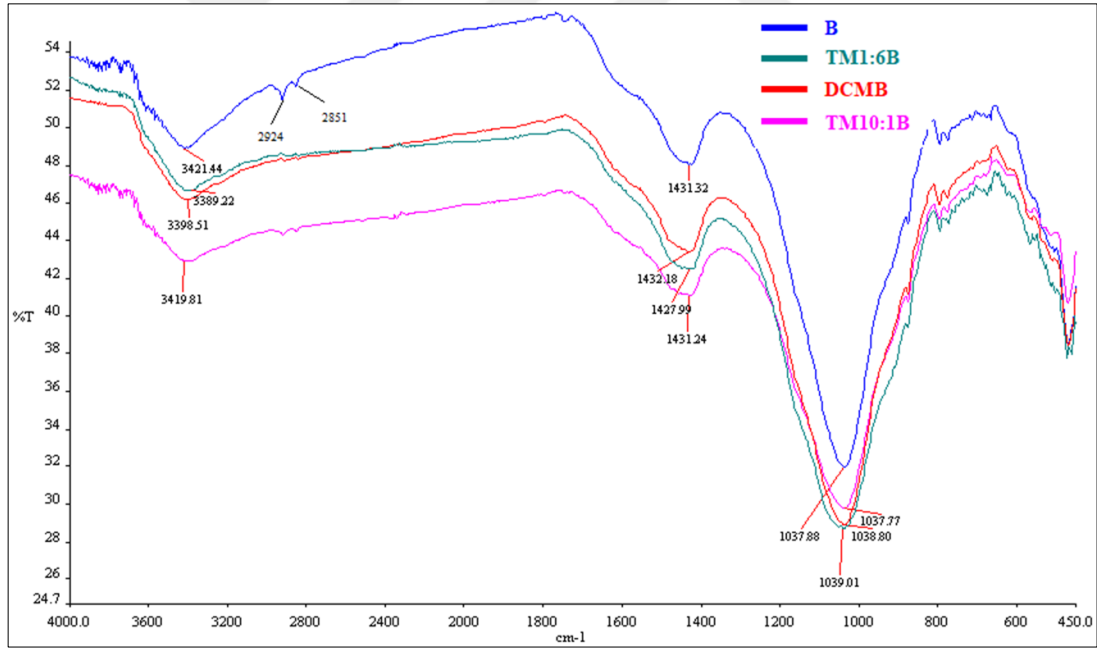
şekil 5.14: Linyit numunesi ile TM1:6A, DCMA ve TM10:1A deneylerinin ekstraksiyon kalıntılarına ait FT-IR spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde; linyitte 3400 – 3600 cm^{-1} arası geniş bandın linyit içerisindeki suya ait OH gerilim bandı, azotlu bileşiklere ait NH gerilim bantları ve aromatik C-H gerilim bantlarını içerdiği düşünülmektedir. 2850 – 2950 cm^{-1} arasındaki iki bandın alifatik C-H gerilimlerine ait olup, 1615 cm^{-1} 'deki bant aromatik C=C gerilim bandı olduğu görülmektedir. 1430 – 1270 cm^{-1} 'deki bantlar C-H alifatik gerilim bantlarıdır. 860 cm^{-1} civarındaki bant aromatik düzlem dışı C-H bükülme bandına aittir. Diğer bantlar C-C ve C-H bantlarıdır. 1615 cm^{-1} 'deki geniş bandın C=O

karbonil bandını da içine almış olması mümkündür. Sonuç olarak linyitin aromatik, alifatik ve ar-alifatik bileşikleri bir arada içerdiği görülmektedir [22-24,83,86,106].

Linyit ve çar spektrumları arasında belirgin bir farklılık görülmektedir. Çarda suya ait OH pikinin zayıflaması yanında aromatik yapıya ait 1615 cm^{-1} 'deki bant çok zayıflamakta ve bir omuz haline gelmektedir. Buna karşılık alifatik bantlar kuvvetlenmektedir. Linyit ve çar spektrumlarının $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arası bantlarındaki farklılık, suya ait OH gerilim bandından kaynaklanıyor olabilir ve bu durum çar kalıntısının hidrofobik yapıda olabileceğine işaret etmektedir.

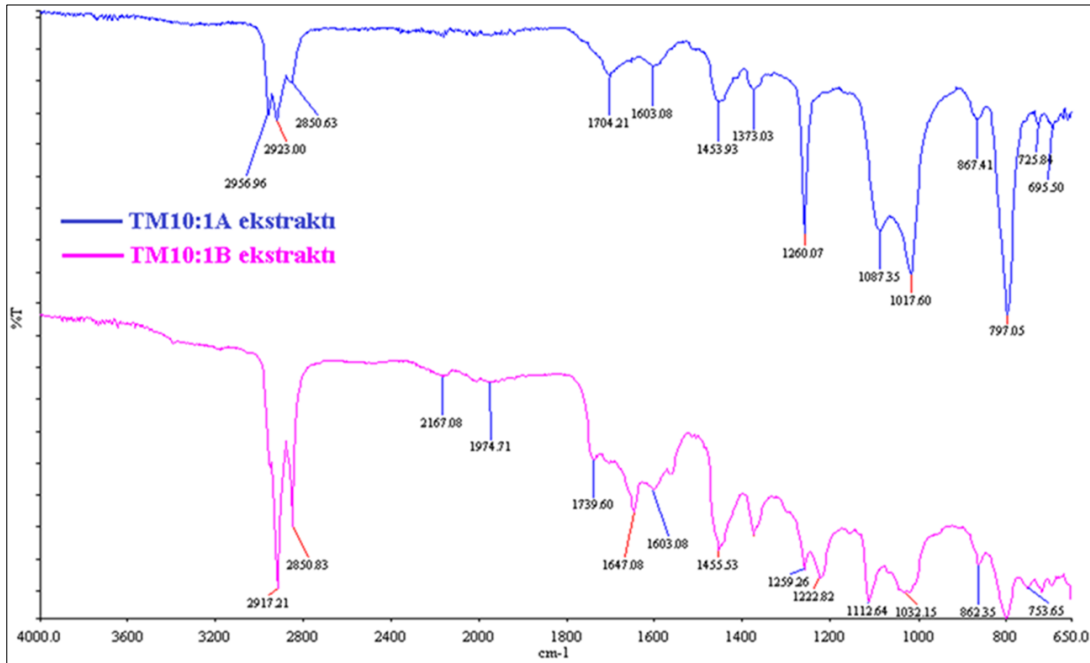
Linyitte, çözücü polarlığının değişmesiyle ekstraksiyondan sonra kalan artıklarda linyitten çözücüye geçen bazı maddelerin katı fazdan ayrılmasıyla bazı piklerde görünen keskinleşme dışında yorum getirilecek bilgi üretilememiştir. Çarın çözücü ekstraksiyonu artıkları benzer spektrumlar vermiş ve alifatik C-H bağ şiddetlerinin karşılaştırılmasından alifatik bileşiklerin ekstraksiyon çözücüsüne geçtiği görülmektedir.



Şekil 5.15: Çar numunesi ile TM1:6B, DCMB ve TM10:1B deneylerinin ekstraksiyon kalıntılarına ait FT-IR spektrumları.

Şekil 5.16'da ise çar ve linyitte en iyi sonucun (TM10:1) alındığı çözücü ekstraktlarına ait spektrum ayrı olarak (split) verilmiştir. Spektrum incelendiğinde ekstrakte edilmiş yapıların içerisinde alifatik ve aromatik yapıların beraber bulunduğu görülmektedir. Linyitte $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler alifatik C-H gerilimlerine ait olup, 1605 cm^{-1} 'deki bant aromatik C=C gerilim bandı olduğu görülmektedir. $1350\text{-}1455\text{ cm}^{-1}$ arası

bantlar C-H alifatik gerilim bantlarıdır. 1000-1260 cm^{-1} arası görülen bantlar ise linyit ekstraktlarında heteroazot içeren çok halkalı yapıların muhtemel varlığını göstermektedir. Spektrumda, 700-900 cm^{-1} arası görülen keskin bant ve daha az şiddetli olan yan bantlar süstitüye aromatiklerin düzlem dışı hidrojenlerine aittir. Sonuç olarak linyit ekstraktında alifatik, aromatik ve ar-alifatik yapılar ile beraber heteroazot içeren çok halkalı yapıların varlığından söz edilebilmektedir. Çar ekstraktında da benzer bantlar görülmekle beraber pik keskinliklerinde değişiklikler görülmektedir. 1500-1700 cm^{-1} 'de aromatik C=C bükülme bantları ile 700-900 cm^{-1} arasında aromatik düzlem dışı C-H bükülme bantları çar ekstraktına ait spektrumda net olarak varlığını göstermektedir.



Şekil 5.16: TM10:1A ve TM10:1B ekstraktlarına ait FT-IR spektrumları.

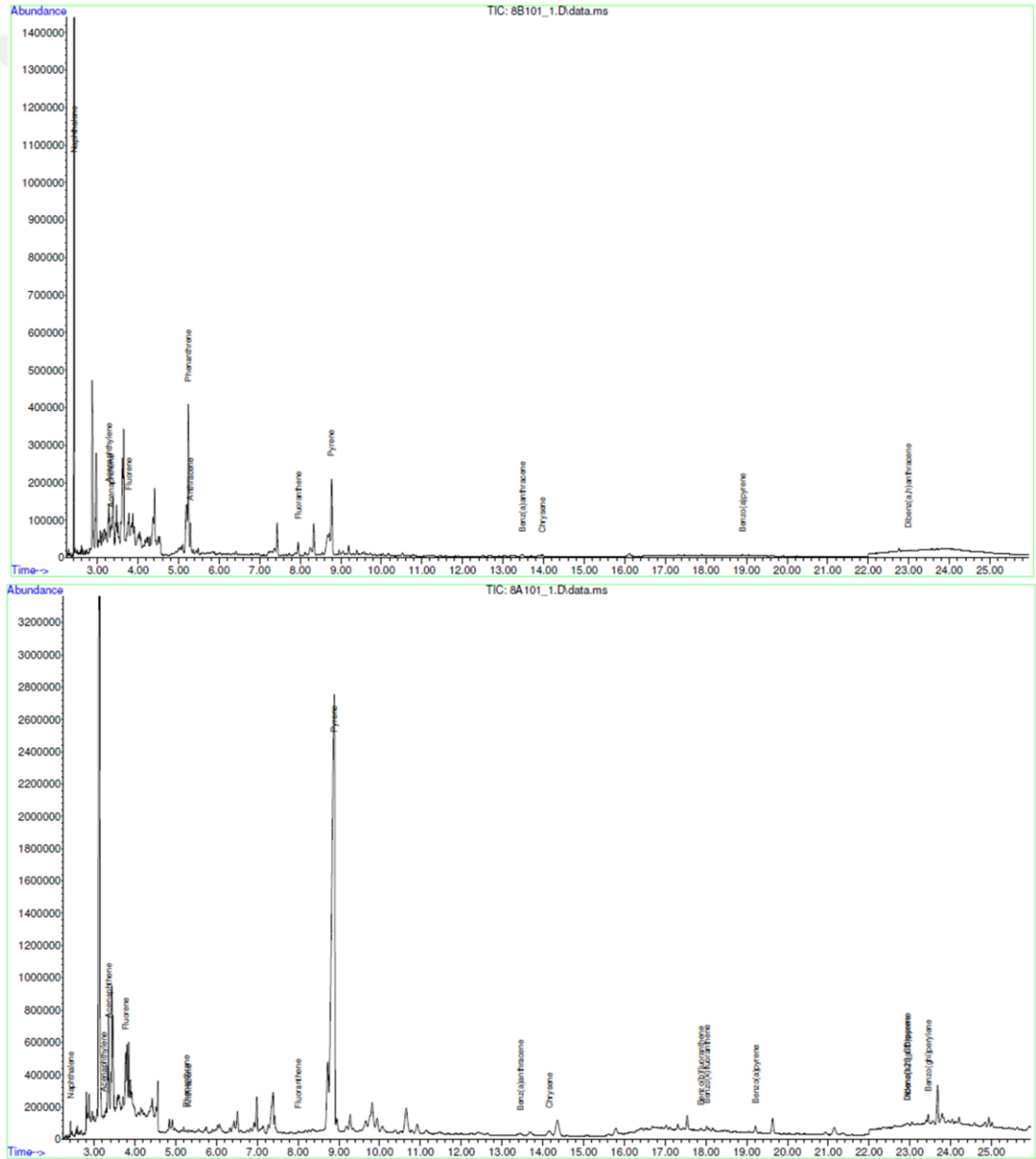
5.3 Çar ve Linyitin PAH İçerikleri ve YKG Prosesinin PAH Oluşumu Açısından Değerlendirmesi

Bu bölümde çar ve linyit numunelerinin PAH içerikleri değerlendirilecektir. Çar ve Malkara linyitinin PAH içeriği numuneler için PAH ekstraksiyonunda en iyi çözücü sistemiyle (TM10:1) elde edilen konsantrasyon değerleri temel alınarak değerlendirilecektir. [11,99]. Ayrıca bu değerlendirmelerden yola çıkılarak YKG prosesinin PAH oluşumu açısından durum değerlendirmesi yapılacaktır.

Çar kalıntısı ve linyitin PAH konsantrasyonları Çizelge 5.7'de verilmiştir ve Şekil 5.17'de en iyi sistemle elde edilen ve çar kalıntısındaki ve linyitteki PAH dağılımlarını gösteren total iyon

kromatogramları verilmiştir. Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da ise çar ve linyitin müstakil PAH dağılımları ve halka sayısına göre dağılımlarına ait grafikler yer almaktadır.

Çizelgeden görüleceği üzere çardaki ve linyitteki PAH konsantrasyonu sırasıyla 2.758 mg/kg ve 7.159 mg/kg’dır. Burada gazlaştırma prosesi sonrasında linyitin içeriğindeki PAH miktarının 2/3’si kadar azaldığı görülmektedir. Çar ve linyit ekstraktlarının FT-IR spektrumlarındaki pik keskinliklerindeki farklılıklar bu azalmaya işaret ediyor olabilir (Şekil 5.16). Bu azalma, sıcaklığın etkisiyle PAH bileşiklerinin linyitten ayrılmasının bir sonucu olmalıdır. Bileşikler ayrılıp büyük çoğunluğu yeraltında terk edilen ve geri kalan kısmı sentez gazı işleme ünitesinde biriken katranı oluşturmaktadır [10,13].

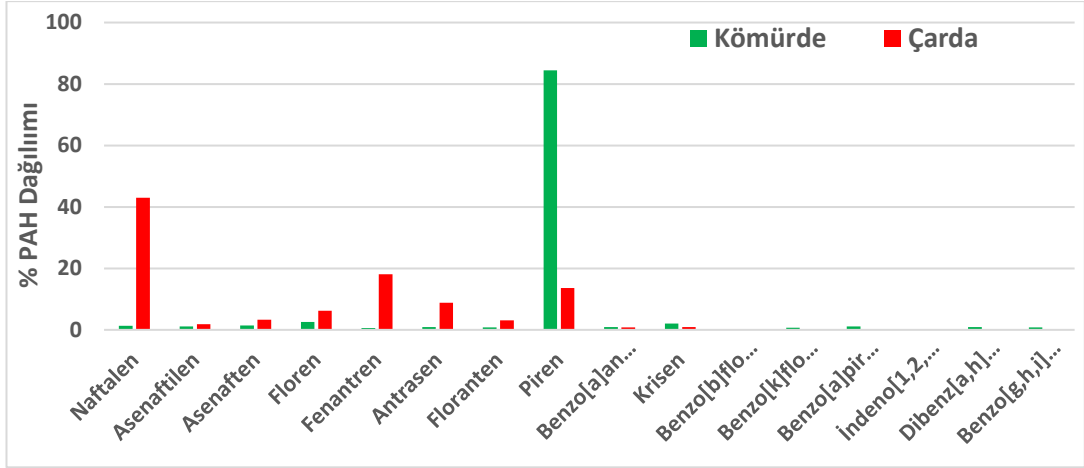


Şekil 5.17: Çar kalıntısı (üstte) ve linyite (altta) ait total iyon kromatogramları.

Çizelge 5.7: Linyit ve çar kalıntısının konsantrasyonları, mg/kg (Ort.± %95 Güven Aralığı).

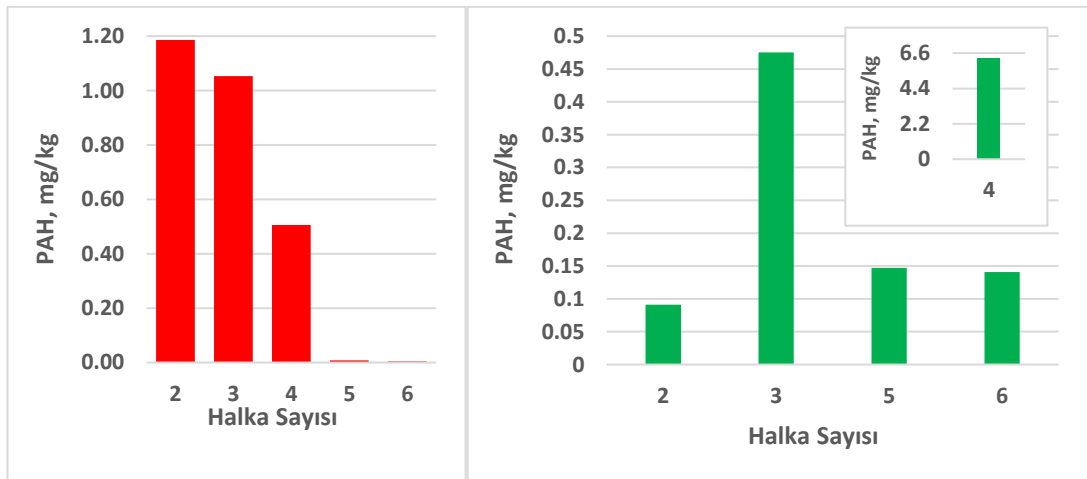
PAH Bileşiği	Halka Sayısı	Kaynama Noktası, °C	Linyitte	Çar Kalıntısında
Naftalen	2	218	0,091 ± 0,022	1,186 ± 0,189
Asenaftilen	3	280	0,081 ± 0,014	0,050 ± 0,023
Asenaften	3	279	0,099 ± 0,035	0,092 ± 0,021
Floren	3	295	0,187 ± 0,029	0,170 ± 0,054
Fenantren	3	340	0,044 ± 0,008	0,499 ± 0,111
Antrasen	3	342	0,063 ± 0,008	0,243 ± 0,018
Floranten	4	384	0,054 ± 0,017	0,084 ± 0,006
Piren	4	394	6,043 ± 0,778	0,374 ± 0,040
Benzo[a]antrasen	4	438	0,063 ± 0,032	0,022 ± 0,004
Krisen	4	448	0,145 ± 0,042	0,025 ± 0,008
Benzo[b]floranten	5	481	0,018 ± 0,003	-
Benzo[k]floranten	5	480	0,051 ± 0,008	-
Benzo[a]piren	5	495	0,078 ± 0,057	0,008 ± 0,007
İndeno[1,2,3-cd]piren	6	524	0,018 ± 0,004	-
Dibenz[a,h]antrasen	6	536	0,067 ± 0,008	0,004 ± 0,000
Benzo[g,h,i]perilen	6	550	0,056 ± 0,004	-
TOPLAM			7,159 ± 1,029	2,758 ± 0,467

Kromatogramlar, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14 beraber incelendiğinde çarın 2-6 halkalı 12 PAH bileşiğini, linyitin ise bütün PAH bileşiklerini içerdiği görülmektedir. Çarın LMW ve HMW PAH oranları sırasıyla %81 ve %19'dur ve LMW'lerce zengin bir içeriğe sahiptir. Linyitte bunun tam tersi bir durum söz konusudur. Linyitin HMW oranı %92 iken LMW oranı %8'dir ve HMW baskınlığı söz konusudur. Çarda %81'la LMW PAH'ların, linyitte ise %92'le HMW PAH'ların bulunması, YKG prosesinde linyitin bir dizi reaksiyona girmesiyle linyitteki HMW yapıların LMW yapılara parçalandığını göstermektedir. Zhou ve ark.[4] PAH'ların okside olup CO₂, H₂O, LMW hidrokarbonlara ve serbest radikallere dekompoze olabileceğini ve siklizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarıyla tekrar oluşabileceklerini belirtmiştir. Kapusta ve ark.[10] da oyukta reaksiyon bölgesinin genişlemesi ve sıcaklığın artmasıyla halkalı bileşiklerin birbiriyle kaynaşarak HMW PAH oluşturabileceğini belirtmiştir. Bununla birlikte bu çalışmadaki linyit ve çar kalıntılarının içerikleri, YKG prosesinde LMW PAH'lar arasında siklizasyon ve polimerizasyon reaksiyonları ve halka kaynaşmasından ziyade yukarıda da bahsedildiği gibi linyitteki HMW PAH'ların termal kraking ve piroliz reaksiyonlarıyla parçalanıp LMW PAH oluşturmalarına işaret etmektedir [109].



Şekil 5.18: Çar ve linyitin müstakil PAH dağılımları.

PAH içerikleri müstakil olarak ele alındığında; çarın PAH içeriğinin %43'ü kadar 2 halkalı naftaleni (1.186 mg/kg) içerdiği görülmektedir. Naftalenden sonra LMW PAH olarak %18 ile 3 halkalı fenantren (0.499 mg/kg) ve %8.8 ile antrasen (0.243 mg/kg) içerdiği görülmektedir. HMW PAH'lar içinde %13.6 ile 4 halkalı piren (0.374 mg/kg) ve %3.1 ile florantenin (0.084 mg/kg) öne çıktığı ve diğer PAH'ların oldukça az miktarda olduğu görülmektedir. Linyitte ise 6.043 mg/kg miktarıyla 4 halkalı piren göze çarpmakta ve linyitteki toplam PAH miktarının %84.4 gibi ciddi bir oranını teşkil etmektedir. Pirenden sonra %2.6 oranıyla (0.187 mg/kg) 3 halkalı floren gelmektedir ve diğer PAH bileşiklerinin oldukça az miktarlarda oldukları görülmektedir. Çar ve linyitte HMW olarak tanımlanan 5 ve 6 halkalı PAH miktarları sırasıyla 0.012 mg/kg ve 0.288 mg/kg'dır.



Şekil 5.19: Çar (sol) ve linyitin (sağ) halka sayısına göre PAH konsantrasyon dağılımları.

Bu değerlerden hareketle; linyitteki piren ve 5-6 halkalı HMW PAH'ların toplam miktarının çardakinin sırasıyla 16 ve 24 katı olması ve çardaki naftalen, fenantren ve

antrasen miktarının linyittekinin sırasıyla 13, 11 ve 3 katı olması pirenin ve 5-6 halkalı PAH'ların büyük bir kısmının linyitten ayrılarak katran oluşturmaları ve termal kraking sonucu daha küçük yapıları bu PAH'lara parçalanmış olmasına yorulabilir. Aslında YKG prosesinde kullanılan Malkara linyitinin kuru bazda sabit karbon oranı %48.6 ile düşük seviyede iken uçucu bileşeni %45.4 ile oldukça yüksek seviyededir ve Zhou ve ark.[109] belirttiğine göre gazlaştırma işlemiyle düşük sabit karbon ve yüksek uçucu bileşenli kömürlerde, kömürden yüksek oranda uçucuların ayrılması ve bunların sabit karbon çekirdeğinde örtü tabakası oluşturularak katı fazda PAH oluşumunu dizginlemesi söz konusudur. Dolayısıyla bu özellikleriyle Malkara linyitindeki pirenin ve 5-6 halkalı PAH'ların parçalanarak naftalen, fenantren ve antrasen oluşturmaları kaçınılmaz olmuştur denebilir.

Çarın, EPA'nın insanlar için muhtemel kanserojen olarak belirlediği 7 PAH bileşiğinden 4'ünü (BaA, Chr, BaP, DBA) içerdiği (0.060 mg/kg) ve bu bileşiklerin toplamda %2.2 gibi bir oranı teşkil ettiği görülmektedir. Linyitte ise muhtemel kanserojenlerin tamamı bulunup, miktarı 0.440 mg/kg ile çardakinin 7 katı kadardır ve toplamdaki oranı %6.1'dir.

Burada literatürde YKG'nin proses suyundaki PAH içerik araştırmaları da hesaba katılarak bir değerlendirme yapılabilir. Kapusta ve diğ. (2013)'nin saha ölçeğinde gerçekleştirdikleri YKG testinin soğutma aşamasında elde edilen proses suyunda tespit ettiği PAH konsantrasyonu 0.378 mg/l (ppm)'dir. Yaptıkları çalışmada 16 bileşikten 11'inin proses suyuna geçtiğini gözlemişleridir. LMW PAH'lar %97 oranındayken naftalen ve fenantren miktarı toplam PAH miktarının sırasıyla %58 ve %21'i kadardır. [10]. Mevcut çalışmada ise çar kalıntılarının 2.758 mg/kg (ppm) konsantrasyonda 12 PAH'ı içerdiği görülmektedir. LMW, naftalen ve fenantren oranları sırasıyla %81, %43 ve %18'dir. Burada proses suyu ve bu çalışmanın çar kalıntılarının EPA 16 PAH içerikleri açısından oldukça benzerliği görülmektedir. Ayrıca çar kalıntılarının PAH çeşitliliği yönüyle öne çıktığı görülmektedir.

YKG prosesi, kömürün yanmasıyla kıyaslanırsa; yanma işleminde HMW-LMW PAH oranları YKG'nin tam tersi bir durum sergilediği görülmektedir. Riberio ve ark.[6]'nın yapmış olduğu çalışmada yanmış kömür yığınlarında HMW PAH'lar çoğunlukta iken LMW PAH'lar düşük konsantrasyonda olmaktadır. Bu durumu termal bozunmaya uğrayan asıl (native) PAH'ların 4-6 halkalı pirolitik PAH oluşturmalarıyla izah etmişlerdir.

Çar kalıntılarının, EPA 16 PAH'ları ötesinde, bu çalışmada kantitatif analiz yapılmayan ve GC/MS scan modda kütle spektral kütüphanesi taramasıyla ve kromatogramlardan yapılan kalitatif analizler ve FT-IR sonuçları neticesinde bünyelerinde alifatik, aromatik, ar-alifatik ve heteroazot bileşikleri barındırdıkları görülmüştür. Bu durum çar kalıntılarına ait çalışmaların daha da yoğunlaştırılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu sebeple PAH içeriklerinin değerlendirilmesine derinlik kazandırmak amacıyla, değerlendirmelere Katran Protokolü baz alınarak yapılan hesaplamalarla devam edilecektir.

DIN CEN/TS 15439 - Katran Protokolüne göre PAH içerik değerlendirmesi

Katran Protokolüne göre yarı kantitatif olarak içeriklerin değerlendirilmesi amacıyla çar ve linyit için en iyi sonucu veren TM10:1 sistemiyle elde edilen ekstraktlara (TM10:1B1 ve TM10:1A1 deneyleri) ait scan modda elde edilen TIC'ler Şekil 5.20'de verilmiştir. Çizelge 5.8'de ise halka sayısına göre sınıflara ayrılan PAH'ların naftalen olarak ve toplam C olarak hesaplanan yüzdelik dağılımları verilmiştir. Kromatogramların entegrasyon parametreleri, PAH sınıflarının normal, naftalen ve toplam C eşdeğeri alan değerleri, hesaplamalarda baz alınan EPA PAH'larının C fraksiyon değerleri ve entegrasyonların kromatogramlarda gösterimi Ek B'de verilmiştir.

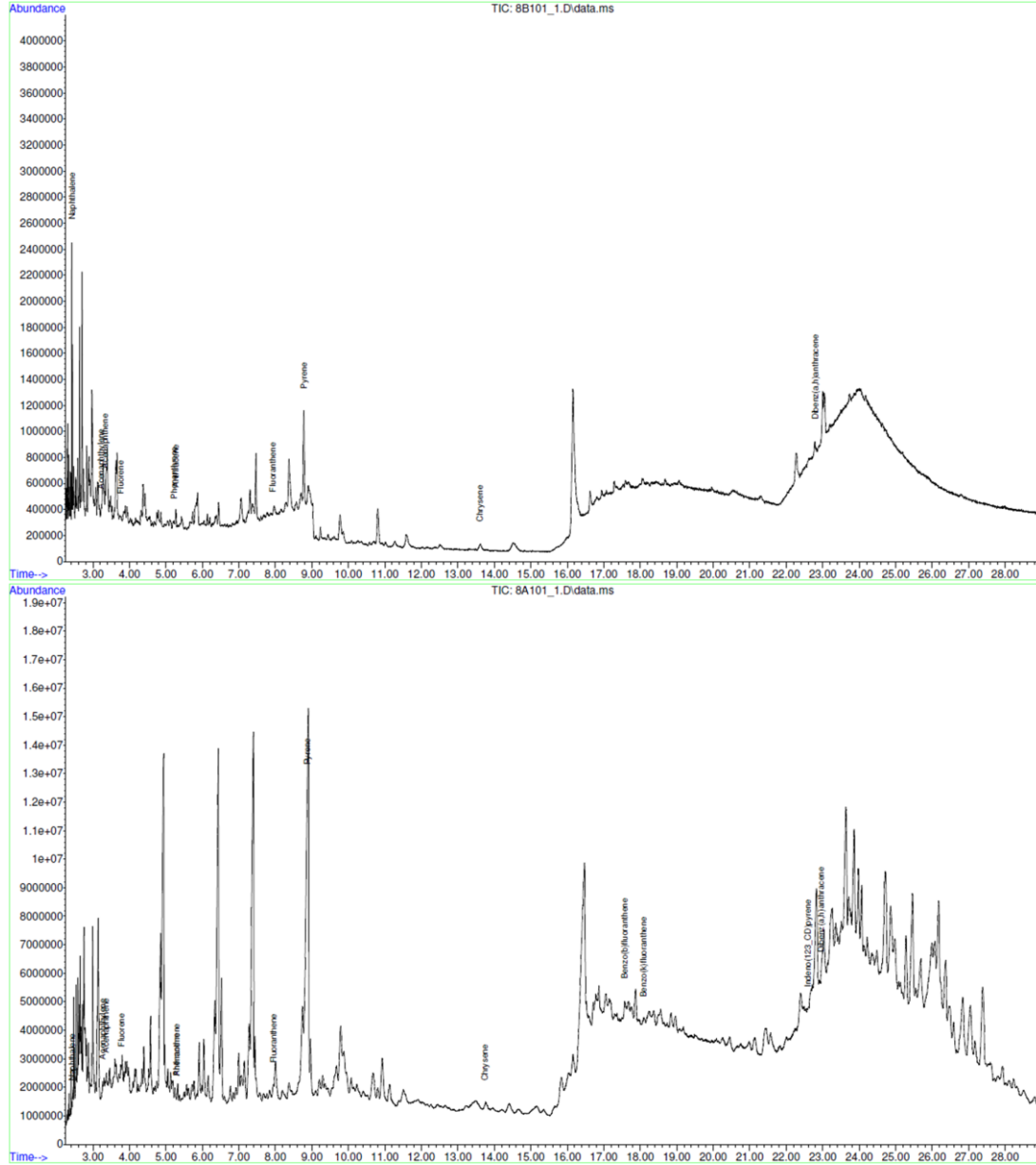
Çizelge 5.8: Halka sayısına göre sınıflara ayrılan PAH'ların yüzdelik dağılımları.

Sınıf	Çar Kalıntısı				Linyit			
	Alıkonma Süresi		PAH % Dağılımı		Alıkonma Süresi		PAH % Dağılımı	
	Başlangıç	Bitiş	Naftalen	Toplam C	Başlangıç	Bitiş	Naftalen	Toplam C
Tek Halkalılar	2.266	2.403	3.95	1.77	2.266	2.415	0.31	0.11
2 Halkalılar	2.325	3.059	20.55	15.30	2.415	3.059	4.49	2.54
3 Halkalılar	3.047	7.582	56.24	58.64	3.059	7.582	19.28	14.13
4 Halkalılar	7.582	17.773	16.22	19.33	7.582	17.731	23.82	21.23
5 Halkalılar	21.693	22.366	0.15	0.22	17.731	22.003	16.82	18.71
6 Halkalılar	22.366	23.788	2.90	4.75	22.003	28.901	35.28	43.29
LMW PAH'lar	2.325	7.582	76.79	73.94	2.415	7.582	23.77	16.67
HMW PAH'lar	7.582	23.788	19.26	24.29	7.582	28.901	75.92	83.23

Kromatogramlar incelendiğinde; ara ara piklerin gürültülü sinyallerle gelerek çözünürlüğünde azalma olsa da çarda 17. dakikaya kadar bileşiklerin iyi ayrıştığı söylenebilir. Daha sonraki dakikalar, bir takım pik ayrışmaları görülse de gürültülü sinyallerin ağırlığını gösterdiği dakikalar olmuştur ve pik çözünürlüğü de ciddi anlamda düşmüştür. 24. dakikadan sonra ayrışma görülememiştir. Bu durum 29 dakikalık kromatogram üzerinde sadece ~18 dakikalık entegrasyonun yapılabilmesine sebep olmuştur.

Kromatogramdaki bu davranım çarda 2-3 halkalılarının ağırlıklı fraksiyonuna ve 4 halkalılarının varlığına, 5 ve üzeri halkalılarının ise azlığına işaret ediyor olmalıdır.

Linyitteki durum ise çara göre oldukça farklılık arz etmektedir. Pikler program başlangıcından 29. dakikaya kadar iyi bir çözünürlük yakalamışlar ve bileşikler iyi bir ayrışma davranımı göstermişlerdir. Dolayısıyla 29 dakikanın tamamı belirlenen aralıklarda entegre edilebilmiştir. Pikler, linyitin 3 ve üzeri halkalılarca bolluğuna işaret etmektedir. Ayrıca linyitte, çara göre pik şiddetlerinin (abundance) çok daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 5.20: Çarda (üst) ve linyitte (alt) TM10:1 ekstraktlarına ait TIC'ler.

Şekil 5.21'de naftalen ve toplam C bazında PAH sınıflarına göre dağılım grafikleri verilmiştir. Grafiklerden, naftalen ve toplam C bazındaki dağılımların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sebeple değerlendirmeler, sadece naftalen bazında yapılacaktır. Naftalen grafiğinden, çarın LMW ve HMW oranlarının sırasıyla %76.8

ve %19.3 olduğu görülürken, linyitteki oranların sırasıyla %23.8 ve %75.9 olduğu görülmektedir. Burada çarın LMW'lerce, linyitin ise HMW'lerce zenginliği söz konusu olmuştur. Bu sonuç, kantitatif analizi yapılan EPA PAH'larının dağılımına yakın değerler vermiştir.

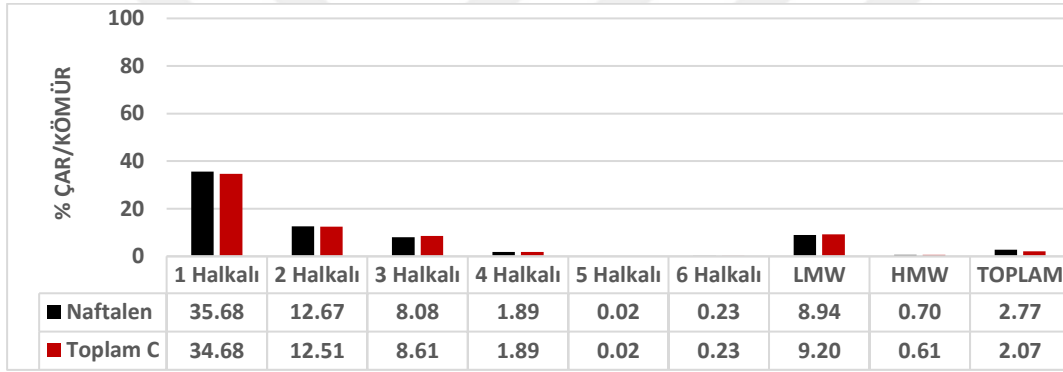
Çarda, ağırlıklı olarak %56.2'lik bir oranla 3 halkalıların, daha sonra 2 ve 4 halkalıların sırasıyla %20.5 ve %16.2 ile mevcudiyeti ve az bir fraksiyonda tek halkalıların da var olduğu görülmektedir. Linyitte ise en fazla fraksiyonu %35.3 ile 6 halkalıları teşkil ederken 3, 4, 5 halkalıları sırasıyla %19.3, %23.8 ve %16.8'lik fraksiyonlarıyla birbirine yakın değerlerde seyretmektedir ve 6 halkalıların fraksiyon olarak öne çıkmaları, linyitte, Katran Protokolünde gravimetrik katran kategorisine giren ve GC algılama sınırı dışındaki 7 ve üzeri halkalı aromatik bileşiklerin varlığının bir göstergesi olabilir.



Şekil 5.21: Çar ve linyitteki PAH sınıflarının naftalen (üst) ve toplam C (alt) yüzdelik dağılım grafikleri.

YKG simülasyonunun PAH oluşumu açısından etkisini görebilme ve miktarsal kıyaslama yapabilmek amacıyla Şekil 5.22'de, PAH sınıflarının çardaki ve linyitteki naftalen eşdeğerine göre ve toplam C eşdeğerine göre hesaplanan alan değerleriyle ve % çar/linyit şeklinde oranlanarak oluşturulan grafiğe yer verilmiştir.

Miktarsal kıyaslama yapıldığında, çardaki toplam PAH miktarı linyittekinin yaklaşık %3'üne tekabül etmektedir. Yani linyit çardan 33 kat PAH içermektedir. Ayrıca çarda oransal olarak ağırlıklı olarak LMW'ler bulunmasına rağmen linyitle miktarsal kıyaslaması sonucunda linyitin sadece %8.9'u kadar LMW içerdiği görülmektedir. Çarda miktarsal olarak göze çarpan sadece tek halkalıların %35.7'lik bir oranda olmasıdır. Bununla birlikte, bütün sınıfların miktarsal olarak azaldığı görülmektedir. Kısacası burada linyitteki PAH miktarının YKG prosesi ile birlikte ciddi anlamda azalması söz konusudur. Ayrıca bu durumu, çar ve linyitin ekstraksiyon kalıntılarının FT-IR spektrumlarının 1615 cm^{-1} 'deki aromatik yapılara ait bantlarının, çarda, linyitle kıyaslandığında çok zayıflayıp bir omuz halini alması ve ekstrakt FT-IR spektrumlarındaki pik keskinliklerinin farklılığı, YKG prosesindeki bu azalmayı doğrular nitelikte olmuştur.



Şekil 5.22: PAH sınıflarının miktarsal bazda hesaplanan % çar/liniyit dağılımları.

YKG'de Malkara linyiti, yaklaşık olarak $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar bünyesindeki nemi attıktan sonra piroliz safhası başlamış olmalıdır. $400\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lerde fenolik eter, alkil fenoller ve heterosiklik eterlerin linyitten ayrılmasıyla devam eden piroliz safhası, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 2-4 halkalıların devolatilize olmalarıyla $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sonlanıyor olabilir [13]. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra ikinci bir termal krakingle 5 ve üzeri halkalıların devolatilize olduğu ve LMW PAH'lara parçalandıkları safha başlıyor olabilir. Ayrılan bu bileşikler proses suyu ve katrana geçmiş olmalıdır [13,57-58,112]. YKG simülasyonunda 15 saat boyunca $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde ve $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'leri bulan gazlaştırma sıcaklıklarına çıkılması (Şekil 4.8) ile Malkara linyitinin kuru bazda, ağırlığının %45.4'ünü teşkil eden uçucu bileşenlerinin çoğunluğundan sıyrılmış olması, çarı ağırlıklı olarak LMW PAH'ların teşkil etmesi, kromatogramlardan da tahmin edildiği üzere linyitin 7 ve üzeri halkalıları barındırma durumu ve çar/liniyit oranları, tüm bu safhaların gerçekleşmiş olduğunu doğrulayan etkenler olabilir.

6. VARGILAR

Toluen/metanol (1:6, v/v) (TM1:6), diklorometan (DCM) ve toluen/metanol (10:1,v/v) (TM10:1) çözücü sistemleriyle, Malkara linyitinin yeraltı kömür gazlaştırma (YKG) çar kalıntılarından ekstrakte edilen ve GC-MS analizlerinde belirlenen EPA 16 PAH'larının konsantrasyonu, sırasıyla 0,881 mg/kg, 0,385 mg/kg ve 2.758 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda çar ve Malkara linyiti numunelerinden PAH ekstraksiyonunda en iyi performansı veren sistemin EPA'nın da önerdiği TM10:1 sistemi olduğu görülmektedir. TM1:6 ve DCM çözücü sistemlerinin ekstraksiyon kabiliyeti TM10:1'e göre sırasıyla %32 ve %14 PAH geri kazanımı düzeyindedir. Bu değerler dikkate alındığında EPA'nın önerdiği bir diğer çözücü olan DCM'nin de TM1:6 gibi, YKG çar kalıntılarından PAH ekstraksiyonu için uygun olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Nüfuz kabiliyeti yüksek metanolün fraksiyon olarak ağırlıklı olduğu TM1:6 sisteminin iyi sonuç verememesi ve güçlü yer değiştirme kapasitesi ve aromatik yapılı toluenin fraksiyon olarak ağırlıklı olduğu TM10:1'in en iyi sonucu vermesi seçilecek çözücü sisteminin çarlara nüfuz edebilecek yapıda olmasından ziyade güçlü yer değiştirme kapasitesine sahip olmasının gerekliliğini göstermiştir. TM10:1 sisteminin, polaritesi en düşük çözücü sistemi olarak en iyi sonucu vermesi, çar kalıntılarındaki EPA PAH'larının ekstraksiyonu için düşük polariteye sahip çözücülerin tercih edilmesinin gerekliliğini öne çıkarmaktadır.

Her üç çözücü sistemi de incelendiğinde, yüksek seviyede (%76-81) 2-3 halkalı (LMW) EPA PAH'larının, daha düşük seviyede de (%19-24) 4-6 halkalı (HMW) EPA PAH'larının ekstrakte edildiği görülmektedir. Bu durum, sistemlerin farklı çözme kabiliyetlerinden bağımsız olarak, YKG çar kalıntılarının 4-6 halkalı PAH'ları 2-3 halkalı PAH'lara göre daha az miktarda ihtiva etmesinden kaynaklanmaktadır.

Çözücü sistemlerinin etkili bir şekilde 2 halkalı naftaleni çözebilmeleri; özellikle DCM için düşünüldüğünde, naftalenle çok yakın Hildebrand çözünürlük parametresine (δ) sahip olmalarıyla açıklanmaktadır. Pireni en iyi çözen TM1:6 sistemi için de bu durum benzerdir. Ayrıca, TM1:6 ve TM10:1 sistemlerinin DCM'ye

göre fazlaca fenantren çözmelerinin, daha küçük çözünürlük parametre mesafesine (R) sahip olmalarının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Malkara linyit numunelerinden EPA PAH'larının ekstrakte edilmesinde en iyi sonuç çar kalıntılarında olduğu gibi 7.159 mg/kg konsantrasyonla EPA'nın önerdiği toluen/metanol (10:1,v/v) çözücü sistemiyle elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, TM1:6 çözücü sisteminin TM10:1 çözücü sistemine göre %40 oranındaki geri kazanımı, çalışılan çözücüler arasındaki en düşük ekstraksiyon kabiliyetidir. TM10:1 ve TM1:6 çözücü sistemlerinin performansları karşılaştırıldığında Malkara linyiti için kullanılacak toluen/metanol karışımlarında ağırlıklı olarak aromatik yapılı toluenin tercih edilmesi ve oldukça polar olan metanol fraksiyonunun az miktarda olmasının yeterli olduğu görülmektedir. Ayrıca, EPA'nın önerdiği bir diğer çözücü olan DCM'nin 6.299 mg/kg konsantrasyonlu performansı, literatürdeki çalışmalarla da örtüşmüş ve DCM'nin Malkara linyitinden EPA 16 PAH'larının ekstraksiyonu için alternatif çözücü olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. DCM'nin bu yüksek kabiliyetinin linyitin karmaşık yapısı içerisinde yüksek çözücü polarlığının sağlamış olduğu etkin şişmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Malkara linyiti numunelerinde en kötü sonucu veren TM1:6 sisteminin, diğer sistemlere göre daha fazla miktarda LMW EPA PAH'ları ekstrakte etmektedir. Bu durumun, TM1:6 sisteminin, diğer sistemler arasında en polar sistem olmasından ve LMW PAH'ların HMW PAH'lara göre daha polar bileşikler olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında, daha apolar olan DCM ve TM10:1 sistemleriyle, LMW PAH'lara göre daha apolar bileşikler olan HMW PAH'ların fazla miktarda ekstrakte edildiği görülmektedir.

YKG prosesinde kullanılan Malkara linyiti ve gazlaştırma çar kalıntılarına ait numunelerin (orijinal Malkara linyiti ve çar numuneleri) ve bu numunelerin Soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen ekstraksiyon kalıntılarının FT-IR sonuçlarından, çar ve linyitte çözücü polarlığının değişmesiyle bazı piklerdeki keskinleşme dışında, çözücü performans değerlendirmesi açısından yorum getirilecek bilgi üretilmemiştir. Malkara linyiti ve çar numunelerinin TM10:1 ekstraktlarına (Malkara linyiti ekstraktı: TM10:1A, çar ekstraktı TM10:1B) spektrumlar, çözücülere alifatik, aromatik ve ar-alifatik yapıların geçtiğini göstermektedir.

Orijinal Malkara linyiti ve çar numunelerinin FT-IR spektrumlarındaki 3400-3600 cm^{-1} arası bantlardaki farklılıklar, suya ait OH geriliminden kaynaklanmaktadır. Buna göre, çar kalıntısının linyite göre daha hidrofobik yapıya sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, orijinal Malkara linyiti numunesinin spektrumundaki 2950 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 860 cm^{-1} civarındaki bantlar, linyitin aromatik, alifatik ve ar-alifatik bileşikleri bir arada içerdiğini göstermektedir.

Çalışılan her üç çözücü sisteminin de Malkara linyitinden, YKG çar kalıntılarına göre daha yüksek konsantrasyonda PAH ekstrakte etmesi, YKG'deki termal prosesler sonucunda linyitteki PAH miktarının azaldığının bir göstergesidir.

YKG çar kalıntılarında belirlenen EPA PAH miktarı, Malkara linyitindeki EPA PAH miktarıyla mukayese edildiğinde; çar kalıntılarında %43 oranında 2 halkalı naftalen olmak üzere toplamda %81 civarında LMW PAH bileşiklerinin varlığı söz konusudur. Malkara linyitinde ise %84'ü 4 halkalı piren bileşiği olmak üzere yaklaşık %92 oranında HMW PAH mevcuttur. Numuneler karşılaştırıldığında linyit içeriğinde çara göre yaklaşık 24 kat HMW PAH bileşiklerinin bulunduğu görülmektedir. Buradan, YKG prosesi sonucunda linyitin EPA PAH içeriğinin çar kalıntılarında 1/3'üne düştüğü görülmüştür. Bunun yanı sıra, çarda LMW PAH'ların oranının fazla olması, linyitte ise HMW PAH'ların oranının fazla olması, YKG prosesindeki kurutma, piroliz ve karbonlaşmış çarın gazlaştırılması aşamalarında sıcaklığın etkisiyle parçalanarak LMW PAH oluşturmalarına işaret ediyor olabilir. Ayrıca, FT-IR spektrumlarında bulunan 1615 cm^{-1} 'deki aromatik yapıya ait bandın çarda, linyite göre çok zayıflaması da YKG prosesi kaynaklı bu azalmayı doğrular niteliktedir.

Yapılan çalışmalarda çar kalıntılarının, EPA PAH bileşiklerinin 16'sından 12'sini bünyesinde barındırdığı görülmüştür. Çar kalıntılarındaki EPA PAH miktarı, literatürde bir çalışmada saha ölçeğinde yapılan YKG testinin soğutma aşamasında alınan proses suyundaki EPA PAH miktarıyla kıyaslanmış ve LMW PAH'lar, naftalen ve fenantren cinsinden çok benzer dağılım sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, çar kalıntıları, PAH çeşitliliği daha fazla gözlemlenmiştir..

TM10:1A ve TM10:1B ekstraktlarına ait FT-IR spektrumlarındaki alifatik C-H gerilim bantları, aromatik C=C gerilim bantları, süstitüye aromatiklerin düzlem dışı hidrojenlerine ait bantlar ve çar özelinde aromatik C=C bükülme bantları ile aromatik düzlem dışı C-H bükülme bantları, linyit ve çarın alifatik, aromatik ve ar-alifatik

yapıları barındırdıklarını göstermektedir. Linyit ekstraktındaki 1000-1260 cm^{-1} arasındaki bantlar ise heteroazot içeren muhtemel halkalı yapıların da ekstrakte edildiğine işaret etmektedir.

Katran Protokolüne göre yapılan hesaplamalarda; naftalen eşdeğeri ve toplam karbon eşdeğeri PAH dağılımları birbirine yakın çıkmaktadır. Yapılan değerlendirmelerde, çar kalıntılarının içeriğinin, %56'sının 3 halkalı olacak şekilde %77'sini LMW PAH ve PAH türevlerinin teşkil ettiği görülürken, linyit içeriğinin ise %35'ini 6 halkalıların teşkil ettiği ve linyitin %76 oranında HMW PAH ve PAH türevleri içerdiği görülmektedir. Ayrıca, linyitte GC algılama sınırlarını aşan gravimetrik katran kategorisindeki 7 ve üzeri halkalı aromatiklerin var olabileceği düşünülmektedir.

Katran Protokolüne göre içeriklerin miktarsal karşılaştırılması sonucu, çarda, linyitin naftalen eşdeğeri olarak %3'ü kadar PAH bulunduğu, toplam karbon olarak ise %2'si kadar PAH bulunduğu görülmüştür. Bu duruma TM10:1A ve TM10:1B ekstraktlarının FT-IR spektrumlarındaki pik keskinleşmelerindeki farklılık da işaret etmektedir. Linyite göre çar kalıntılarında görülen PAH miktarındaki bu dramatik düşüş, YKG simülasyonunda kurutma ve piroliz safhaları ile özellikle, 15 saat boyunca 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'yi aşan sıcaklıklarda gerçekleşen gazlaştırma ile HMW PAH'ların linyitten ayrılarak ve/veya LMW PAH'lara parçalanarak proses suyuna ve katrana geçiş ile açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kapusta, K., Stan'czyk, K., Wiatowski, M. & Chec'ko, J.** (2013). Environmental aspects of a field-scale underground coal gasification trial in a shallow coal seam at the Experimental Mine Barbara in Poland, *Fuel*, **113**, 196-208.
- [2] **Afanasov, I.M., Kepman, A.V., Morozov, V.A., Seleznev, A.N. & Avdeev, V.V.** (2009). Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in Coal Tar Pitch, *Journal of Analytical Chemistry*, **64**, 361-365.
- [3] **Romanowski, T., Funcke, W., Grossmann, I., Konlg, J. & Balfanz, E.** (1983). Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Determination of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coal Tar, *Anal. Chem.*, **55**, 1030-1033.
- [4] **Zhou, Jin, B., Xiao, R., Zhong, Z. & Huang, Y.** (2009). Distribution of polycyclic aromatic hdyrocarbons in fly ash during coal and residual char combustion in a pressurized fluidized bed, *Energy & Fuels*, **23**, 2031–2034.
- [5] **Miguel, G. S., Dominguez, M.P., Hernandez, M. & Sanz-Pérez, F.** (2012). Characterization and potential applications of solid particles produced at a biomass gasification plant, *Biomass and Bioenergy*, **47**, 134-144.
- [6] **Riberio, J., Silva, T., Filho, J. G. M. & Flores, D.** (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste piles, *Journal of Hazardous Materials*, **199–200**, 105–110.
- [7] **Odeh, A. O., Ogbeide, S. E. & Okieimen, C. O.** (2016). Elucidation of the degradation of poly aromatic hydrocarbon (PAH) in coals during pyrolysis, *Energy and Environment Research*, **6**, No.2.
- [8] **Zhao, Z., Liu, K., Xie, W., Pan, W. & Riley, J. T.** (2000). Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals, *Journal of Hazardous Materials*, **B73**, 77–85.
- [9] **Galhetas, M., Loper, H., Freire, M., Abelha, P., Pinto, F. & Gulyurtlu, I.** (2012). Characterization, leachability and valorization through combustion of residual chars from gasification of coals with pine, *Waste Management*, **32**, 769–779.
- [10] **Kapusta, K., Stan'czyk, K., Wiatowski, M. & Chec'ko, J.** (2013). Environmental aspects of a field-scale underground coal gasification trial in a shallow coal seam at the Experimental Mine Barbara in Poland, *Fuel*, **113**, 196-208.
- [11] **Jonker, M., T. O. & Koelmans, A. A.** (2002). Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent evaluation and implications for sorption mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4107-4113.
- [12] **Stephen, A. W., Benner, B. A., Bryd, Schantz, M. M.** (1988). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar Standard Reference Material, *Analytical Chemistry*, **60**, 887-894. doi: 10.1021/ac00160a012.

- [13] **Wiatowski, M., Kapusta, K. & Stanczyk, K.** (2017). Analysis and characteristics of tars collected during a pilot-scale underground coal gasification (UCG) trial, *Fuel*, **208**, 595–601.
- [14] **Lawal, A.T.** (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review, *Environmental Science*, **3**, 1339841.
- [15] **Guillén, M. D., Blanco, J., Canga, J. S. & Blanco, C.G.** (1991). Study of the Effectiveness of 27 Organic Solvents in the Extraction of Coal Tar Pitches, *Energy Fuels*, **5(1)**, 188-192.
- [16] **Guillén, M. D., Dominguez, A., Iglesias, M. J. & Blanco, C. G.** (1995). Semiquantitative gas chromatographic analysis of the volatile fraction in several extracts obtained by treatment of coal tar pitches with different organic solvents, *Fuel*, **74**, 233-240.
- [17] **Apicella, B., Alfé, M., Barbella, R., Tregrossi A. & Ciajolo, A.** (2004). Aromatic structures of carbonaceous materials and soot inferred by spectroscopic analysis, *Carbon*, **42**, 1583-1589.
- [18] **Sun, M., Ma, X.X., Yao, Q. X., Wang, Yang, Y. H.** (2011). GC-MS and TG-FTIR Study of Petroleum Ether Extract and Residue from Low Temperature Coal Tar, *Energy Fuels*, **25**, 1140-1145. doi: 10.1021/ef101610z
- [19] **Zhou, J.S., Wei, X.Y., Zhao, Y.P., Fan, X.** (2011). Preparation of Superior Coal-tar Pitch from a High-Temperature Coal Tar by Solvent Extraction, *Energy Sources*, **34**, 64-71. doi: 10.1080/15567036.2011.598900
- [20] **Jiao, T., Li, C., Zhuang, X., Cao, S., Chen, H. & Zhang, S.** (2015). The new liquid–liquid extraction method for separation of phenolic compounds from coal tar, *Chemical Eng. Journal*, **266**, 148–155.
- [21] **Itoh, N., Numata, M., Aoyagi, Y. & Yarita, T.** (2008). Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction, and pressurized liquid extraction, *Analytica Chimica Acta*, **612**, 44-52.
- [22] **Wang, X., Shen, J., Niu, Y., Sheng, Q., Liu, G. & Wang, Y.** (2016). Solvent extracting coal gasification tar residue and the extracts characterization, *Journal of Cleaner Production*, **133**, 965-970.
- [23] **Gargiulo, V., Apicella, B., Ciajolo, A.** (2015). Structural Characterization of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part 1: The Case of Coal Tar Pitch and Naphthalene-Derived Pitch, *Energy Fuels*, **29**, 5714-5722. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01327
- [24] **Gargiulo, V., Apicella, B., Ciajolo, A.** (2016). Structural Characterization of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part 2: Solvent-Separated Fractions of Coal Tar Pitch and Naphthalene-Derived Pitch, *Energy Fuels*, **30**, 2574-2583. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02576
- [25] **Url-1** <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf>>, alındığı tarih 01.06.2017.
- [26] **Url-2** <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8270d.pdf>>, alındığı tarih 01.06.2017.
- [27] **TKİ (Türkiye Kömür İşletmeleri).** (2016). *2015 Kömür (Linyit) Sektör Raporu*, Ankara: Türkiye Kömür İşletmeleri.
- [28] **OECD, IEA (International Energy Agency).** (2016). *Coal Information, 2016 edition (with 2015 data)*. Paris: International Energy Agency.

- [29] **Url-3** <<http://cleancoalsummit.org/turkish-coal-market/?lang=tr>>, alındığı tarih 01.03.2017.
- [30] **TTK (Türkiye Taşkömürü Kurumu).** (2016). *TTK Sektör Raporu 2016*. Ankara: Türkiye Taşkömürü Kurumu.
- [31] **Url-4** <<http://www.teias.gov.tr/>>, alındığı tarih 24.07.2017.
- [32] **Url-5** <<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik>>, alındığı tarih 01.06.2017.
- [33] **Url-6** <<http://www.enerji.gov.tr/>>, alındığı tarih 25.07.2017.
- [34] **Url-7** <<https://www.britannica.com/topic/coal-classification-1703417>>, alındığı tarih 06.08.2017.
- [35] **Url-8** <<https://pubs.usgs.gov/pp/1625f/downloads/ChapterC.pdf>>, alındığı tarih 06.08.2017.
- [36] **Url-9** <<http://www.uky.edu/KGS/coal/coal-rank.php>>, alındığı tarih 06.08.2017.
- [37] **Url-10** <<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Komur>>, alındığı tarih 07.08.2017.
- [38] **T.C. MTA (Maden Tetik ve Arama) Genel Müdürlüğü.** (2010). *Türkiye Linyit Envanteri*. Ankara.
- [39] **TKİ (Türkiye Kömür İşletmeleri).** (2010). *2009 Kömür (Linyit) Sektör Raporu*. Ankara: Türkiye Kömür İşletmeleri.
- [40] **Url-11** <<http://www.tki.gov.tr/bilgi/komur/komur-teknolojileri/235>>, alındığı tarih 11.08.2017.
- [41] **Url-12** <<http://www.iea-coal.org.uk/site/2010/database-section/clean-coal-technologies>>, alındığı tarih 11.08.2017.
- [42] **Ateşok, G., Özer, M., Burat, F., Karakaş, F.** (t.y.). Teknolojiden Yararlanarak Bir Gelecek Kurmak – Temiz Kömür Teknolojilerinde Yeni Boyutlar, *İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme ABD*.
- [43] **Bhutto, A.W., Bazmi, A.A. & Zahedi, G.** (2013). Underground coal gasification: From fundamentals to applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, **39**, 189-214.
- [44] **Nicol, K.** (2013). Status of advanced ultra-supercritical pulverised coal technology, (CCC/229), IEA Clean Coal Centre.
- [45] **Url-13** <http://www.climatetechwiki.org/technology/sup_crit_coal>, alındığı tarih 11.08.2017.
- [46] **Güngör, A.** (2005). *Sirkülasyonlu Akışkan Yataklı Yakıcıların Modellenmesi*, (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] **Url-14** <<http://www.brightengineering.com/power-plants/26547-how-does-a-circulating-fluidized-bed-boiler-work/>>, alındığı tarih 11.08.2017.
- [48] **Higman, C. & Burgt, M.** (2008). *Gasification*, p.1.
- [49] **Bhutto, A.W., Bazmi, A.A. & Zahedi, G.** (2013). Underground coal gasification: From Fundamentals to applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, **39**, 189-214.
- [50] **Tunç, İ.** (2015). *Yarı Pilot Ölçek Yeraltı Kömür Gazlaştırma Deney Düzenğinde Malkara Pirinççesme Kömür Sahasına Ait Blok Kömür Örneklerinin Gazlaştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] **Url-15** <<https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasification/underground>>, alındığı tarih 13.09.2017.

- [52] **Khan M.M., Mmbaga, Gupta, R.** (2015). Modelling Underground Coal Gasification—A Review, *Energies*, **8**, 12603-12668. doi:10.3390/en81112331.
- [53] **Url-16** <<http://www.powermag.com/underground-coal-gasification-another-clean-coal-option/>>, alındığı tarih 17.09.2017.
- [54] **Imran, M., Kumar, D., Bhatti, M. S.** (2014). Environmental concerns of underground coal gasification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **31**, 600-610. doi:10.1016/j.rser.2013.12.024.
- [55] **Moorhouse, J., Huot, M. & McCulloch, M.** (2010). Underground Coal Gasification: Environmental Risks and Benefits, *The Pembina Institute, Alberta, CANADA*.
- [56] **Kumar, H., Udayakumar, D.L., Stojcevski, A. & Oo, A.M.T.** (2014). Underground coal gasification: an alternate, economical, and viable solution for future sustainability, *International Journal of Engineering Science Invention*, **3**, 57-68.
- [57] **Elahi, S.M., Nassir, M. & Chen, Z.** (2017). Effect of various coal constitutive models on coupled thermo-mechanical modeling of underground coal gasification, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **154**, 469–478.
- [58] **Seifi, M., Chen, Z. & Abedi, J.** (2011). Numerical simulation of underground coal gasification using the CRIP method, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **89**, 1528-1535.
- [59] **Creedy, D.P., Garner, K., Holloway, S., Jones, N. & Ren, T.X.** (2001). Review of underground coal gasification technological advancements, *Wardell Armstrong*.
- [60] **Url-17** <<http://cornerstonemag.net/tag/ucg/>>, alındığı tarih 17.09.17.
- [61] **Url-18** <<https://www.worldcoal.org/reducing-co2-emissions/carbon-captureuse-storage/>>, alındığı tarih 13.09.2017.
- [62] **Derbin, Y., Walker, J., Wanatowski, D. & Marshall, A.** (2015). Soviet experience of underground coal gasification focusing on surface subsidence, *Applied Physics & Engineering*, **16(10)**, 839-850.
- [63] **Humenick, M.J.** (1984). Water pollution control for underground coal gasification, *J. Energy Eng.*, **110(2)**, 100-112.
- [64] **Xu, B., Chen, L., Xing, B., Yi, G. & Li, L.** (2013). Experimental study on the environmental behaviours of poisonous trace elements in post-gasified residues, *Advanced Materials Research*, **805-806**, 1478-1483.
- [65] **Verma R.P., Mandal R., Chaulya S.K., Singh P.K. & Prasad G.M.** (2014). Contamination of groundwater due to underground coal gasification, *Int. J. Water Res. Environ. Eng.*, **6(12)**, 303–311.
- [66] **Liu, S., Li, J., Mei, M. & Dong, D.** (2007). Groundwater pollution from underground coal gasification, *Journal of China University of Mining & Technology*, **17(4)**, 467-472.
- [67] **Campbell, J.H., Pellizzari, E. & Santor, S.** (1978). Results of a groundwater quality study near an underground coal gasification experiment (Hoe Creek I). *Lawrence Livermore Laboratory, University of California, UCRL-52405*.
- [68] **Proshunin, Y.E. & Poturilov, A.M.** (2016). Underground Gasification of Coal and Lignite, *Coke and Chemistry*, **59(10)**, 370-379.

- [69] **Strugala-Wilczek, A. & Stanczyk, K.** (2015). Comparison of metal elution from cavern residue after underground coal gasification and from ash obtained during coal combustion, *Fuel*, **158**, 733-743.
- [70] **Kapusta, K. & Stanczyk, K.** (2015). Chemical and toxicological evaluation of underground coal gasification (UCG) effluents. The coal rank effect, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **112**, 105–113.
- [71] **Kapusta, K. & Stanczyk, K.** (2011). Pollution of water during underground coal gasification of hard coal and lignite, *Fuel*, **90**, 1927–1934.
- [72] **Stuermer, D.H., Douglas, J.N. & Morris, C.J.** (1982). Organic Contaminants in Groundwater near an Underground Coal Gasification Site in Northeastern Wyoming, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 582-587.
- [73] **Campbell, J. H., Wang, F. T. & Mead, S. W.** (1979). Groundwater quality near an underground coal gasification experiment, *Journal of Hydrology*, **44**, 241–266.
- [74] **Sury, M., White, M., Kirton, J., Carr, P & Woodbridge, R.** (2004). Review of Environmental Issues of Underground Coal Gasification, *DTI/Pub, Report No. Coal R272*, URN 04/1880.
- [75] **Xu, B., Chen, L., Xing, B., Li, L., Zhang, L., Wang, X., Chen, H., Yi, G. & Huang, G.** (2016). The Environmental Effect of Underground Coal Gasification Semi-Coke on Confined Groundwater, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **35(6)**, 1584-1589.
- [76] **Fergusson, L.** (2015). A Study of Underground Coal Gasification (UCG) Wastewater and Sludge, *Int. J. Environ. Res.*, **9(3)**, 777-784.
- [77] **Strugała-Wilczek, A. & Stanczyk, K.** (2016). Leaching behaviour of metals from post-underground coal gasification cavity residues in water differing in mineralization, *Fuel*, **173**, 106–114.
- [78] **Url-19** <<https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energysystems/gasification/gasification/solid-byproduct>>, alındığı tarih 06.08.2017.
- [79] **Xu, B., Chen, L., Xing, B., Mohanty, M.K.** (2017). Physicochemical properties of Hebi semi-coke from underground coal gasification and its adsorption for phenol, *Process Safety and Environmental Protection*, **107**, 147-152. doi:10.1016/j.psep.2017.02.007.
- [80] **Barbour, F.A. & Cummings, R.E.** (1986). Comparison of coal tars generated by pyrolysis of Hanna coal and UCG Hanna IVB coal tars, Western Research Institute, *Larmie*, Wyoming.
- [81] **Schoeny, R., Warshawsky, D., Hollingsworth, L. & Mary, H.** (1980). Mutagenicity of coal gasification and liquefaction products, *Short-Term Bioassays in the Analysis of Complex Environmental Mixtures II*, 461-475.
- [82] **Xue, J., Liu, G., Niu, Z., Chou, C.L., Qi, C., Zheng, L. & Zhang, H.** (2007). Factors That Influence the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal, *Energy & Fuels*, **21**, 881-890.
- [83] **Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D. & Linares-Solano, A.** (2001). Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation, *Fuel*, **80**, 41-48.
- [84] **Blanco, G. C. & Guillén, M. D.** (1991). Study of relationships between solvent effectiveness in coal tar pitch extractions and solvent solubility parameters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1579-1582.

- [85] Wang, S.K., Wei, X.Y., Wang,, Zong, Z.M. (2016). Compositional features of extracts from Shenmu char powder, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **44**(1), 1-6. doi:10.1016/S1872-5813(16)30005-6.
- [86] Guillén, M. D., Iglesias, M.J., Dominguez, A. & Blanco, C. G. (1992). Semi-quantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents, *Energy & Fuels*, **6**, 518-525.
- [87] Niu, Y.X., Wang, X.I.,, Wang, Y.G. (2017). Separation of coal gasification tar residue by solvent extracting, *Separation and Purification Technology*, **188**, 98–104. doi:10.1016/j.seppur.2017.07.002
- [88] Gur, M., Eskin, N., Okutan, H., Arısoy, A., Böke, E., Altıntaş, Ü., Yıldız, A., Büyükkşirin, O., Canbaz, E.D. & Yıldırım, O. (2017). Experimental results of underground coal gasification of Turkish lignite in an ex-situ reactor, *Fuel*, **203**, 997-1006.
- [89] Reichardt, C. (1994). Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chem. Rev.*, **94**, 2319-2358.
- [90] Url-20 <<https://sites.google.com/site/miller00828/in/solvent-polarity-table>>, alındığı tarih 10.11.2017.
- [91] ASTM Committee D05 on Coal and Coke (2015). *Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis*, ASTM D7582 – 15.
- [92] ASTM Committee D05 on Coal and Coke (2016). *Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke*, ASTM D5373 – 16.
- [93] ASTM Committee D05 on Coal and Coke (2014). *Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion*, ASTM D4239 – 14.
- [94] ASTM Committee D05 on Coal and Coke (2017). *Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash*, ASTM D1857/D1857M – 17a.
- [95] Url-21 <<https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification/clean-power>>, alındığı tarih 25.10.2017.
- [96] ASTM Committee D05 on Coal and Coke (2013). *Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*, ASTM D5865 -13.
- [97] EPA. (2014). Chapter Four of the SW-846 Compendium: Organic Analytes. *Hazardous Waste Test Methods*, SW-846 Update V.
- [98] Url-22 <http://www.shimadzu.com/an/scanmode_simmode.html>, alındığı tarih 05.11.2017.
- [99] Liu, Z., Quek, A., Parshetti, G.,, Balasubramanian, R. (2013). A study of nitrogen conversion and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions during hydrochar–lignite co-pyrolysis, *Applied Energy*, **108**, 74–81. doi:10.1016/j.apenergy.2013.03.012
- [100] Smedes, F. & De Boer, J. (1997). Determination of chlorobiphenyls in sediments - analytical methods, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **16**, 503-517.
- [101] Carvalho, S.P., Lucas, E.F., Gonzalez, G. & Spinelli, L.S. (2013). Determining Hildebrand Solubility Parameter by Ultraviolet Spectroscopy and Microcalorimetry, *J. Braz. Chem. Soc.*, **24**, 1998-2007.
- [102] Wang, R., Liu, G., Zhang, J., Chou, C.L. & Liu, J. (2010). Abundances of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in 14 Chinese and

- American Coals and Their Relation to Coal Rank and Weathering, *Energy Fuels*, **24**, 6061-6066.
- [103] **Sönmez, Ö. & Giray, E.S.** (2011). An Investigation of the Effect of Pre-swelling on the Extraction Yield of Two Different Ranked Turkish Coals, *Energy Sources*, **33**, 1901-1911.
- [104] **Shin, Y.J. & Shen, Y.H.** (2007). Preparation of coal slurry with organic solvents (Technical Note), *Chemosphere*, **68**, 389-393.
- [105] **Buchanan, D.H.** (t.y.). Status of coal research: Solvent extraction, *Eastern Illinois University*, Charleston, Illinois.
- [106] **Guillén, M. D., Iglesias, M.J., Dominguez, A. & Blanco, C. G.** (1995). Fourier transform infrared study of coal tar pitches, *Fuel*, **74**, 1595-1598.
- [107] **Buchanan, D.H., Warfel, L.C., Mai, W. & Lucas, D.** (t.y.). Effect of weathering on solvent extraction of coals, *Eastern Illinois University*, Charleston, IL.
- [108] **Arditsoglou A., Terzi, E., Kalaitzoglou, M. & Samara, C.** (2003). A Comparative Study on the Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Fly Ash and Lignite Coal, *Environ. Sci.&Pollut. Res.*, **10**, 354-356.
- [109] **Zhou, H., Jin, B., Zhong, Z., Huang, Y., Xiao, R. & Li, D.** (2005). Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal gasification, *Journal of Environmental Sciences*, **17**, 141-145.
- [110] **European Committee for Standardization (CEN)** (2006). Biomass gasification – Tar and particles in product gases – Sampling and analysis, CEN/TS 15439.
- [111] **Neubert, M., Reil, S., Wolff, Karl, J.** (2017). Experimental comparison of solid phase adsorption (SPA), activated carbon test tubes and tar protocol (DIN CEN/TS 15439) for tar analysis of biomass derived syngas, *Biomass and Bioenergy*, **105**, 443-452. doi:10.1016/j.biombioe.2017.08.006.
- [112] **Li, C. & Suzuki, K.** (2009). Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – An overview, *Renewable and Sus. En. Reviews*, **13**, 594-604.
- [113] **Good, J. & Ventress, L., Simell, P.** (2005). Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases – Technical report, CEN BT/TF 143.



EKLER

EK A

PAH Kalibrasyon Karışımı (SUPELCO) - TraceCERT®, sertifikalı referans materyal, CRM47940 analiz sertifikası.

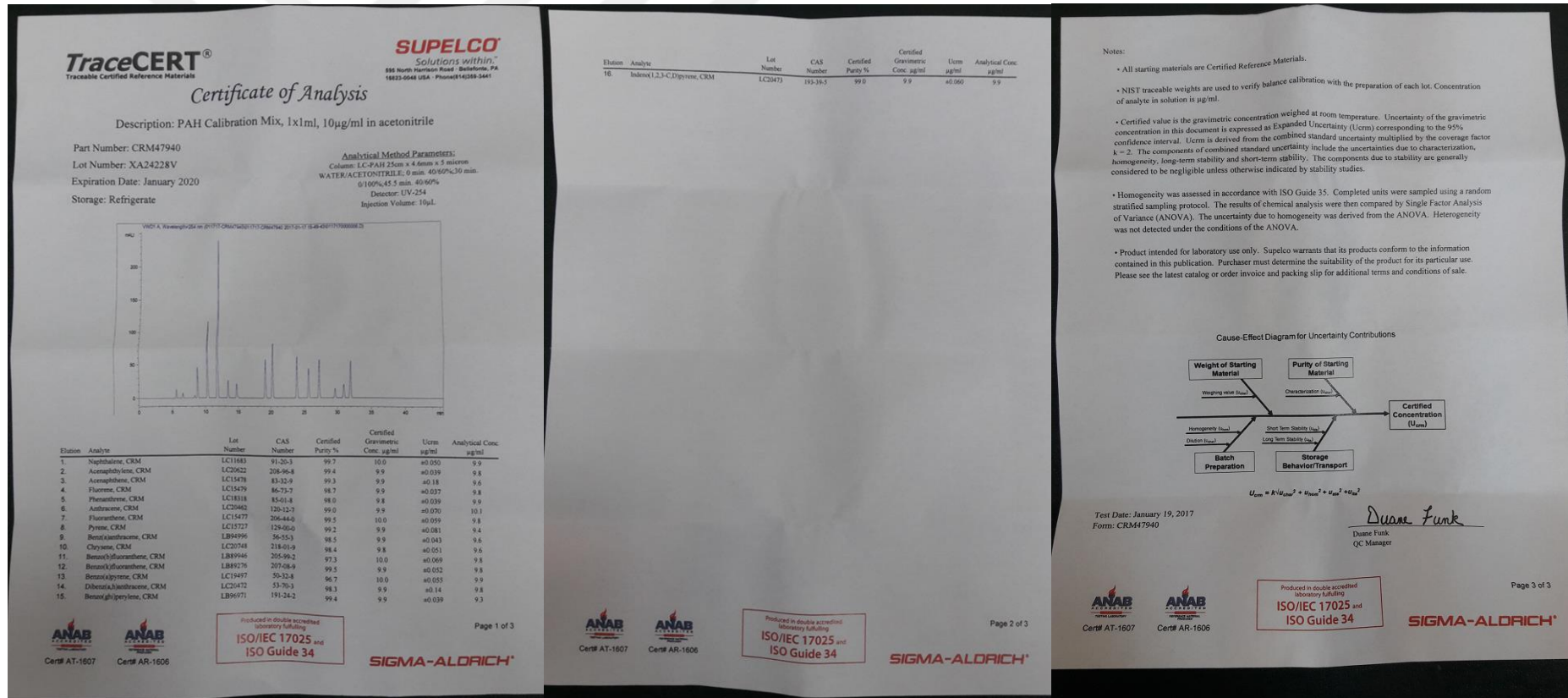
DB-EUPAH kolonunun PAH izomerlerini ayırma performansı ve PAH'lara ait kromatogram.

EK B

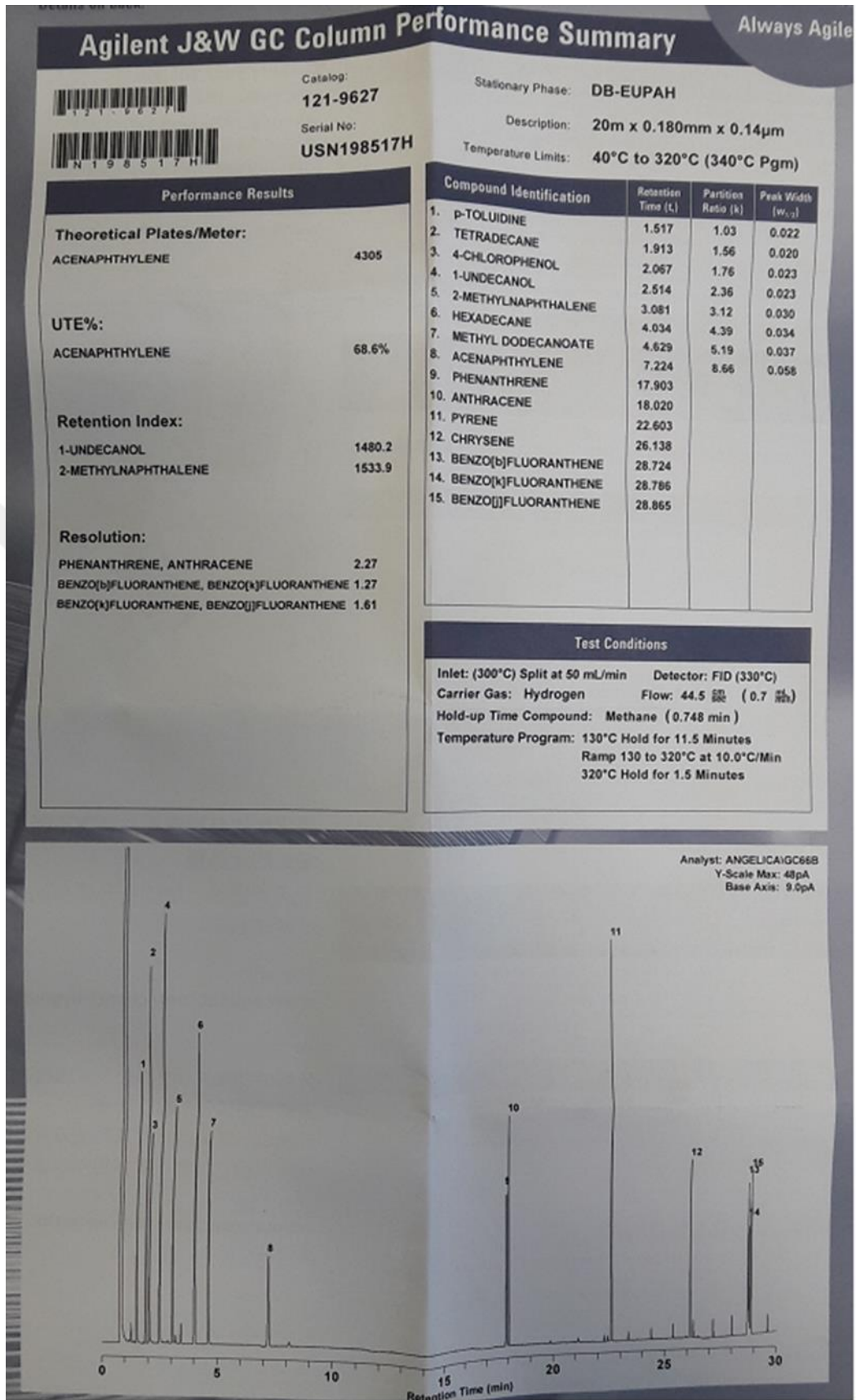
10-250 ppb ve 250-5000 ppb konsantrasyon aralıklarında kalibrasyon standartlarına ait kalibrasyon eğri grafikleri, lineer regresyonla elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları (r^2) çizelgesi.

Katran Protokolüne göre yapılan PAH analizlerinde elde edilen kromatogramların entegrasyon parametreleri, PAH sınıflarının normal, naftalen eşdeğeri ve toplam C eşdeğeri alan değerleri, naftalen ve toplam C alan dönüşümünde baz alınan PAH'lar, $C_{\text{fraksiyon}}$ değerleri ve scan modda yapılan entegrasyonların kromatogramları.

EKA



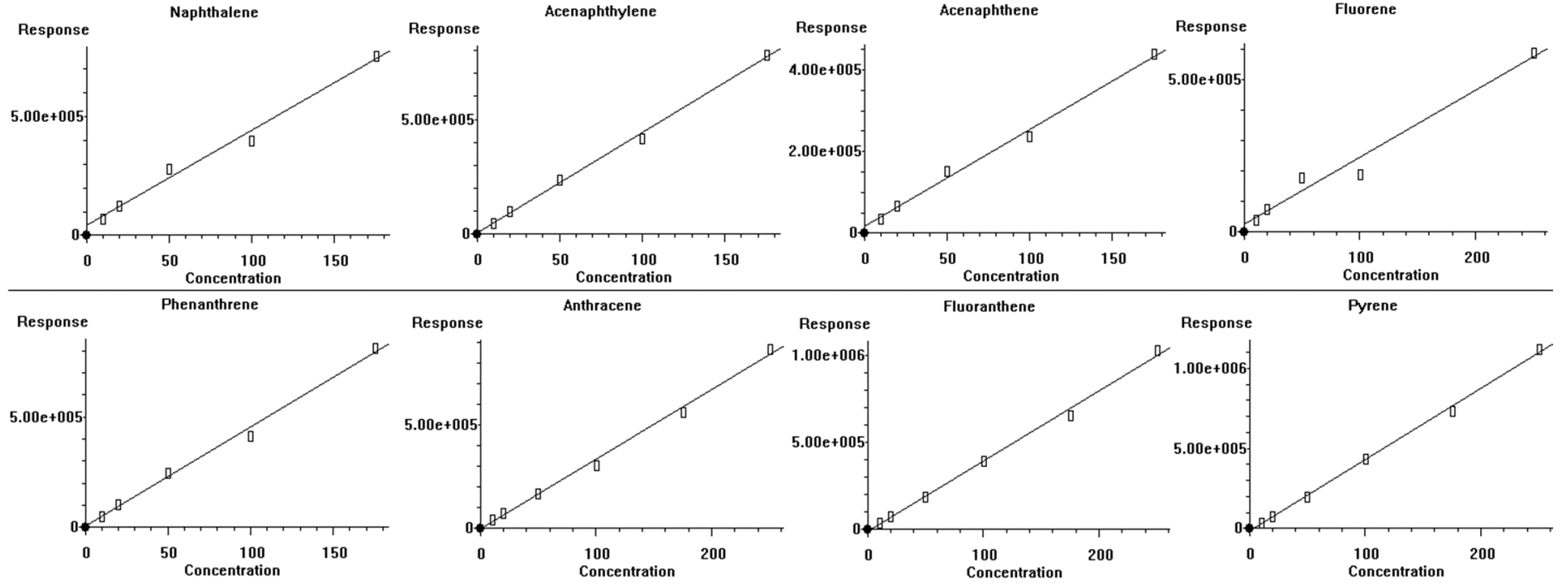
Şekil A.1: PAH Kalibrasyon Karışımı (SUPELCO) - TraceCERT®, sertifikalı referans materyal, CRM47940 analiz sertifikası.



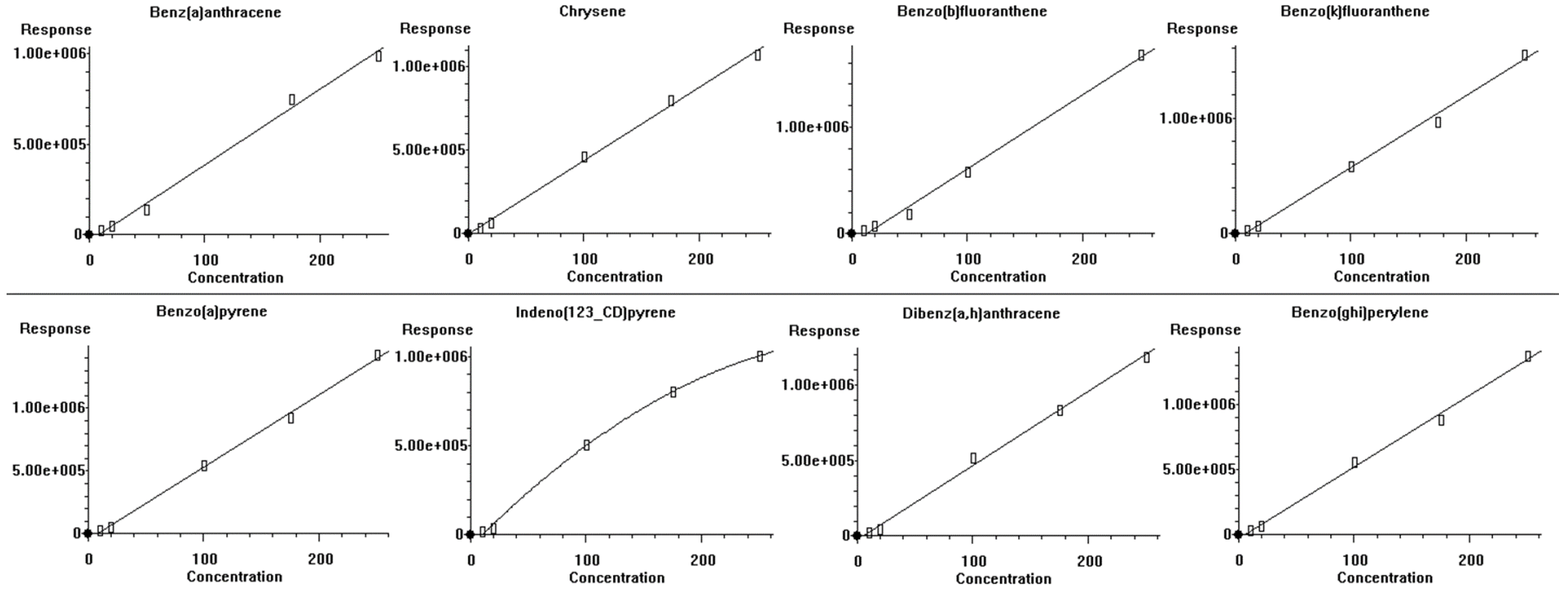
Şekil A.2: DB-EUPAH kolonunun PAH izomerlerini ayırma performansı ve PAH'lara ait kromatogram.

EK B

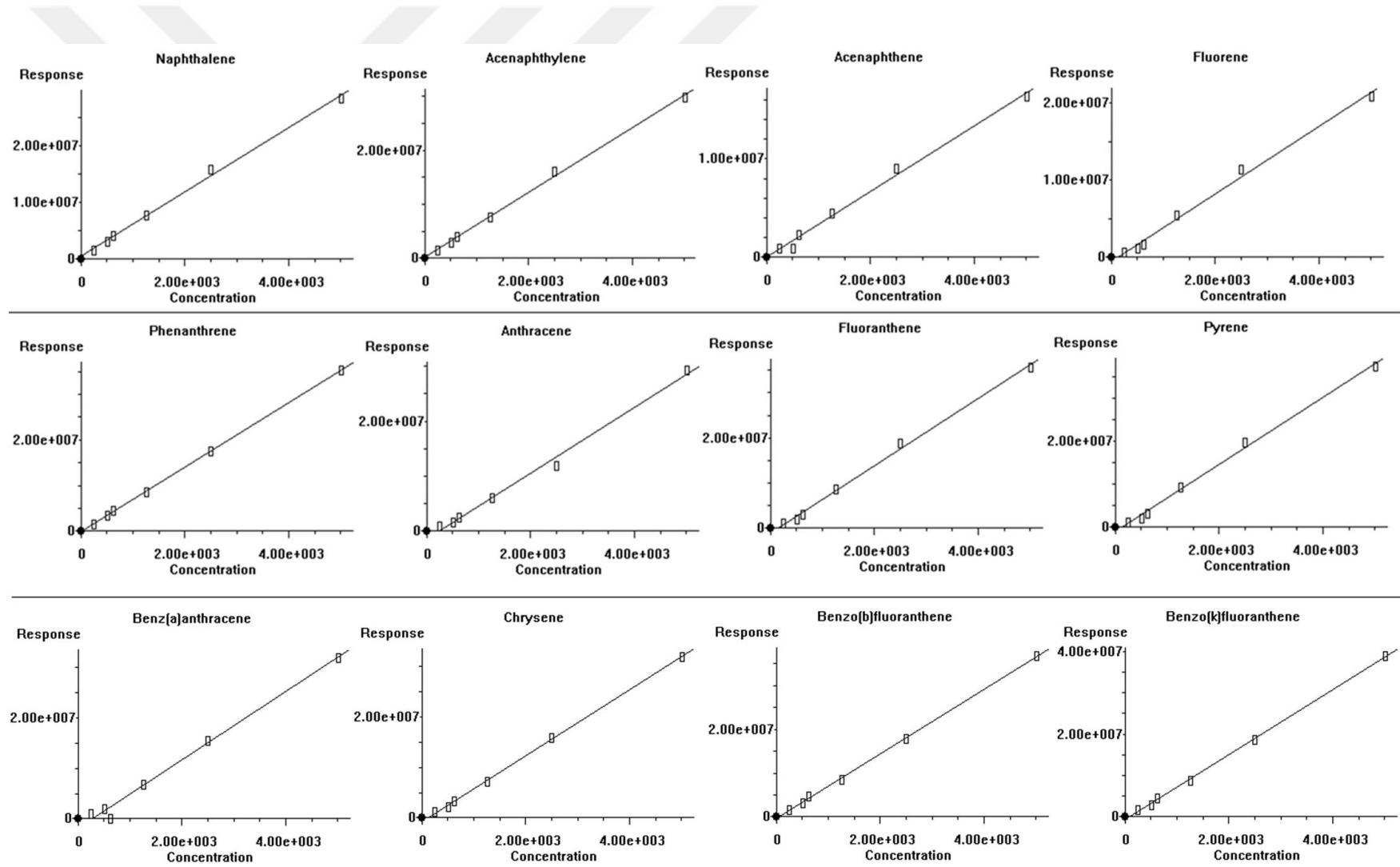
10 - 250 ppb ve 250 - 5000 ppb konsantrasyon aralıklarında kalibrasyon standartlarına ait kalibrasyon eğri grafikleri, lineer regresyonla elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları (r^2) çizelgesi.



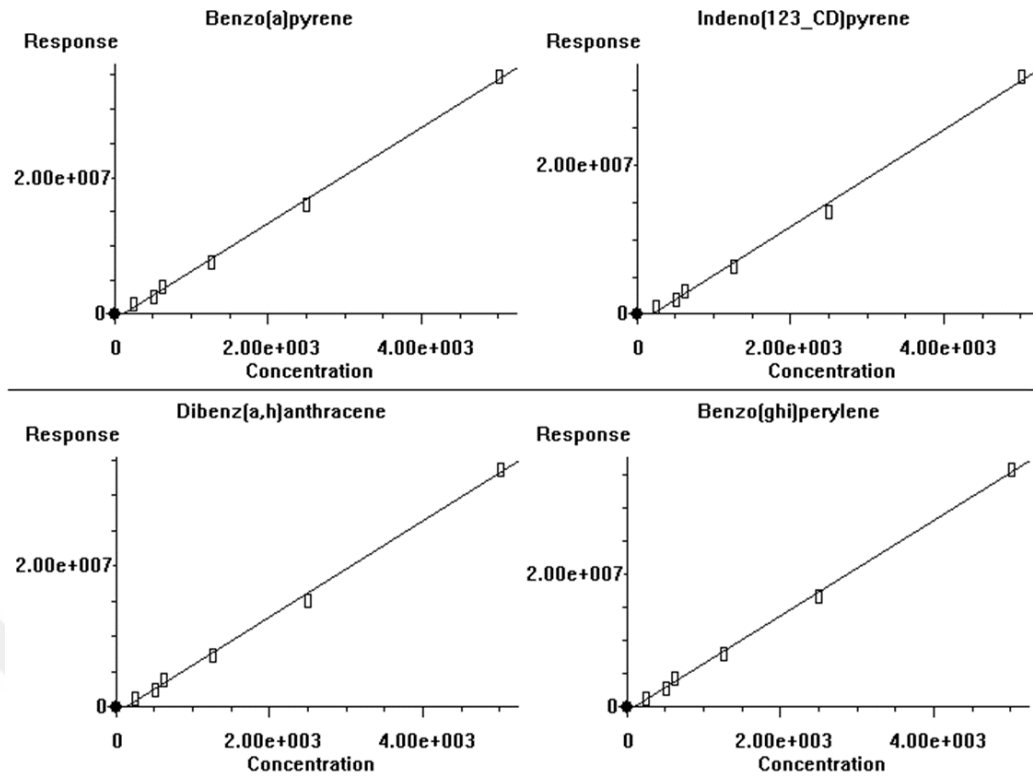
Şekil B.1: 10 – 250 ppb konsantrasyon aralığında 16 PAH bileşiğine ait kalibrasyon eğri grafikleri.



Şekil B.1 (devam): 10 – 250 ppb konsantrasyon aralığında 16 PAH bileşiğine ait kalibrasyon eğri grafikleri.



Şekil B.2: 250 - 5000 ppb konsantrasyon aralığında 16 PAH bileşiğine ait kalibrasyon eğri grafikleri.

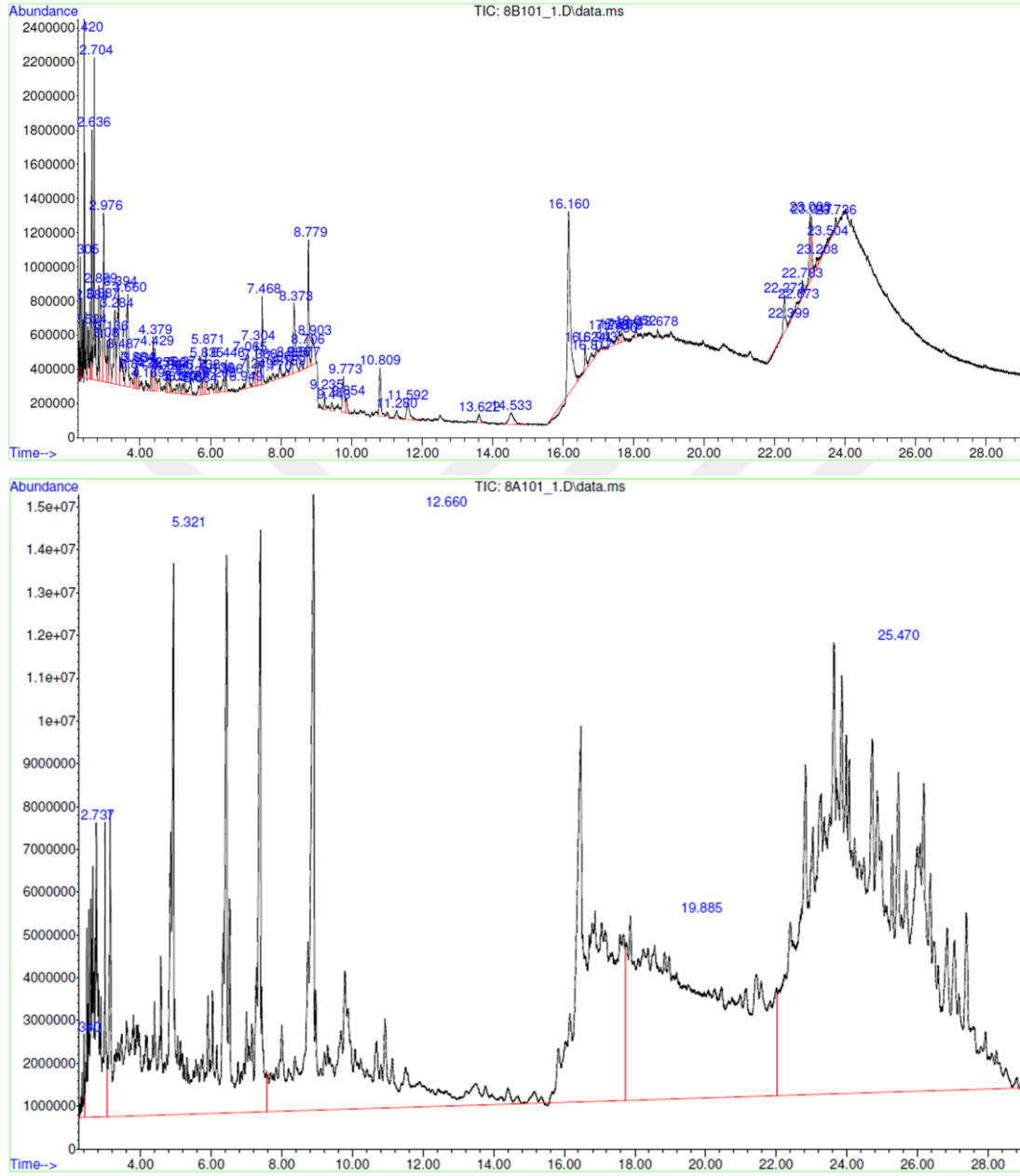


Şekil B.2 (devam): 250 - 5000 ppb konsantrasyon aralığında 16 PAH bileşiğine ait kalibrasyon eğri grafikleri.

Çizelge B.1: 10-250 ppb ve 250-5000 ppb konsantrasyon aralıklarında kalibrasyon standartlarının lineer regresyonla elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları.

PAH	Konsantrasyon: 10 – 250 ppb		Konsantrasyon: 250 – 5000 ppb	
	Denklem (R: respons, C: konsantrasyon - ppb)	r^2	Denklem (R: respons, C: konsantrasyon - ppb)	r^2
Naftalen	$R = 3968C + 42650$	0.988	$R = 5649C + 554300$	0.997
Asenaftilen	$R = 4343C + 6779$	0.997	$R = 5985C + 180300$	0.998
Asenaften	$R = 2379C + 15970$	0.994	$R = 3328C + 17780$	0.993
Floren	$R = 2188C + 25040$	0.973	$R = 4374C - 565900$	0.993
Fenantren	$R = 4491C + 4403$	0.994	$R = 7067C - 182500$	0.999
Antrasen	$R = 3367C - 3613$	0.995	$R = 5960C - 1412000$	0.993
Floranten	$R = 4057C - 13160$	0.996	$R = 7429C - 1058000$	0.997
Piren	$R = 4450C - 17160$	0.998	$R = 7774C - 1020000$	0.997
Benzo[a]antrasen	$R = 4203C - 35950$	0.994	$R = 6549C - 1000000$	0.999
Krisen	$R = 4399C - 3917$	0.997	$R = 6541C - 818300$	0.999
Benzo[b]floranten	$R = 6957C - 91550$	0.994	$R = 7382C - 389400$	0.999
Benzo[k]floranten	$R = 6208C - 54030$	0.996	$R = 7870C - 761900$	0.999
Benzo[a]piren	$R = 5787C - 50460$	0.998	$R = 7025C - 795600$	0.999
İndeno[1,2,3-cd]piren	$R = -9.109C^2 + 6549C - 67420$	0.999	$R = 6480C - 1297000$	0.996
Dibenz[a,h]antrasen	$R = 4916C - 26160$	0.996	$R = 6801C - 916600$	0.998
Benzo[g,h,i]perilen	$R = 5518C - 32570$	0.996	$R = 7201C - 690500$	0.999

Katran Protokolüne göre yapılan PAH analizlerinde elde edilen kromatogramların entegrasyon parametreleri, PAH sınıflarının normal, naftalen eşdeğeri ve toplam C eşdeğeri alan değerleri, naftalen ve toplam C alan dönüşümünde baz alınan PAH'lar, C_{fraksiyon} değerleri ve scan modda yapılan entegrasyonların kromatogramları.



Şekil B.3: Scan modda yapılan entegrasyonların kromatogramlarda gösterimi (üst:TM10:1B1, alt: TM10:1A1).

Çizelge B.2: Naftalen ve toplam C dönüşümünde baz alınan PAH'ların molekül ağırlıkları (MW, g/mol) ve C_{fraksiyon} değerleri.

Halka	TM10:1B1						TM10:1A1					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
PAH	Benzen	NaP	Phe	Pyr	BaP	DBA	Benzen	NaP	Flu	Pyr	BaP	DBA
MW	78.11	128.17	178.23	202.25	252.31	278.35	78.11	128.17	166.22	202.25	252.31	278.35
C _{fraksiyon}	0.923	0.937	0.943	0.950	0.952	0.949	0.923	0.937	0.939	0.950	0.952	0.949

Çizelge B.3: PAH sınıflarının normal, naftalen ve toplam C eşdeğeri alan değerleri.

Sınıf	TM10:1B1					TM10:1A1				
	RT Aralığı		Alan Değerleri			RT Aralığı		Alan Değerleri		
	Başlangıç	Bitiş	Normal	Naftalen	Toplam C	Başlangıç	Bitiş	Normal	Naftalen	Toplam C
Tek Halkalı	2.266	2.403	13689991	22463783.72	12629634.5	2.266	2.415	38369205	62959685.12	36421452.65
2 Halkalı	2.325	3.059	116826937	116826937	109471133.1	2.415	3.059	922139507	922139507	875328545.14
3 Halkalı	3.047	7.582	444634755	319748844.5	419462984.4	3.059	7.582	5135304997	3959692951	4874619314.92
4 Halkalı	7.582	17.773	145514697	92215667.32	138255150.4	7.582	17.731	7717372366	4890658176	7325612094.65
5 Halkalı	21693	22.366	1627954	826978.1784	1549817.9	17.731	22.003	6799821496	3454215533	6454639251.57
6 Halkalı	22.366	23.788	35761353	16466559.18	33945984.2	22.003	28.901	15732452155	7244115022	14933818963.15
LMW	2.325	7.582	561461692	436575781.5	528934117.5	2.415	7.582	6057444504	4881832458	5749947860.06
HMW	7.582	23.788	182904004	109509204.7	173750952.5	7.582	28.901	30249646017	15588988731	28714070309.37
Toplam	2.266	23.788	758055687	568548769.9	715314704.5	2.266	28.901	36345459726	20533780874	34500439622.07

Çizelge B.4: Kromatogramların entegrasyon parametreleri.

Parametre	Değer	
	TM10:1B1	TM10:1A1
Initial Area Reject	0	0
Initial Peak Width	0.080	0.080
Shoulder Detection	OFF	OFF
Initial Threshold	16.6	16.6
Area Sum ON	-	2.24, 2.41, 3.50, 7.58, 17.3, 22.03. dk'lar
Area Sum OFF	-	2.41, 3.50, 7.58, 17.3, 22.03, 28.9. dk'lar
Baseline Now	9, 17, 24. dk'lar	-



ÖZGEÇMİŞ

Yunus Emre ÜTNÜ

yunusemreutnu@hotmail.com

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi : 20.11.1988

Medeni Hal : Evli



Profil:

- GC-MS
- Temiz Kömür Teknolojileri
- ADR (TMGD) Sertifikası (Geçerlilik tarihi: Nisan 2022)

Eğitim Bilgileri:

- **Yüksek Lisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2017)
- **Lisans 2** : Boğaziçi Üniversitesi Kimya Öğretmenliği (2012 -)
- **Lisans 1** : İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği – (2010)