

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÜLOZ İÇEREN ATIK MALZEMELERİN PETROL KİRLİLİĞİ ARITIMINDA
KULLANILABİLİRLİĞİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

GÜLÇİN DEMİREL BAYIK

ŞUBAT 2017

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÜLOZ İÇEREN ATIK MALZEMELERİN PETROL KİRLİLİĞİ ARITIMINDA
KULLANILABİLİRLİĞİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

GÜLÇİN DEMİREL BAYIK

DANIŞMAN: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

ZONGULDAK

Şubat 2017

KABUL:

Gülçin DEMİREL BAYIK tarafından hazırlanan “Selüloz İçeren Atık Malzemelerin Petrol Kirliliği Arıtımında Kullanılabilirliği” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 10/02/2017

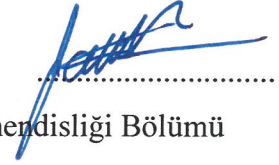
Danışman: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



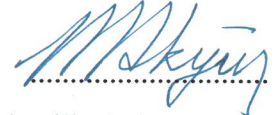
Üye: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



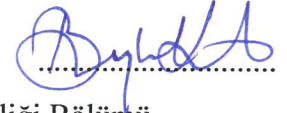
Üye: Prof. Dr. Mehmet AKYÜZ

Bülent Ecevit Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü



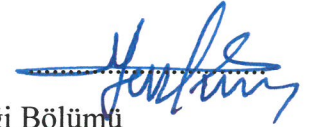
Üye: Doç. Dr. Beyhan PEKEY

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



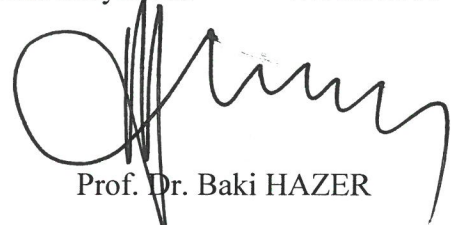
Üye: Doç. Dr. Handan UCUN ÖZEL

Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



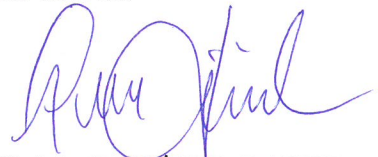
ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./02/2017



Prof. Dr. Baki HAZER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Gülçin DEMİREL BAYIK

ÖZET

Doktora Tezi

SELÜLOZ İÇEREN ATIK MALZEMELERİN PETROL KİRLİLİĞİ ARITIMINDA KULLANILABİLİRLİĞİ

Gülçin DEMİREL BAYIK

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

Şubat 2017, 125 sayfa

Dünyanın en büyük endüstri dallarından biri olan kağıt endüstrisi, ürettiği katı, sıvı ve gaz atıklarla önemli bir çevre kirliliği kaynağıdır. Üretim sürecinde ortaya çıkan sera gazları, atık sular ve muhtelif katı atıkların uygun biçimlerde yönetilmesi sürdürülebilirlik açısından önem arz etmektedir. Kağıt endüstrilerinden ortaya çıkan katı atıklar yongalama tesisinden çıkan kabuk ve talaş, atıksu artıma tesisinden belt filtre atıkları, eski kağıt işleme tesisinden çıkan rejektler ve kül cüruf gibi muhtelif atıklardır.

Bu çalışmanın amacı, kağıt endüstrisinden ortaya çıkan atık türlerinden biri olan eski kağıt işleme tesisi rejektlerinin, mekanik ve kimyasal yollarla iyileştirilerek petrol sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi ve petrol sorplayıcı malzeme olarak kullanım olanaklarının araştırılmasıdır. Bu amaçla Zonguldak İli Çaycuma ilçesinde bulunan OYKA Kağıt Ambalaj Tesisindeki katı atıkların değerlendirilmesi uygun görülmüştür.

ÖZET (devam ediyor)

Çalışmanın ilk basamağında atık malzemenin petrol sorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla mekanik işlemler uygulanmıştır. Bu işlemler atık malzemenin yüzey alanının ve buna bağlı olarak petrol sorpsiyon kapasitesinin artırılmasını sağlamıştır. Mekanik işlemler uygun kabartma koşullarının belirlenmesi amacıyla optimum nem içeriği ve kabartma süresinin belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır. Çalışmanın ikinci basamağında, doğal yapısından dolayı su ve petrolü aynı anda sorplama özelliği bulunan atık malzemenin, su sorplama miktarının azaltılması amacıyla organosilan çözeltileri ile kimyasal yüzey kaplama işlemleri uygulanmıştır. Çalışmanın üçüncü basamağında, kullanılmış sorbentlerin bertaraf yöntemlerinin değerlendirilmesi ve bünyesinde bulunan petrol miktarından faydalanılabilmesi amacıyla ek yakıt olarak kullanma ve pirolize uğratarak farklı ürünlere dönüştürülmesi seçenekleri değerlendirilmiştir. Ek yakıt olarak kullanım seçeneğinin değerlendirilmesinde kalori bombası ile elde edilen kalori değerleri esas alınmıştır. Piroliz sürecinin değerlendirilmesinde ise en yüksek sıvı veriminin elde edildiği sıcaklık belirlenerek bu sıcaklıkta ortaya çıkan katı ve sıvı ürünlerin analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın dördüncü ve son basamağında ise mekanik işlem görmüş ve yüzey kaplaması yapılmış malzemenin birim üretim maliyetleri belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda kağıt endüstrisinden oluşacak lifli atık malzemenin sorbent olarak kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir. Farklı petrol türevleri için 9-13 g/g arasında petrol sorpsiyon kapasitesine sahip olan atık malzemenin su sorpsiyon kapasitesi ve su içerisinde batma eğilimi yüzey işlemleri sonucunda azaltılabilmektedir. Ayrıca malzemenin yeniden kullanım ve petrol geri kazanım seçenekleri de değerlendirilmiştir. Malzemenin yeniden kullanılamamaktadır, ancak bünyesinde bulunan petrol uygun yöntemlerle %70 oranında geri kazanılabilmektedir.

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünler içerisinde bulunan temel kimyasal gruplar: hidroksaldehitler, hidroksi-ketonlar, şeker ve susuz şekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşiklerdir. Piroliz sonucu elde edilen ürünler uygun saflaştırma ve modifikasyon işlemlerinin ardından ısı ve elektrik üretimi, sentetik gaz üretimi ve pek çok kimyasal üretimi gibi alanlarda kullanılabilmektedir.

ÖZET (devam ediyor)

Sorbent herhangi bir petrol türevi üzerine uygulandıktan sonra farklı petrol türevleri için 30-40 Mj/kg arasında değişen oldukça yüksek ısıl değere sahip bir atık malzeme ortaya çıkmaktadır. Bu malzeme atıktan türetilmiş yakıt üretme tesislerinde kullanılabilir niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Petrol, Sorbent, Piroliz, Biyokütle

Bilim Kodu: 615.02.01

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

USE of CELLULOSIC WASTE MATERIALS in OIL SORBENT PRODUCTION

Gülçin DEMİREL BAYIK

**Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

February 2017, 125 pages

Paper industry is one of the world's largest industries and a major source of environmental pollution with solid, liquid and gaseous wastes produced. The management of greenhouse gases, wastewater and various solid wastes in the production process is quite important in terms of sustainability. There are various solid wastes from paper industries such as crust and sawdust from chipmunization plant, belt filter from wastewater treatment plant, rejects from old paper processing plant and ash slag.

The aim of the study is to investigate the usage of old paper processing plant rejects as oil sorbent after mechanical and chemical processes. For this purpose, solid wastes at OYKA Paper Packing Facility located in Çaycuma/Zonguldak was used.

First step of the study focuses on the mechanical processes to increase oil sorption capacity of the waste material. These processes increased the surface area of the waste material and thus the oil sorption capacity. A two-step mechanical process was applied to determine the optimum moisture content and fluffing period for maximum oil sorption.

ABSTRACT (continued)

Rejects have both oil and petroleum sorption ability due to its natural structure. For this reason, water sorption capacity of the material was decreased by organosilane coupling at the second step of the study. Alternative disposal options of the used sorbents and alternative utilization options of the oil in the sorbent structure were examined at the third step. Combustion at industrial boilers and conversion to valuable products by means of pyrolytic processes were investigated. The calorific value of the used sorbent was determined by a bomb calorimeter. Temperature of the pyrolytic conversion process was optimised to obtain the highest liquid yield. Solid and liquid products were analysed at that temperature. In the fourth and final step of the study, production cost was determined for the mechanically processed and surface coated material.

As a result, it was concluded that fibrous waste material from paper industry is suitable for sorbent production. Oil sorption capacity of the sorbent changes between 9-13 g / g for different petroleum derivatives. Surface coating decreases water sorption capacity and sinking tendency in water. Sorbent material cannot be reused, but the 70% percent of the oil in the sorbent structure can be recovered by suitable methods.

The basic chemical groups present in pyrolytic liquid are: hydroxyaldehydes, hydroxyketones, sugars and anhydrous sugars, carboxylic acids and phenolic compounds. Pyrolysis products can be used in heat and electricity production, synthetic gas production and various chemical production processes after appropriate purification and modification processes. When the sorbent is applied on any petroleum derivative, calorific value increases significantly. 30 to 40 MJ / kg heating values were measured after use on different petroleum products. Therefore, this waste material can be used in refused-derived fuel industry.

Keywords: Petroleum, Sorbent, Pyrolysis, Biomass

Science Code: 615.02.01.

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan, beraber çalışmaktan büyük keyif aldığım ve memnuniyet duyduğum, manevi desteği ve ilgisi ile karşılaştığım tüm zorlukları kolaylıkla aşmamı sağlayan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTIN'a,

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleri ile yolumu aydınlatan tez izleme komite üyeleri Sayın Doç. Dr. Süreyya ALTIN'a ve Prof. Dr. Mehmet AKYÜZ'e,

Piroliz çalışmalarım sırasında sağladığı büyük katkıdan dolayı Sayın Prof. Dr. İhsan TOROĞLU'na, analizlerimdeki desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL'e, Sayın Doç. Dr. Halil Barış ÖZEL'e,

Zonguldak'ta geçirdiğim süre içerisinde varlıkları ile bana destek olan, yanlarında olmaktan ve yanlarımda olmalarından büyük mutluluk duyduğum arkadaşlarıma,

Hayatımın her aşamasında sevgi ve destekleri ile güç bulduğum başta annem olmak üzere tüm aileme,

Bu zorlu sürecin her aşamasını benimle paylaşan ve beni destekleyen çok sevgili eşim ve arkadaşım Çağlar BAYIK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 PETROL VE ÖZELLİKLERİ.....	3
BÖLÜM 3 PETROL KAZALARI	7
3.1. PETROL KAZALARININ ÇEVRE ÜZERİNDE ETKİLERİ VE TEMİZLEME YÖNTEMLERİ	8
BÖLÜM 4 KAĞIDIN YAPISI.....	15
BÖLÜM 5 SELÜLÖZ YÜZEY MODİFİKASYONLARI.....	17
5.1 FİZİKSEL MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ.....	18
5.1.1 Isı İle Muamele	18
5.1.2 Korona Deşarjı.....	18
5.1.3 UV ile muamele	19
5.2 KİMYASAL MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ	19

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2.1 Alkali ile muamele.....	19
5.2.2 Esterifikasyon	19
5.2.3 Silan ile yüzey kaplama	20
BÖLÜM 6 BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM PROSESLERİ.....	25
6.1 BİYOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	26
6.2 TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....	26
BÖLÜM 7 MATERYAL METOD	33
7.1 DENEYLERDE KULLANILAN ATIK MALZEMENİN SEÇİMİ.....	34
7.2 ATIK KARAKTERİZASYONU	35
7.3 ATIK MALZEME ÖN İŞLEMLER.....	36
7.4 MEKANİK İYİLEŞTİRME ÇALIŞMALARI.....	37
7.5 YÜZEY KAPLAMA İŞLEMLERİ	39
7.6 PETROL SORPSİYONU DENEYLERİ	41
7.7 SORBENT BERTARAF YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	46
BÖLÜM 8 BULGULAR VE TARTIŞMA	53
8.1 DENEYLERDE KULLANILAN ATIK MALZEME SEÇİMİ.....	53
8.2 İYİLEŞTİRME İŞLEMLERİ SONRASINDA MALZEME KARAKTERİZASYONU ..	55
8.3 PETROL SORPSİYONU DENEY SONUÇLARI	69
8.3.1 Mekanik iyileştirmeye etki eden faktörler	69
8.3.2 Hareketli ve durağan koşullarda petrol sorpsiyonu	76
8.4 KULLANILMIŞ SORBENTLERİN BERTARAF SEÇENEKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	82
8.4.1 Piroliz çalışmaları	82

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
8.4.2 Kullanılmış Sorbentlerin Yakılması	102
8.5 MALİYET HESABI.....	104
BÖLÜM 10 SONUÇLAR	109
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 Dünya üzerinde denizlerde oluşan a. petrol kazaları kaynakları b. dökülen petrol türleri dağılımı	7
Şekil 3.2 Petrol temizleme teknolojilerinin karşılaştırılması.	11
Şekil 4.1 Şematik lignoselülozik lif yapısı.	15
Şekil 4.2 Selülozun yapısı	16
Şekil 5.1 Karboksilli asitler ve alkoller arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu.	20
Şekil 5.2 Silan hidroliz ve yoğunlaşma basamakları.....	23
Şekil 6.1 Biyokütle dönüşüm süreçleri.	25
Şekil 6.2 Piroliz reaksiyonları temsili gösterim.	28
Şekil 6.3 Piroliz sıvısının içerisinde bulunan temel bileşik gruplarının yapısı.	30
Şekil 8.1 a Mekanik işlem görmemiş malzeme 500x büyütme b. Mekanik işlem görmemiş malzeme 1000x büyütme c. Mekanik işlem görmüş malzeme 500x büyütmed. Mekanik işlem görmüş malzeme 1000 x büyütme SEM görüntüsü.....	56
Şekil 8.2 Atık malzeme FTIR analizi sonucu	57
Şekil 8.3 APS ve MPS hidroliz çözeltileri FTIR spektrumu.....	59
Şekil 8.4 APS ile kaplanmış malzemeye ait FTIR spektrumu	61
Şekil 8.5 MPS ile kaplanmış malzemeye ait FTIR spektrumu	62
Şekil 8.6 Farklı pH larda hazırlanan silan çözeltisi ile kaplanmış sorbentler	63
Şekil 8.7 Soxhlet ile ekstrakte edilmiş sorbent malzeme	64
Şekil 8.8 Mekanik işlem görmüş malzeme ile APS ve MPS ile kaplanmış malzemelerin SEM-EDX görüntüleri	65
Şekil 8.9 Mekanik işlem görmüş ve yüzey kaplaması yapılmış sorbentler için temas açısı ölçümleri	66
Şekil 8.10 Temas açısı ölçümlerine ait görüntüleri	67
Şekil 8.11 Yüzey kaplama yapılmış ve yapılmamış sorbentin su üzerinde batma eğilimi	68
Şekil 8.12 Malzeme nem içeriği ve kabartma süresinin petrol sorpsiyonu üzerindeki etkisi ..	70
Şekil 8.13 Farklı sorbent dozajlarının petrol sorplama kapasitesine olan etkisi	71
Şekil 8.14 Farklı petrol türevleri için zamana bağlı sorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	72
Şekil 8.15 a, b ve c sırasıyla dizel, 10W30 ve 0W30 için yalancı 1. Derece ve yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafikleri	73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 8.16 Süzme süresine bağlı olarak petrol sorpsiyonunun değişimi	74
Şekil 8.17 Tekrar kullanım sonrasında petrol sorpsiyon kapasitesinin değişimi	76
Şekil 8.18 Dizel 0W30 ve 10W30 için maksimum sorpsiyon kapasitesi.....	77
Şekil 8.19 Mekanik iyileştirilmiş malzeme ve yüzey kaplama yapılmış malzeme için su-petrol tabakası üzerinden petrol ve su tutma yüzdeleri (Durağan koşullar) (%)	80
Şekil 8.20 Mekanik iyileştirilmiş malzeme ve yüzey kaplama yapılmış malzeme için su-petrol tabakası üzerinden petrol ve su tutma yüzdeleri (Hareketli koşullar) (%)	81
Şekil 8.21 Su-petrol tabakası üzerine sorbent madde uygulaması	82
Şekil 8.22 Elde edilen katı ve sıvı ürünlere ait görüntüler a) Sorbentin direk pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün, b) Petrol türevi içeren sorbentin pirolizi sonucu oluşan 2 fazlı sıvı ürün c) Katı ürün.....	83
Şekil 8.23 Farklı piroliz sıcaklıkları için ürün dağılım yüzdeleri	84
Şekil 8.24 Yapısında petrol bulunduran sorbent malzemenin piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlere ait FTIR spektrumu.....	89
Şekil 8.25 Petrol türevi ile kirlenmiş sorbentin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünler üst faz FTIR spektrumları.....	96
Şekil 8.26 Dizel, 0W30 ve 10W 30 petrol türevlerinin FTIR spektrumları.....	97
Şekil 8.27 Katı örneklere ait FTIR spektrumları.....	101
Şekil 8.28 Üretim Giderleri.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Petrol Rafinerisi Damıtma Ürünleri	3
Çizelge 3.1 Petrol temizleme yöntemleri	9
Çizelge 4.1 Selülozik liflerde bulunan bağlar	16
Çizelge 5.1 Fiziksel ve Kimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri	17
Çizelge 5.2 Bazı endüstriyel alkoksi silanlar.	21
Çizelge 6.1 Farklı piroliz türleri için işletme parametreleri	28
Çizelge 6.2 Biyo sıvı içerisinde bulunan bileşik sınıfları.....	30
Çizelge 6.3 Lignoselülozik biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen kimyasal ürünler	31
Çizelge 7.1 ASTM F726-12 yöntemine göre kullanılabilir farklı petrol türevleri ve özellikleri	41
Çizelge 7.2 Deneilerde kullanılan petrol türevlerinin özellikleri	41
Çizelge 7.3 ASTM metodu ile ilgili eksiklikler ve çözüm önerileri.....	42
Çizelge 7.4 Farklı çalışmalarda kullanılan temas süresi ve süzme süresi değerleri	43
Çizelge 7.5 GC-MS analiz programı	47
Çizelge 8.1 Kağıt fabrikasından alınan farklı atık malzemelerin petrol sorplama miktarları	54
Çizelge 8.2 Ağaç ve bitki kökenli selüloz yapısında bulunan fonksiyonel gruplar.....	58
Çizelge 8.3 300 sn rondolanan malzemelerin farklı nem içeriğindeki sorpsiyon kapasiteleri.....	69
Çizelge 8.4 Petrol sorpsiyonunun zamana bağlı değişimi	71
Çizelge 8.5 Yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece reaksiyon hız sabitleri.....	72
Çizelge 8.6 24 saat sonundaki sorplanan petrol yüzdeleri	75
Çizelge 8.7 Farklı petrol türevleri için durağan ve hareketli koşullarda maksimum. sorpsiyon kapasitesi	77
Çizelge 8.8 Su-Petrol tabakası üzerinden su ve petrol tutma yüzdeleri.....	79
Çizelge 8.9 Farklı piroliz sıcaklıkları için katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzdesi	84
Çizelge 8.10 Farklı çalışmalarda elde edilen piroliz ürünlerinin analiz sonuçları	86
Çizelge 8.11 Piroliz sıvı ürünler analiz sonuçları.....	87
Çizelge 8.12 Piroliz sıvılarında bulunan fonksiyonel gruplar	87
Çizelge 8.13 Piroliz sıvı ürü içerisinde GC-MS ile belirlenen bileşikler (Ham numune ve Alt Fazlar).....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 8.14 Piroлиз sıvıları ve diğer yakıtların fiziksel özellikleri	94
Çizelge 8.15 Piroлиз sıvı ürü içerisinde GC-MS ile belirlenen bileşikler (Üst faz).....	98
Çizelge 8.16 Piroлиз katısına ait analiz sonuçları.....	99
Çizelge 8.17 Enerji Kaynaklarının Alt Isıl Değerleri	102
Çizelge 8.18 Petrol bulaşmış sorbentin elementel ve ısıl analiz sonuçları	103
Çizelge 8.19 Bazı biyokütlelere ait üst ısıl değerler	103
Çizelge 8.20 Kullanılan kimyasalların birim maliyetleri.....	104
Çizelge 8.21 Kullanılan cihazların güç değerleri ve birim elektrik tüketim maliyetleri.....	104
Çizelge 8.22 1 kg atık malzemenin mekanik olarak iyileştirilebilmesi için maliyetler.....	105
Çizelge 8.23 1 lt petrolün mekanik işlem yapılmış malzeme ile sorplanması için hesaplanan maliyetler	105
Çizelge 8.24 1 kg atık malzeme yüzey kaplama işlemleri için maliyetler.....	106
Çizelge 8.25 1 lt petrolün yüzey kaplama yapılmış malzeme ile sorplanması için hesaplanan maliyetler	106
Çizelge 8.26 Farklı ticari ürünlere ait petrol temizleme maliyetleri.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

k_1	: 1. Derece reaksiyon hız sabiti
k_2	: 2. Derece reaksiyon hız sabiti
Q_e	: Denge anında sorplanan madde miktarı (gr/gr)
Q_t	: Herhangi bir anda sorplanan madde miktarı (gr/gr)
T	: Zaman
$^{\circ}C$: Sıcaklık
cm^{-1}	: Dalga sayısı
R	: Organik gruplar
X	: Organofonksiyonel grup
S_s	: Sorbentin petrol sorpladıktan sonraki ağırlığı
S_0	: Sorbentin kuru ağırlığı

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Test standartları
USEPA	: Amerika Çevre Ajansı
FTIR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
POAS	: OMV Petrol Ofisi A.Ş.
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM-EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını ile Taramalı Elektron Mikroskopisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller yüzey analizi
GC-MS	: Gaz kromatografisi Kütle Spektrometrisi
TG-DTA	: Termo Gravimetrik - Diferansiyel Termal Analiz
APS	: (3-Aminopropyl) triethoxysilane
MPS	: 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Gelişen endüstri ve enerji ihtiyacının artması ile beraber petrol kirliliği dünyayı tehdit eden başlıca çevresel sorunlardan biri haline gelmiştir. Taşıma, depolama ve üretim sırasında oluşan sızıntı ve dökülmeler; toprak, yer altı ve yüzey suları için önemli bir kirlilik kaynağı oluşturmaktadır (Das ve Chandran 2011). Petrol kirliliğine en sık maruz kalan alanlar ise yüzeysel sulardır. Bu sularda kirliliğin artırılması için en sık kullanılan yöntemler dispersif malzemeler ve jelleştirme ajanlarının kullanıldığı kimyasal yöntemler, yakma işlemi, petrolün biyo bozunumunu destekleyen biyolojik yöntemler ve sıyırma, bariyerlerle tutma, sorbent kullanma gibi mekanik yöntemler olarak 4 grupta incelenebilir (Kujawinski vd. 2011, Sakthivel vd. 2013, USEPA 1993).

Kullanılan yöntemler arasında en çok tercih edilen yöntemlerden birisi sorbent kullanımıdır. Sorbent malzemeler; inorganik mineral ürünler, organik sentetik ürünler ve organik doğal ürünler olmak üzere 3 grupta incelenebilir. Biyo-bozunur olması ve güvenli bir şekilde depo edilebilmesi nedeni ile organik doğal ürünler sıklıkla tercih edilmektedir. Sorbent olarak kullanılabilen doğal malzemeler arasında sisal lifi, kenaf, pamuk, saman gibi lifli bitkiler yer almaktadır (Biswas vd. 2005, Lim ve Huang 2007, Teas vd. 2001).

Bu çalışmada petrol dökülmelerinde sorbent olarak kullanılacak hidrofobik malzeme üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla Zonguldak ili Çaycuma ilçesinde bulunan OYKA Kağıt Ambalaj Tesisi atıkları değerlendirilmiştir. Fabrika içerisinde pek çok noktadan farklı atık türleri ortaya çıkmaktadır. Atıkların bir kısmı hammadde olarak kullanılabilen veya enerji eldesi için yakılarak proste yeniden kullanılmaktadır. Ancak eski kağıt işleme tesisi rejektleri gibi atıklar, içerisinde bulunan yabancı maddeler ve yüksek nem içeriği sebebi ile fabrika içerisinde hiçbir şekilde kullanılamamaktadır. Ayrıca yüksek nem içeriği sebebiyle belediye bünyesinde bulunan katı atık bertaraf tesisine gönderilmesi mümkün olmayan atıklardır.

Kağıt rejepleri, atık kağıttan kağıt üretim sürecinde ortaya çıkan ve hamurlaştırılmayan atıklardan oluşmaktadır. Bu atık türünün değerlendirilmesi, kağıt endüstrisi açısından önemli ve olumlu sonuçlara yol açarak atık azaltımına ve sürdürülebilir çevre anlayışına katkıda bulunacaktır. Bu amaçla, gerçekleştirilen çalışma kağıt endüstrisinde oluşan bu atık türünün, günümüzün önemli problemlerinden biri olan petrol kirliliği ile mücadelede, temizleme malzemesi olarak kullanımının araştırılması üzerine odaklanmıştır.

Bu çalışma Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından “*Selülöz İçeren Atık Malzemelerin Petrol Kirliliği Arıtımında Kullanılabilirliği*” adlı ve 2014-77047330-02 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

PETROL VE ÖZELLİKLERİ

Petrol, kimyasal bileşimi ve içinde bulunduğu basınç ve sıcaklık koşullarına bağlı olarak sıvı, katı veya gaz halinde bulunabilen bir hidrokarbon karışımıdır. Yeryüzüne çıkarıldığında atmosferik basınç ve sıcaklık altında karbon atomlarının sayılarına ve dizilişine göre katı, sıvı veya gaz halde bulunabilmektedir. Sıvı halde bulunan hidrokarbonlar 5-22 arası karbon içermekte ve ham petrol olarak isimlendirilmektedir. Katı halde bulunanlar 23'ten fazla karbon içermekte ve bileşimine göre asfalt, parafin veya bitüm olarak isimlendirilmektedir. Gaz halde bulunanlar ise 4 veya daha az karbon içermekte ve doğalgaz olarak isimlendirilmektedir (Acar vd. 2007).

Petrol rafinerilerde işlenerek ısınma, ulaşım veya kimya endüstrisine kullanılmak üzere farklı ürünler elde edilmektedir. Çizelge 2.1'de temel bir rafineride üretilen damıtma ürünleri verilmektedir.

Çizelge 2.1 Petrol Rafinerisi Damıtma Ürünleri (Fingas 2010).

Ürün	Damıtma sıcaklığı (°C)	Yaklaşık Karbon Sayısı
Benzin	30-200	5-12
Nafta	100-200	8-12
Jet yakıtı-karosen	150-250	11-13
Dizel	160-400	13-17
Gaz yağı	220-350	
Ağır yakıtlar	315-540	20-45
Atmosferik kalıntılar	>450	30+
Vakum kalıntıları	>600	60+

Ham petrol ünitesinde üretilen ilk ürün naftadır. Çözücü ve sıvı temizleyici olarak kullanılır. Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) doğal gazı oluşturan hidrokarbonların normal sıcaklık ve basınç altında sıvılaştırılması ile elde edilmekte olup, evlerde ve sanayide kullanılmaktadır. Benzin ham petrolden kaynama noktaları 30-200°C olan hidrokarbonların ayrılmasıyla elde edilir. Motor yakıtı olarak kullanılmaktadır. Benzin ile gazyağı arasında bir hidrokarbon sıvısı

olan solventler boya sanayii, kuru temizleme, ormancılık ve çözücü madde olarak kullanılmaktadır. Ham petrolün damıtılmasından elde edilen gazyağı kaynama noktası 160-250°C olan hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Isıtma aydınlatma ve uçaklarda motor yakıtı olarak kullanılmaktadır. 200-360°C arasında kaynama noktası olan hidrokarbonlardan ham petrolden ayrılmasıyla motorin elde edilir ve dizel motorlarda yakıt olarak kullanılmaktadır. Ham petrolün %4-5 lik bir kısmı makine ve gres yağlarından oluşmaktadır. Katı ve sıvı şekillerde üretilmekte ve endüstrilerde önemli kullanım alanları bulunmaktadır (Köksoy 1985).

Petrolün önemli fiziksel özellikleri yoğunluk, hacim, viskozite, kırılma indisi, flüoresans özelliği, renk, koku, kalorifik değer ve parlama noktasıdır. Bu özellikler içerisinde yoğunluk petrolün sınıflandırılması için en çok kullanılan özelliktir. Petrolün yoğunluk değeri kimyasal bileşimine göre farklılık göstermekte olup 0,65-1,02 gr/cm³ arasında değişmektedir. Petrolün yoğunluğu °API (American Petroleum Institute) olarak isimlendirilen gravite birimi ile açıklanır. °API yoğunluk ile ters orantılıdır. Kırılma indisi 1,39-1,49 değerleri arasında; kalorifik değeri ise 10000-12000 kal/gr arasındadır. Ultraviyole ışık altında sarı yeşil mavi renklerde flüoresans özelliği gösterir. Yansıyan ışıkta yeşilimsi, içinden geçen veya kırılan ışıkta ise açık sarı, kırmızı ve bazen siyah renktedir (Acar vd. 2007).

Ham petrolün yapısında temel olarak hidrokarbonlar ve değişik miktarlarda kükürt, azot, oksijen, bazı mineral tuzlar ve nikel, vanadyum, krom gibi iz elementler bulunmaktadır. Bileşimi ve kimyasal özellikleri çıkarıldığı bölgenin jeolojik özelliklerine bağlıdır. Petrol bileşiminde bulunan hidrokarbonlar, parafin serisi (C_nH_{2n+2}), olefin serisi (C_nH_{2n}) asetilen serisi (C_nH_{2n-2}) ve aromatlardır (C_nH_{2n-6}) (Acar vd. 2007, Fingas 2002, Kuleli 1981).

Parafinlerin genel formülleri C_nH_{2n+2} dir. 5 karbondan daha az karbon içeren parafinler C₁₋₄ olarak isimlendirilir ve normal sıcaklık ve basınç altında gaz haldedir. 5-17 karbonluya kadar olan moleküller sıvı halde olup benzin, gazyağı ve mazot gibi ürünleri vermektedir. 17-22 arasında karbon içeren moleküller ise yarı katı halde bulunmakta ve makine yağlarını oluşturmaktadır. 23 karbondan daha büyük olanlar ise katı olup parafin, asfalt, zift gibi maddeleri oluşturmaktadır (Köksoy 1985). Parafin serisinin en basit ve hafif molekülü metandır (CH₄). Metanı etan (C₂H₆), propan (C₃H₈) ve bütan (C₄H₁₀) takip etmektedir (Kuleli 1981). Parafin serisindeki hidrokarbon atomları birbiri ile tek bağlarla bağlanmışlardır. Her karbon atomu hidrojen ile doymuş olduğu için parafin serisi hidrokarbonlara “Doymuş

Hidrokarbonlar” olarak isimlendirilmektedir. Parafinlerde bağlar düz ve zincir şeklindedir. Eğer karbon atomları dallanmış bağ şeklinde bağlanıyorsa bu tür parafinlere “Dallı Parafinler” ismi verilmektedir. Dallı parafinler aynı kimyasal formüle sahip parafinlerin izomeri olarak kabul edildikleri için “izo parafin” olarak da isimlendirilirler (Köksoy 1985).

Olefinlerin genel formülleri C_nH_{2n} dir. Olefin serisindeki hidrokarbonlar homolog seri oluşturmakta olup, bunlardan açık zincir şeklindeki yapıda olanlar olefin grubu olarak isimlendirilmektedir. Parafinlere göre 2 hidrojen atomu eksiktir ve bu yüzden herhangi 2 karbon atomu çift bağ yapmaktadır. Olefin grubu hidrojen ile doymun olmadığı için "Doymamış Hidrokarbonlar” grubuna dahil edilmektedir. Olefin serisinin diğer grubu “Naften” grubudur. Bu grupta karbon atomları kapalı bir yüzük yapısındadır ve bu şekilde hidrojen eksikliğini çift bağ yapmadan giderebilmektedir. Naften grubuna ait bileşikler petrol yataklarında en çok bulunan hidrokarbonlardır (Köksoy 1985).

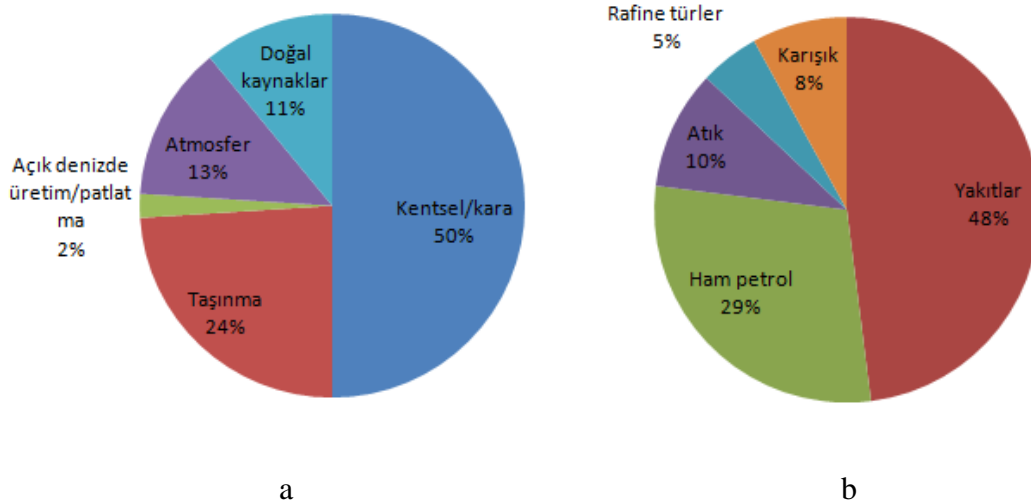
Asetilen serisi doymamış hidrokarbon grubunda olup yapısında 2 çift bağ ve/veya tek 3lü bağ bulundurur. Oldukça reaktif yapıda olup doğada çok az bulunmaktadırlar (Köksoy 1985)

Aromatiklerin genel formülleri C_nH_{2n-6} dir. Yapıları 6 karbonlu benzen yüzüğü olarak adlandırılır. Normal basınç ve sıcaklıkta sıvı haldedir (Kuleli 1981). Kapalı yüzük şeklinde bir yapıya sahip olup, karbon atomları birbiri ile çift bağlarla bağlanmıştır. Aromatikler doymamış hidrokarbon grubunda bulunmaktadır. Petrol yataklarında benzen molekülleri ve onun türevleri bol miktarda bulunmaktadır. Benzen türevleri benzen ana halkasına etil, metil veya diğer benzen halkalarının eklenmesi ile oluşmaktadır. En önemli 2 türevi toluen (metilbenzen) ve ksilendir (dimetilbenzen) (Köksoy 1985).

BÖLÜM 3

PETROL KAZALARI

Petrol kazaları denildiğinde çoğunlukla büyük tanker kazaları akla gelse de, küçük kazalar daha sık görülmektedir. Kara, deniz ve tatlı su ortamında her gün yüzlerce petrol kazası yaşanmaktadır. Bu kazalar genel olarak petrol faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Keşif ve üretim aşamasında, tank, boru hattı ve demiryolları boyunca rafinerilere taşınmasında, rafinerilerden yakıt üretimi için demiryolu, tanker ve kamyonlarla taşınması sırasında farklı kazalar yaşanmaktadır. Petrolün tüketimi sırasında ortaya çıkan kazalar ise fabrikalardan, yakıt olarak petrol kullanan tankersiz gemilerden, benzin istasyonlarına yakıt taşıyan tankerlerden ve benzer muhtelif kaynaklardan oluşmaktadır (Fingas 2010). Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi petrol dökülmelerinin büyük bir kısmı denizlere dökülen petrol kaynaklarıdır ve %50 lik bir kısım karasal kaynaklardır. Sonrasında petrolün taşınması sırasında ortaya çıkan dökülmeler gelmektedir. Dökülen petrol türlerine bakıldığında ise %48’lik bir oran ile yakıtlar öne çıkmaktadır. Yakıtları ham petrol, atık ürünler, karışık ve rafine türler takip etmektedir.



Şekil 3.1 Dünya üzerinde denizlerde oluşan a. petrol kazaları kaynakları b. dökülen petrol türleri dağılımı (Fingas 2002).

Dökülme kaynakları arasında önemli bir yere sahip olan tanker kazalarına bakıldığında, 1989'daki Exxon Valdez kazasında Alaska'da yaklaşık 41,8 milyon litre ham petrol dökülmesi olmuş ve bu olayda yaklaşık 2000 km'lik bir kıyı alanı petrolden etkilenmiştir.

Son yıllarda yaşanan en büyük tanker kazası olan Deep Water Horizon (DWH) deniz kazasında (2012) ise yaklaşık 4,9 milyon varil ham petrol Meksika körfezine yayılmıştır. Bu olay Amerika tarihindeki en büyük dünya tarihinde ise Körfez Savaşı sırasında Irak güçlerinin petrol tesislerini ve açık vanaları yok ederek büyük bir felakete yol açmasından sonra 2. büyük petrol kazası olayıdır (Gong vd. 2014).

Dünya petrol taşımacılığının %20 sinin gerçekleştiği Akdeniz petrol kirliliğine en sık maruz kalan bölgedir. Günlük 360 milyon tondan fazla petrol Akdeniz üzerinden taşınmakta ve UNEP'in verilerine göre yıllık 100-150 bin ton petrol de denize dökülmektedir (Abdullahzade 2009). Ülkemizde Marmara ve Akdeniz gemi trafiğinin en yoğun olduğu bölgelerdir. 1979 yılında meydana gelen Independenta petrol kazasında boğaz sularına yaklaşık 109,4 milyon litre petrol saçılmıştır (Leacock 2009).

3.1 PETROL KAZALARININ ÇEVRE ÜZERİNDE ETKİLERİ VE TEMİZLEME YÖNTEMLERİ

Petrol kazaları hem çevresel açıdan hem de ekonomik açıdan önemli etkilere sahiptir. Dökülmenin olduğu sularda yüzeyin kaplanarak oksijen transferinin engellenmesi, aşırı alg büyümesi, su sıcaklığının artması, yangın tehlikesi ve sularda yaşayan canlılar için akut ve toksik etkiler görülmektedir. Ekonomik açıdan bakıldığında ise temizleme çalışmaları genellikle oldukça pahalı ve zaman harcayan süreçlerdir. Aynı zamanda turizm ve üretim sanayii de zaman zaman petrol kazalarından etkilenerek ekonomik kayıplara sebep olabilmektedir (Al-Majed vd. 2012, Behnood vd. 2013, Mungasatkit 2004).

Petrol ve türevleri herhangi bir nedenle su ortamına ulaştığında fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok faktörün etkisi altındadır. Bu faktörlere örnek olarak; yayılma, sürüklenme, dağılma, kıyıya birikme ve bozunma süreçleri verilebilir. Bozunma süreçleri arasında buharlaşma, çözünme, biyobozunum, emülsifikasyon ve foto-oksidasyon prosesleri ile gerçekleşebilir (Gong vd. 2014, Tansel 2014, Wang vd. 1999).

etrol ürünlerinin kazalar nedeniyle dökülmesi yalnızca su veya toprak kirliliğine neden olmamakta, hayvanlarda ve bitki dokularında birikim yoluyla mutajenik değişimlere ve hatta ölümlere yol açmaktadır (Das ve Chandran 2011). Farklı ortamlardan (su, kıyı şeridi, toprak vb) dökülen farklı petrol ürünlerinin temizlenmesi için kullanılan yöntemler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Yöntemin seçimi petrolün döküldüğü ortama, petrol türüne ve ortam koşullarına bağlıdır.

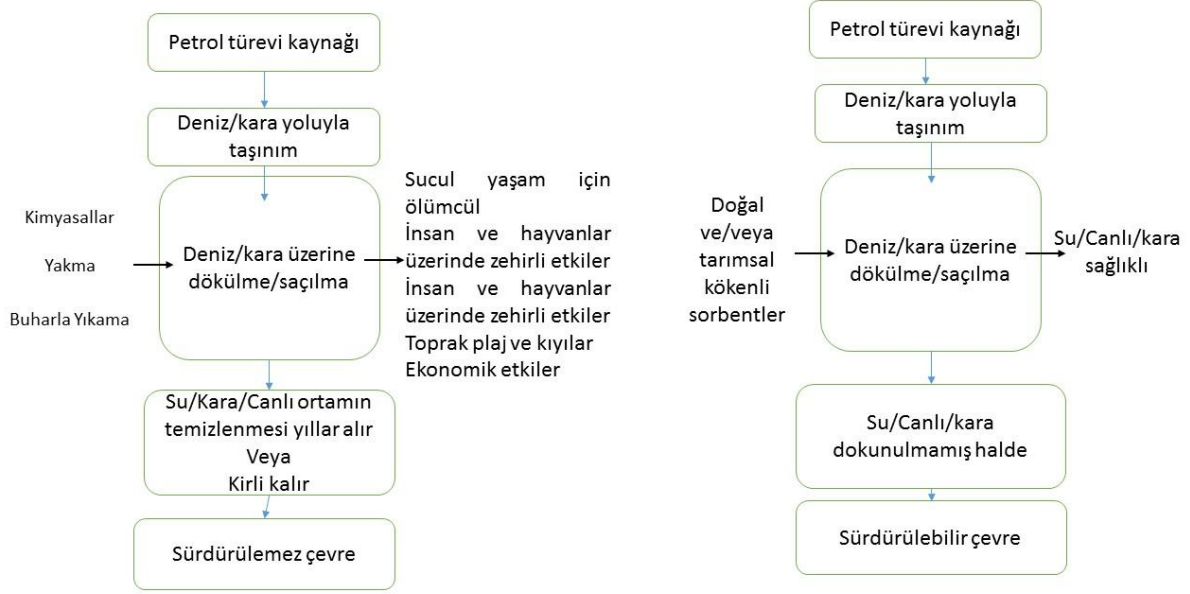
Fiziksel yöntemler, genel olarak petrolün belirli bir alanda hapsedilerek buradan çeşitli araçlarla alınması esasına dayanır. ABD’de birincil olarak kullanılan yöntemler fiziksel yöntemlerdir. Bu amaçla kullanılan malzemeler çeşitli sosis biçimli sorbentler, bariyerler, deniz süpürücüleri yanında, doğal ve sentetik diğer sorbent malzemelerdir. Petrolün su yüzeyinden sıyırılması için bir sıyırma tankı filosu ve pahalı ekipmanlar gerektirmektedir. Ayrıca işlemin verimliliği hava şartlarına bağlıdır (Kujawinski vd. 2011, Sakthivel vd. 2013). Petrolün yakılması da bu yöntemler arasında sayılsa da, bazı çevresel sakıncaları ve büyük alanlarda ve rekreatif amaçlı kullanılan sahil kenarlarında uygulanamaması nedeniyle çok tercih edilmemektedir.

Çizelge 3.1 Petrol temizleme yöntemleri (Behnood vd. 2013, Hamby 1996).

Kategori	Su ortamı ve Kıyı Şeridi	Toprak
Fiziksel Yöntemler	Engelleme ve sıyırma	Elektrokinetik arıtım
	Absorbent malzemelerle	Yakma
	Mekanik uzaklaştırma	Vitrifikasyon
	Düşük basınçla yıkama	
	Bitkileri kesme	
	Yakma	
Kimyasal Yöntemler	Dağıtıcılar	Kimyasal imobilizasyon
	Emülsiyon kırıcılar	Oksidasyon
	Katılaştırıcı ajanlar	Solventle Yıkama
	Yüzey filmi kimyasalları	Stabilizasyon
Biyolojik Yöntemler	Biyoremediasyon	Biyoyığın
	Fitoremediasyon	Kompostlama
		Biyobozunum

Kimyasal ve biyolojik yöntemler de mekanik yöntemlerle beraber petrol dökülmelerinin temizlenmesinde kullanılabilir. Dispersif kimyasallar ve jelleştirme ajanları en sık kullanılan malzemelerdir (USEPA 1993). Ağır petrol ürünleri hafif veya orta ürünler kadar iyi dağılma özelliği göstermezler. Bu yüzden kimyasal ajanların benzin ve dizel dökülmelerinde kullanımları mümkün değildir. Kimyasal ajanlar dökülmeden hemen sonra uçucu kısım uçmadan önce uygulanmalıdır. Suyun tuzluluğu ve sıcaklığı da yöntemin başarısını etkilemektedir (USEPA 2014). Dispersif malzemelerin uygulanması sucul yaşam için tehlike arz edebilir ve deniz dibinde uzun süre kirliliğe sebep olabilir. Çevresel açıdan en duyarlı yöntem olan biyolojik yöntemlerin dezavantajı ise biyo-bozunumun uzun zaman almasıdır.

Sorbent malzemeler adsorpsiyon ve absorpsiyon mekanizmaları ile önemli oranda petrol geri kazanım sağlanmaktadır. Bu kapsamda, sorbent malzemeler petrolün toplanması ve temizlenmesi açısından ilgi çekici olmaya başlamıştır. Özellikle sudan önemli miktarda petrol geri kazanımının sağlanması, ekosistem üzerindeki minimum zararlı etkiye sahip olması ve düşük fiyatı ile temizleme işlemlerinde önemli bir yer tutmaktadır (Bayat vd. 2005). Ayrıca günümüzde en önemli konulardan biri olan sürdürülebilirlik temizleme çalışmalarında da dikkate alınmaktadır. Sürdürülebilir teknoloji kullanımı uzun vadeli çevresel etkileri göz önünde bulundururken sürdürülemez teknolojiler anlık temizleme verimini esas alır. Bir sürecin sürdürülebilir olabilmesi ancak sonsuz bir zaman diliminde faydalı olabilmesi ile mümkündür. Aksi takdirde süreç uzun vadede faydalı olmayan sürdürülemez bir süreç olarak görülmektedir. Şekil 3.2’de sürdürülebilir ve sürdürülemez temizleme teknolojileri karşılaştırılmıştır (Al-Majed vd. 2012). Petrol dökülmeleri üzerinde kullanılacak temizleme yönteminin ekosistem ve canlı hayatı üzerinde bırakacağı uzun vadeli etkiler göz önünde bulundurulduğunda kimyasal ajan kullanımı, yakma veya buharla yıkama gibi işlemlerin o bölgede bulunan su/canlı ve kara ortamına da zarar verecek ve bu zararın giderilmesi yıllar alacaktır. Bazen ortamın kirli kalması da söz konusu olmaktadır. Bu şekilde gerçekleştirilen temizleme çalışmaları sürdürülemez bir çevre yaratacaktır. Sorbent kullanımı hızlı ve basit olduğu için hemen uygulanacak ve bulunduğu ortama zararlı bir etki yaratmadan toplanabilecektir. Bu durumda su/kara ortamı ve canlı hayatına zarar vermeden sağlıklı ve sürdürülebilir bir çevre sağlanacaktır.



Şekil 3.2 Petrol temizleme teknolojilerinin karşılaştırılması (Al-Majed vd. 2012).

Sorbent Malzemeler

Sorbent malzemeler inorganik mineral ürünler, organik sentetik ürünler ve organik doğal ürünler olmak üzere 3 basit kategoriye ayrılabilir. İnorganik sorbent malzemeler arasında perlit, grafit, vermikülit, zeolit, bentonit, uçucu kül, kum ve diatome sayılabilir. İnorganik sorbent malzemeler organik malzemeler göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Biyobozunuma uğramazlar, yeniden kullanılabilirliği düşüktür. İnorganik sorbentler tekrarlanabilirlik açısından yetersizdir ve sorpsiyon kapasitesi düşüktür (Asadpour vd. 2013). Sentetik sorbent malzemeler insanlar tarafından üretilen plastik ve polimer içerikli malzemelerdir. En sık kullanılan sentetik sorbentler polipropilen, poliüretan, polistiren ve polivinil klorür köpüklerdir. Oleofilik ve hidrofobik yapıda olup yüksek tutma kapasitesine sahiptirler (Asadpour vd. 2013).

Yüksek tutma kapasitesine sahip, seçiciliği iyi, çevre dostu ve düşük maliyetli yeni sorbent malzemelere ihtiyaç oldukça yüksektir. Pek çok petrol ürünü biyo-bozunur nitelikte olduğu için kompostlama ve benzeri biyolojik yöntemlerle arıtmaya olanak tanımaktadır. Bu açıdan düşünüldüğünde yüksek tutma kapasitesine sahip ve biyo-bozunabilir özellikteki malzemeler en avantajlı sorbentlerdir. Bu amaçla literatürde pek çok doğal malzemenin sorbent özellikleri incelenmiştir (Suni vd. 2004). Bu ürünlerden bazıları pamuk (Deschamps vd. 2003, Johnson vd. 1973), pamuksu lif (kapok) (Abdullah vd. 2010, Lim ve Huang 2007, Rengasamy vd.

2011), arpa samanı (Husseien vd. 2009, Husseien vd. 2008), bataklık keteni(Suni vd. 2004), pirinç çeltiği (Ali vd. 2012, Angelova vd. 2011), odun yongası (Teas vd. 2001), yün lifi (Rajakovic vd. 2007) gibi malzemelerdir.

Hidrofobik özelliklerini iyileştirmek amacıyla sorbent malzemelere birtakım yüzey işlemleri uygulanabilmektedir. Bu işlemler arasında esterifikasyon (Said vd. 2009), karbonizasyon (Husseien vd. 2008) ve silanlaştırma (Le Moigne vd. 2014, Likon vd. 2011, Valadez-Gonzalez vd. 1999) işlemleri önemli yer tutmaktadır.

Organik malzemelerin doğal bir katı yüzey üzerinde sorpsiyonu kimyasalın kendi fiziko-kimyasal özelliklerinin yanı sıra sorbent malzemenin özelliklerinden de etkilenen çok karmaşık bir süreçtir (Delle Site 2001). Sorpsiyon terimi literatürde absorpsiyon ve adsorpsiyon terimleri için kullanılan ortak bir isimdir. Adsorpsiyon veya absorpsiyon ifadeleri yerine sorpsiyon teriminin kullanılması iki mekanizmanın da süreçte etkili olması nedeniyle daha uygun görülmektedir. Absorpsiyon terimi daha çok akışkanın sorbent içerisine alınmasını ifade ederken, adsorpsiyon akışkan moleküllerinin mikro/nano boyuttaki parçacık yüzeyine fiziko-kimyasal olarak bağlanmasıdır (Ali vd. 2012).

Adsorpsiyon mekanizmaları genellikle fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve elektrodurağan adsorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf moleküler kuvvetler etkinliğinde ortaya çıkmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bileşik ve katı madde arasındaki kimyasal tepkime sonucunda kimyasal bağ oluşmaktadır. Elektrodurağan adsorpsiyon, iyonların Coulombic kuvvetleri yoluyla adsorbe edilmesini ifade eder ve iyon değişimi olarak isimlendirilir (Julie Van Deuren 2002). Adsorpsiyona etki eden faktörler arasında; adsorbanın yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü ve hidrofilik/hidrofobik özellikler bulunmaktadır. Adsorpsiyonda adsorbanın yüzey alanının büyük olması adsorplanan madde ile temasın daha fazla olmasını sağlayarak adsorpsiyonun artmasını sağlamaktadır. Adsorban maddenin gözenek büyüklüğü adsorplanan maddenin tutunabileceği bölgeyi arttıracığından adsorpsiyonun gerçekleşme olasılığını arttırarak adsorpsiyonun artmasına neden olmaktadır. Adsorplanacak maddenin molekül kütlesi difüzyon miktarını etkilemektedir. Molekül büyüklüğü arttıkça adsorpsiyon işlemi zorlaşmaktadır. Hidrofilik (suda çözünen) maddelerin hidrofobik (suda çözünmeyen) maddelere göre adsorpsiyon özelliği daha düşüktür. Polar adsorbanlar hidrofilik, apolar adsorbanlar ise hidrofobiktir (Atıcı 2013).

Absorpsiyon da adsorpsiyon sürecine benzer şekilde fiziksel (makroskopik) ve kimyasal (moleküler) olarak ikiye ayrılmaktadır. Makroskopik seviyede incelendiğinde; absorplanacak sıvı öncelikli olarak absorban maddenin yüzeyini ıslatarak gözenek boyunca ve gözenekler içerisine ilerlemektedir. Fiziksel absorpsiyonda gözenek boyutları ve uzunluğu, yüzey tansiyonu, ve kontak açısı gibi faktörler etkindir. Moleküler seviyedeki absorpsiyonda etkin olan faktörler difüzyon, hidrasyon, çözünme, ozmotik basınç, gözeneklilik ve elektrodurağan faktörlerdir (Brannon-Peppas ve Harland 2012).

Kağıt, tekstil, sünger gibi absorban malzemeler oldukça karmaşık gözenekli yapılardır. Bu tür yapılardaki gözenekler farklı boyutlara sahiptir ve üç boyutlu ağ şeklinde birbirine bağlanmıştır. Bu tür lifli malzemelerin yüzeyinde su ile etkileşimde olan kimyasal gruplar bulunmakta ve hidrofilik özellik kazandırmaktadır. Sentetik malzemelerde ise bu grupların daha az olması su sorpsiyonunun azalmasını sağlamaktadır. Su sorplama özelliğini lifli malzemenin kristal yapısı da etkilemektedir. Kristal bölgelerde lif molekülleri birbirine düzenli ve sıkı bir şekilde bağlanmıştır ve bu yapı su moleküllerinin bu bölgelere ilerlemesini engellemektedir. Ancak ana molekülün su ile teması durumunda kristal bölge açılarak su geçişine izin verecek hale gelmektedir (Chatterjee ve Gupta 2002).

Sorbentlerin petrol sorpsiyonu yalancı 1. dereceden, yalancı 2. dereceden ve intramoleküler difüzyon modeli ile açıklanmaktadır. Lagergren tarafından açıklanan model katı ve sıvı arasındaki adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla ortaya konan ilk modeldir. Bu model katının sorplama kapasitesini esas almaktadır.

Intramoleküler difüzyon modeli sıvıdan katıya geçen difüzyif kütle transferini esas alır (Feng vd. 2015, Wang vd. 2015).

Yalancı birinci dereceden reaksiyon aşağıdaki denklem ile gösterilmektedir,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{e1} - q_t) \quad (3.1)$$

Burada q_t t anındaki emilen petrol miktarı (g/g), q_e ise denge anında emilen petrol miktarıdır (g/g). k_1 ise yalancı birinci dereceden reaksiyonun hız sabitidir (sn^{-1}). T=0 anında $Q_t=0$ alınarak sınır koşulları uygulanarak denklemin integrali alındığında denklem;

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = k_1 t \quad (3.2)$$

şeklinde düzenlenebilir. $\ln(q_e - q_t) - t$ grafiğinin eğiminden reaksiyon hız sabiti k (sn^{-1}) belirlenebilir (Hameed vd. 2008, Qiu vd. 2009).

Yalancı 2. derece hız sabiti modeli;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{e1} - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Biçiminde ifade edilir. Burada k_2 yalancı ikinci derece reaksiyon hız sabitidir (g/g-sn). T=0 anında $Q_t=0$ alınarak sınır koşulları uygulanarak denklemin integrali alınarak düzenlendiğinde denklem;

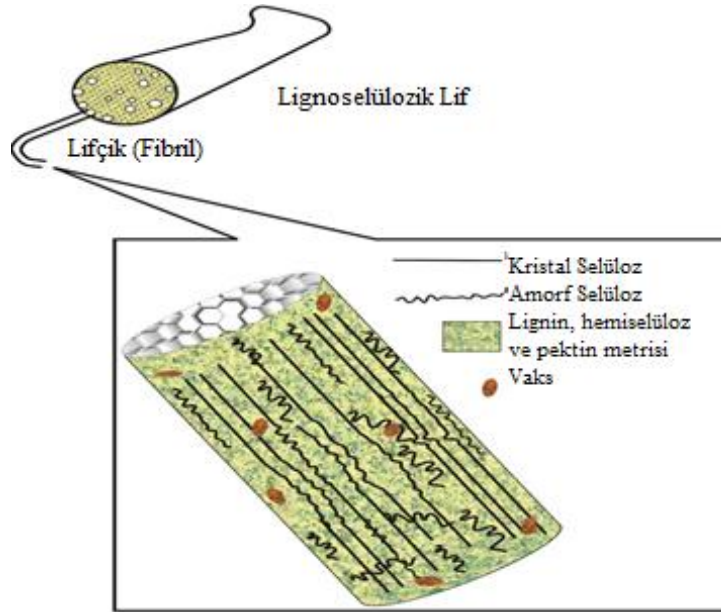
$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.4)$$

t/q_t -t grafiğinin eğiminden yalancı 2. Derece hız sabiti belirlenebilir (g-g-sn) (Ifelebuegu vd. 2015).

BÖLÜM 4

KAĞIDIN YAPISI

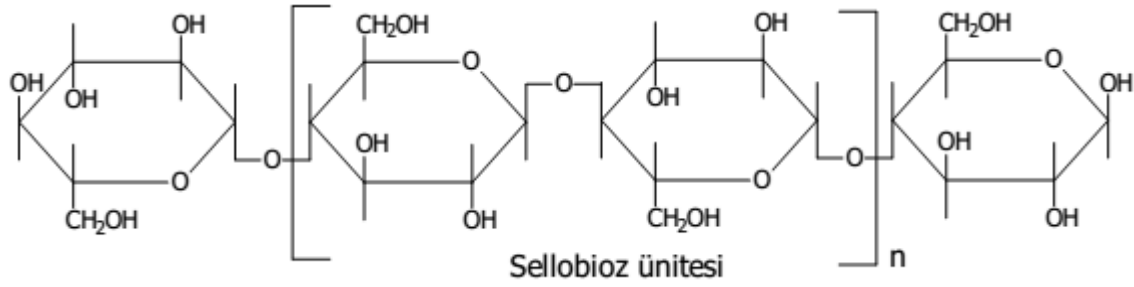
Kağıt kolay bulunabilir bir malzeme olmasına rağmen oldukça karmaşık yapılu lignoselülozik bir malzemedir. Lignoselülozik lifler hemiselüloz, lignin, pektin ve vakslardan oluşan amorf matris içerisinde bulunan selüloz makro moleküllerinden oluşur. Bu yapıda bulunan selüloz, matrise hidrojen bağları ile bağlıdır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin oranı kağıt türüne göre farklılık gösterebilmektedir. (Saha vd. 2016, Sörum ve Task 2001). Şekil 4.1’ de lignoselülozik lif yapısı verilmektedir.



Şekil 4.1 Şematik lignoselülozik lif yapısı (Saha vd. 2016).

Selüloz β -(1-4)-glikazidik bağları ile birbirine bağlanmış D-glikapiranoz birimlerinden oluşan yarı kristal yapıda bir polisakkarittir. Yapısında yüksek miktarda bulunan hidroksil grupları hidrofilik özellik katmaktadır. Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu bulunur. Şekil 4.2’de selüloz ünitesinde bulunan OH⁻ grupları verilmektedir. Bu OH⁻ gruplarının bir

başka selüloz zincirinin OH⁻ grubuyla bağlanma özelliği vardır. Hidrojen bağları denilen bu bağlar selüloz moleküllerinin hidrofil (suyu seven) özellik kazanmasını sağlar (Kırcı vd. 2001).



Şekil 4.2 Selülozun yapısı (Kırcı vd. 2001).

Hemiselüloz, selüloz liflerine hidrojen bağı ile bağlıdır. Hemiselülozik polimerler dallı, tam amorf yapıda ve selüloza göre daha düşük moleküler ağırlığa sahiptir. Pek çok hidroksil ve asetil grubu içeren ve açık kimyasal yapıdaki hemiselüloz suda kısmen çözünür ve nem tutma özelliğine sahiptir.

Lignin, amorf ve oldukça karmaşık yapıya ve çoğunlukla aromatik fenilpropan polimeridir. Doğal liflerin bünyesinde bulunan en az su sorplayan yapıdır (Li vd. 2007).

Selüloz, hemiselüloz ve lignin makro moleküllerinde aromatik ve alifatik kovalent C-H bağları bulunur. Hemiselülozda bulunan kovalent ester bağları karboksil grupları veya karboksilik tuzlar biçiminde bulunur. Bunlara ek olarak selüloz zinciri ve hemiselüloz yüzeyinde serbest hidroksil grupları arasında hidrojen bağları oluşur. Selülozik lifleri içerisinde bulunan bağlar Çizelge 4.1’de verilmektedir (Saha vd. 2016).

Çizelge 4.1 Selülozik liflerde bulunan bağlar (Saha vd. 2016).

Bağlantı	Bağ	Görünüm
Polimer dışı bağlar	Eter	Lignin, selüloz ve hemiselüloz
	Karbon-karbon	Lignin
	Hidrojen	Selüloz
	Ester	Hemiselüloz
Polimer içi bağlar	Ester	Hemiselüloz- Lignin
	Hidrojen	Selüloz –Hemiselüloz, Selüloz- Lignin, Hemiselüloz- Lignin
	Eter	Lignin-polisakkarit

BÖLÜM 5

SELÜLÖZ YÜZEY MODİFİKASYONLARI

Yüzey modifikasyon yöntemleri elektronik, gıda ve biyoteknoloji gibi pek çok alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Çizelge 5.1’de fiziksel ve kimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri verilmektedir. Bölüm 5 içerisinde bu yöntemler arasında en sık kullanılan bazı yöntemler ele alınarak açıklanmış, bu çalışmada kullanılan silan ile yüzey kaplama yöntemi ise daha ayrıntılı bir biçimde açıklanmıştır.

Çizelge 5.1 Fiziksel ve Kimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri (Ratner 1995).

Bağ Türü	Uygulama Biçimi
Kovalent bağlı olmayan kaplamalar	Çözeltili kaplama
	Langmuir-Blodgett film birikimi
	Kendiliğinden oluşan tabakalar
	Yüzey aktif katkı maddeleri
	Karbon ve metaller buhar birikimi
	Parilen buhar birikimi
Kovalent bağlı kaplamalar	Radyasyon ile kaplama (Elektron ivmelendirici ve Gama)
	Elektron çifti kaplama
	Fotokaplama (UV ve görünür bölge kaynakları)
	Plazma (gaz deşarjı)(RF, mikrodalga, akustik)
	Gaz faz birikim
	İyon çifti püskürtme
	Kimyasal buhar birikimi
	Kimyasal kaplama (ozonlama+kaplama)
	Silanlaştırma
Biyolojik modifikasyonlar (biyomolekül bağlama)	
Orijinal yüzeyin direk kaplanması	İyon çifti yedirme (argon, ksenon)
	İyon çifti yerleştirme (azot)
	Plazma yedirme (azot, argon, oksijen, su buharı)
	Korona deşarjı (havada)
	Elektron çifti ile muamele
	İyon değişimi
	UV ışını
	Kimyasal reaksiyon
	Spesifik olmayan oksidasyon (ozon)
	Fonksiyonel grup modifikasyonları (indirgenme, yükseltgenme)
	Ekleme reaksiyonları (asetilasyon, klorlandırma)
	Dönüşüm kaplamaları (föstatlandırma, anotlama)

5.1 FİZİKSEL MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Fiziksel modifikasyon yöntemleri kaplama yapılacak yüzeyin kimyasal özelliklerinin bozulmadan ısı ve radyasyon gibi farklı enerji türlerinin uygulanmasıdır. Isı ile muamele, korona deşarjı ve ultraviyole ışınlarla muamele fiziksel modifikasyon yöntemlerindedir.

5.1.1 Isı ile İyileştirme

Isı muamelesi olarak da bilinen termal modifikasyon yöntemleri selüloz yapısında bulunan hidroksil gruplarının azalmasını ve dolayısıyla su absorpsiyonunun da azalmasını sağlamaktadır.

Isı ile muamele yöntemleri sıklıkla 140-260 °C arasında, 30 dk ve üzeri sürelerde düşük oksijen ortamında gerçekleştirilir. 160 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar fiziksel ve kimyasal yapıda kalıcı değişikliklere yol açmaktadır. 140 °C altındaki sıcaklıklar, değişiklikler için yetersiz kalmakta, 240 °C'nin üstünde ise yapısal bozunmalar görülmektedir (Fabiye ve Ogunleye 2015, Kocaefe vd. 2008). Isı ile muamele sonucunda kristalinite indeksinin belirlenmesinde kullanılan FTIR 1506/897 cm^{-1} pik yüksekliklerinin oranının artması kristalinite değerinin arttığını göstermektedir (897 cm^{-1} pik yüksekliği azaldığı için).

Ağaç liflerinin ısı ile muamelesi selüloz ve hemüselülozun amorf bölgesinde yeni hidrojen bağlarının oluşmasını sağlamaktadır. Boynuzlanma olarak bilinen bu olayda kuruma sırasında hücre duvarında gerçekleşen yapısal değişikliklerden dolayı liflerin su tutma değeri düşmektedir (Fabiye ve Ogunleye 2015).

5.1.2 Korona Deşarjı

Kaplanacak yüzey bir elektrod ve topraklanmış bir silindir arasında dönerken üzerine yüksek frekansta (1-4kHz) düşük enerji (10-40kV) uygulanır. İki yüzey arasında kalan hava iyonize olurken uyarılmış türler (iyonlar, radikaller, elektronlar veya uyarılmış moleküller) yüzey üzerine geçmektedir (Ozdemir vd. 1999).

5.1.3 UV ile İyileştirme

İlk olarak elektronik endüstrisinde uygulanmış bir tekniktir. Yöntem pek çok kimyasal reaksiyonu aktive etmek için kullanılan foton (yüksek enerjili türler) esaslı bir tekniktir. Bu reaksiyonlar UV ışınlarını absorblayan ve kısa ömürlü tekil hale uyarılarak kısa süre içerisinde daha kararlı üçlü hale ulaşan bir öncü varlığında gerçekleşmektedir. Üçlü halde bulunan bu öncü yapı yüzey üzerinden hidrojen atomu alarak yüzeyde aktif uçlar oluşmasını sağlar (Ozdemir vd. 1999).

5.2 KİMYASAL MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

5.2.1 Alkali ile İyileştirme

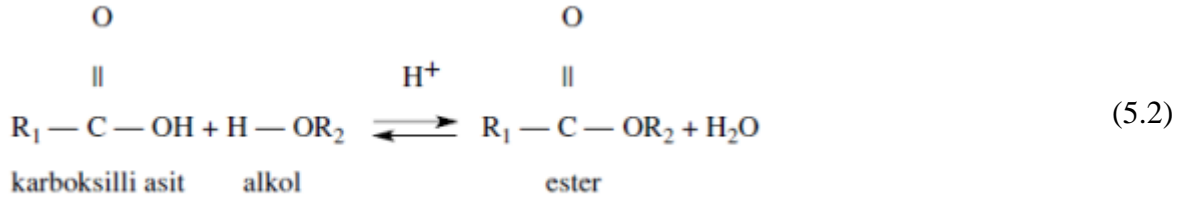
Merserizasyon olarak adlandırılan alkali ile muamele işlemi sonucunda amorf selüloz miktarında artış görülmektedir. Ağ yapısında bulunan hidrojen bağları azalmaktadır. Ortaya çıkan reaksiyon aşağıdaki şekildedir;



KOH, LiOH ve NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Alkali ile muamele sonucunda lif hücre duvarında bulunan bir miktar lignin, vaks ve yapısında bulunan doğal yağlar uzaklaştırılmaktadır (Mohanty vd. 2001). Böylece lifler ortaya çıkmakta ve daha pürüzlü bir yüzey oluşmaktadır (Mwaikambo ve Ansell 2002).

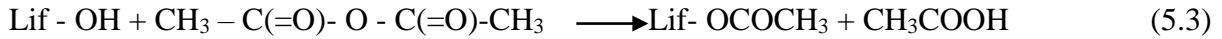
5.2.2 Esterifikasyon

Esterifikasyon (asetilasyon), hidroksil gruplarının asetil fonksiyonel grupları (CH_3CO^-) ile yer değiştirmesidir. Karboksilli asitlerle alkollerin asidik katalizör varlığında gerçekleşen ve endüstriyel açıdan önemli organik esterler oluşturan reaksiyonlardır. Esterleşme reaksiyonları yavaş yürüyen tepkimeler oldukları için homojen veya heterojen asidik katalizörlerle katalizlenmektedirler. Karboksilli asitlerle alkollerin esterleşmesi sonucunda ester ve su meydana gelmekte, reaksiyon tersinir yürümektedir (Gündüz 2012).



Şekil 5.1 Karboksilli asitler ve alkoller arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu (Gündüz 2012).

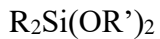
Doğal liflerin esterleşme reaksiyon sonucunda oluşan asedik asitin (CH₃COOH) lif kullanılmadan önce uzaklaştırılması gereklidir (Li vd. 2007, Saha vd. 2016). Asetik anhidrat ve lif arasındaki kimyasal reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir (Li vd. 2007).



Asetik anhidratın yanısıra benzoil klorür, yağ asitleri ve yağ asitleri tuzları ile de esterifikasyon işlemi gerçekleştirilebilmektedir (Saha vd. 2016).

5.2.3 Silan ile Yüzey Kaplama

Silan grupları yüzey kaplamada oldukça sık kullanılan çift fonksiyonel gruplu organik bileşiklerdir. Silan yüzey kaplama ajanlarının genel yapısı R(4-n)-Si-(R'X)_n (n=1,2) şeklindedir. Burada R alkoksi grubu, X organofonksiyonel grubu ve R' ise organofonksiyonel grup ve silikon atomunu bağlayan alkil köprüyü (alkil halkası) ifade etmektedir (Xie vd. 2010). Yapının ortasında bulunan silikon 1-4 arası alkoksi grup içerebilmektedir. Bu yüzden R alkil, aril, alkenil, hydrido, fonksiyonel organik gruplarından herhangi biri olabilmekte



gibi pek çok farklı yapıda bulunabilmektedir. Organoalkoksi silanların sentezi, alkol ile organoklorosilan reaksiyonu, organometalik çözeltiler ile alkoksi silan reaksiyonu veya

hidrosililasyon yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin metanolün silikon/bakır ile reaksiyonu sonucunda yüksek verimde trimetoksi silan sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Alkoksil grubun farklı yapılarından dolayı (alkil, aril, alkenil vb) endüstriyel ve akademik çalışmalarda yüzlerce çeşit farklı alkoksil silan türünden bahsedilmiştir. Ancak bunların bir kısmı ticari amaçla kullanılmaktadır (Spivack vd. 1997). Ticari amaçla kullanılabilen alkoksil silanlardan bazıları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

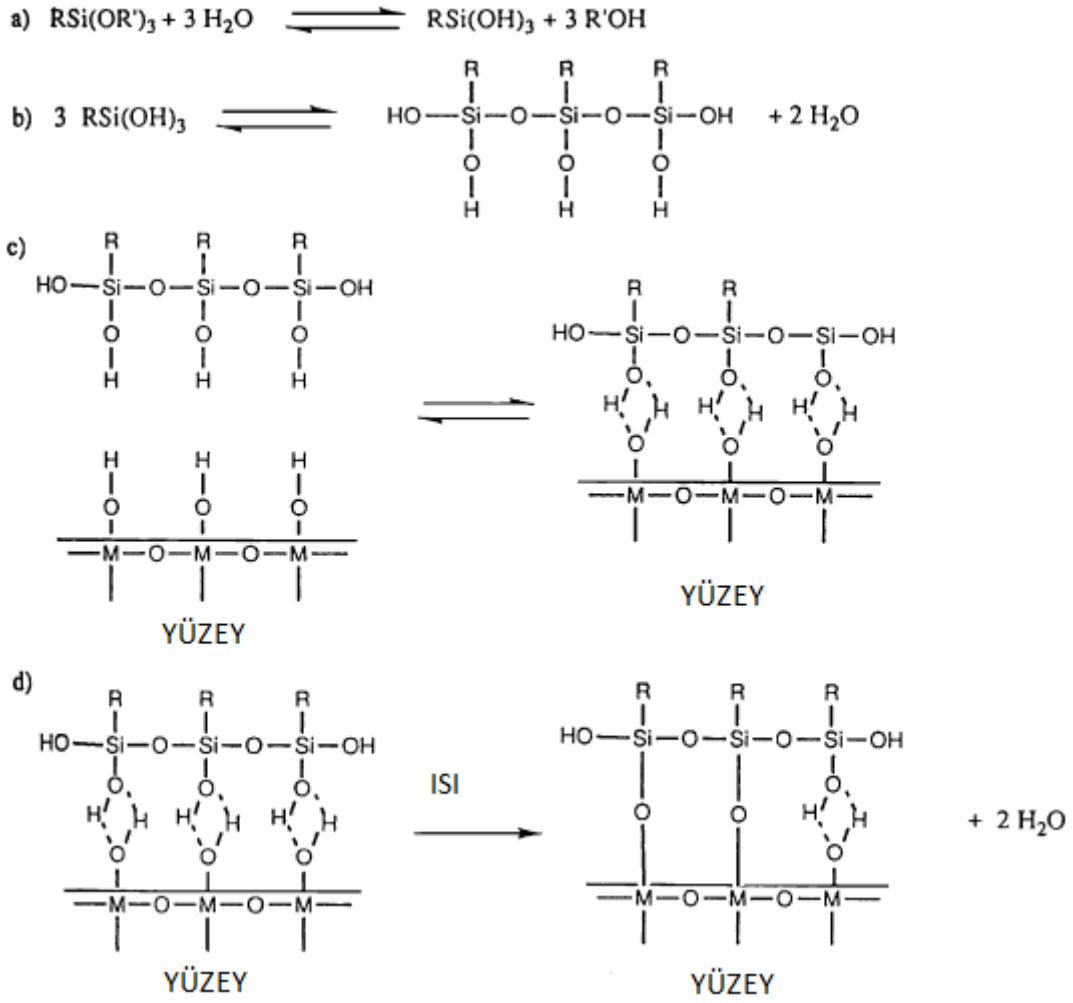
Çizelge 5.2 Bazı endüstriyel alkoksil silanlar (Spivack vd. 1997).

Alkoksil silan	
Trialkoksil silan	Organofonksiyonel trialkoksil silan
HSi(OMe) ₃	Cl(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃
HSi(OMe) ₃	HS(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃
	CH ₂ CHCH ₂ O(CH ₂)Si(OMe) ₃
	CH ₂ = CMeC(= O)O(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃
	NC(CH ₂) ₂ Si(OEt) ₃
	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃
Tetra alkoksil silan	Dialkil dialkoksil silan
Si(OMe) ₄	Me ₂ Si(OMe) ₂
Si(OEt) ₄	Me ₂ Si[O(CH ₂) ₁₇ Me] ₂
Si(OPr ⁿ) ₄	Me(cyclo-C ₆ HU)Si(OMe) ₂
	Me(cyclo-C ₆ Hu)Si(OMe) ₂
Alkil trialkoksil silan	Aril trialkoksil silan
MeSi(OMe) ₃	C ₆ H ₅ Si(OMe) ₃
MeSi(OEt) ₃	C ₆ H ₅ Si(OEt) ₃
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OMe) ₃	
Me ₂ CHCH ₂ Si(OMe) ₃	
CH ₃ (CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃	
Alkenil trialkoksil silan	
CH ₂ = CHSi(OMe) ₃	
CH ₂ = CHSi(OEt) ₃	
CH ₂ = CHSi(OCH ₂ CH ₂ OMe) ₃	

Silan yüzey kaplama işlemi özellikle cam endüstrisinde oldukça fazla kullanılmakla birlikte doğal malzemeler üzerindeki kullanımı oldukça kısıtlıdır. Doğal malzemelerin kaplanmasında çoğunlukla trialkoksil silanlar kullanılmaktadır (Xie vd. 2010). Fonksiyonel trialkoksil silanların (R’Si(OR)₃) yapısında, bağlanacak yüzeyin özelliklerine göre hareket eden 2 farklı reaktif uç bulunmaktadır. Yapısında bulunan alkoksil grup (OR) silanın hidroksil grubu içeren yüzeylere

bağ yapmasını sağlarken, organik fonksiyonel grup, R', (amin, metakrilik, vinilik vb.) uyumluluğunu arttırır ve hatta organik matrislerle kopolomerize olarak iki faz arasında arayüzey adhezyonu sağlar (Brochier Salon vd. 2005).

Organosilanların katı bir yüzeyde birikmesi 2 basamaklı bir reaksiyondur (hidroliz ve yoğunlaşma). Hidroliz olmuş organosilan molekülü yüzeyde yoğunlaşabilir veya diğer organosilan molekülleri ile reaksiyona girerek oligomer oluşturur. Bu reaksiyonların hızı ve süresi kaplanacak yüzey, kullanılacak organosilan türü, kullanılacak solvent türü, su içeriği, çözelti pH'ı ve silan derişimi gibi pek çok faktöre bağlıdır. Çözeltide bulunan su miktarı, pH ve silan derişimi hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyon hızlarını etkilemektedir. Su fazla miktarda bulunduğu ve düşük pH'da hidroliz hızı yoğunlaşma hızından yüksektir. Kinetik çalışmalar hidroliz reaksiyonunun yalancı 1. dereceden olduğunu göstermektedir. Su miktarı az olduğunda ve yüksek pH'da ise yoğunlaşma hızı hidroliz hızından fazladır. Organosilan derişiminin artmasıyla da yoğunlaşma hızı artmaktadır (Scott vd. 2010). Şekil 5.2'de organosilanlar için hidroliz ve yoğunlaşma basamakları verilmektedir.



Şekil 5.2 Silan hidroliz ve yoğunlaşma basamakları (Mittal 2007).

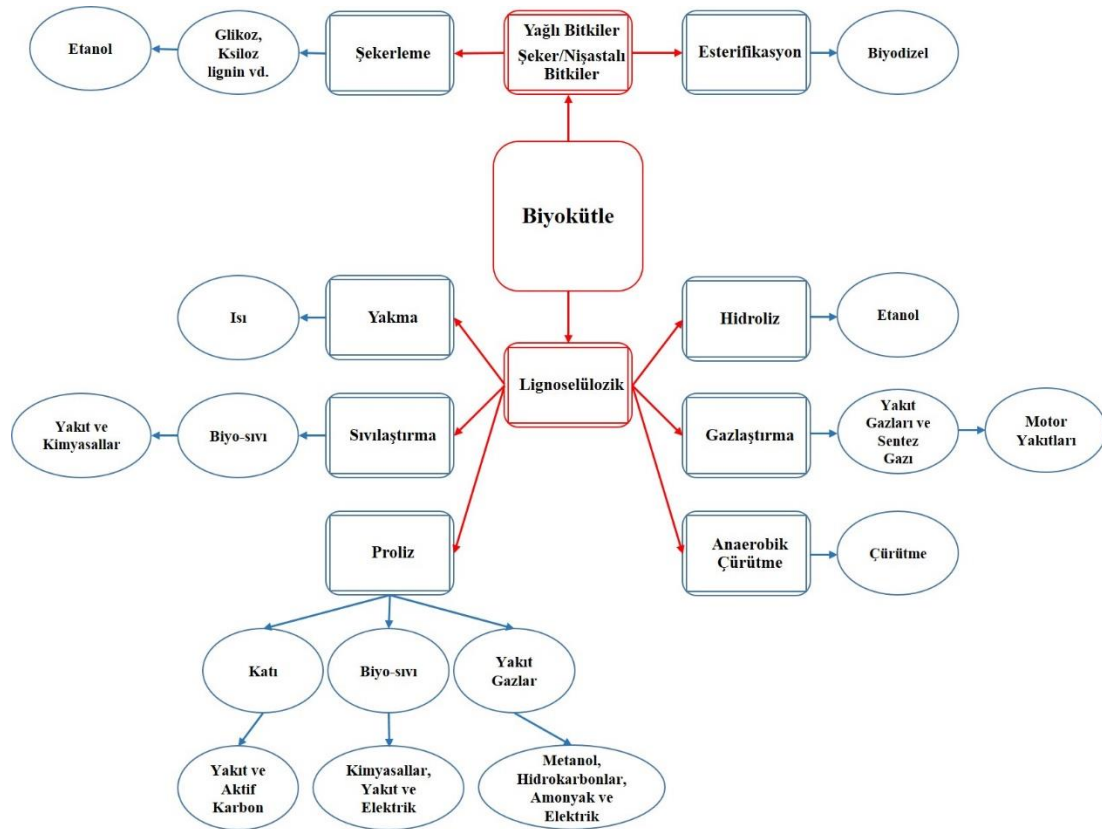
Yüzey, seçilen organofonksiyonel kaplama ajanıyla kaplandığı halde hidrofilik özellik göstermesi mümkündür. Bu durum özellikle fonksiyonel grubu amin olan silanlarda görülmektedir ve sebebi ara yüzeyde hala fazladan amin bulunmasıdır. Bu hidrofilik özellik seyreltik silan çözeltisi kullanılması veya kaplama yapılan yüzeyin bir çözücü ile (su veya organik çözücü) yıkanarak kovalent bağ oluşturmayan sadece fiziksel olarak adsorblanan silanların uzaklaştırılması ile mümkün olmaktadır (Mittal 2007).

Kurutma koşulları da adsorblanan silan yapısını etkilemektedir. Kurutma sıcaklığı ve süresi komşu silanlar arası oluşan silokzan bağ sayısını (silokzan oluşumu) etkilemektedir (Mittal 2007).

BÖLÜM 6

BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

Küresel enerji ihtiyacındaki artış, yükselen çevresel ve sürdürülebilirlik hedefleri ile beraber biyokütle yakıtlarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması fosil yakıtların yerini almak konusunda önemli bir seçenek haline gelmiştir. Biyokütle, fiziko-kimyasal, biyokimyasal veya termo-kimyasal süreçler kullanılarak farklı ürünlere dönüştürülebilmektedir (Gollakota vd. 2016, Jahirul vd. 2012). Biyokütlelerin dönüşüm proseslerine ait şema Şekil 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6.1 Biyokütle dönüşüm süreçleri (Liu vd. 2014).

Fiziko-kimyasal dönüşümde normal basınç ve sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanarak farklı ürünler sentezlenebilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm yöntemlerinde ise bakteri, mikroorganizma ve enzimler kullanılarak, biyokütle biyogaz ve biyoetanol gibi gaz veya sıvı yakıtlara dönüştürülebilmektedir. En popüler biyokimyasal dönüşüm yöntemleri anaerobik çürütme, hidroliz ve fermantasyondur.

Termokimyasal dönüşüm yöntemleri piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olarak 3 grupta incelenebilir. Piroliz işlemi organik maddenin havasız koşullarda bozunuma uğratılmasıdır (Gollakota vd. 2016, Kan vd. 2016). Biyokütle pirolizi özellikle katı ürün elde etmek için uzun yıllardır kullanılan bir tekniktir.

6.1 BİYOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokimyasal dönüşüm süreçleri anaerobik çürütme ve fermantasyon gibi biyolojik aktiviteyi esas alan süreçlerdir. Anaerobik çürütme biyokütlenin oksijensiz ortamda bakteri varlığı ile çürütülmesidir. Temelde bir fermantasyon sürecidir ve sonucunda metan karbondioksit karışımı bir gaz ortaya çıkmaktadır. Bu süreç temel olarak katı atık bertaraf sahalarında görülmektedir ve ortaya çıkan gaz, borular vasıtasıyla toplanarak enerji üretiminde kullanılabilir (Demirbaş 2001, McKendry 2002).

Alkol fermantasyonu sonucunda şeker, nişasta veya selüloz içeren bazı biyokütlelerden etanol üretilmektedir. Etanol üretimi için en bilinen biyokütle şeker kamışıdır. Ancak buğday ve diğer tahıllar, şeker pancarı ve tahta gibi biyokütleler de kullanılabilir. Etanol üretimi temel olarak bir fermantasyon teknolojisidir. Biyokütle yapısından ezilerek ortaya çıkarılan şeker, su ve maya ile birleştirilerek ılık bir ortamda bekletilir (Demirbaş 2001).

6.2 TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz prosesleri ısı ile kütle dönüşümü sağlayan termokimyasal dönüşüm süreçleridir. Gazlaştırma işlemi biyokütleden elde edilebilecek gaz ürün miktarının artırılması amacıyla yüksek sıcaklıkların kullanıldığı piroliz benzeri bir süreçtir. Ortaya çıkan gaz karışımı karbon monoksit, hidrojen, metan, karbondioksit ve azottan oluşmaktadır. Ortaya çıkan gaz, ısı ve buhar üretimi için yakılabilir veya elektrik üretiminde kullanılabilir (Demirbaş 2001, 2003, McKendry 2002).

Sıvılaştırma işlemi kataliz varlığında, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta uygulanan bir termokimyasal dönüşüm prosesidir. Sıvılaştırma sonucunda satılabilir ürünler oluşmaktadır ancak üretiminde kullanılan sistemin karmaşık ve pahalı olmasından dolayı çok fazla kullanılmamaktadır (Demirbaş 2001).

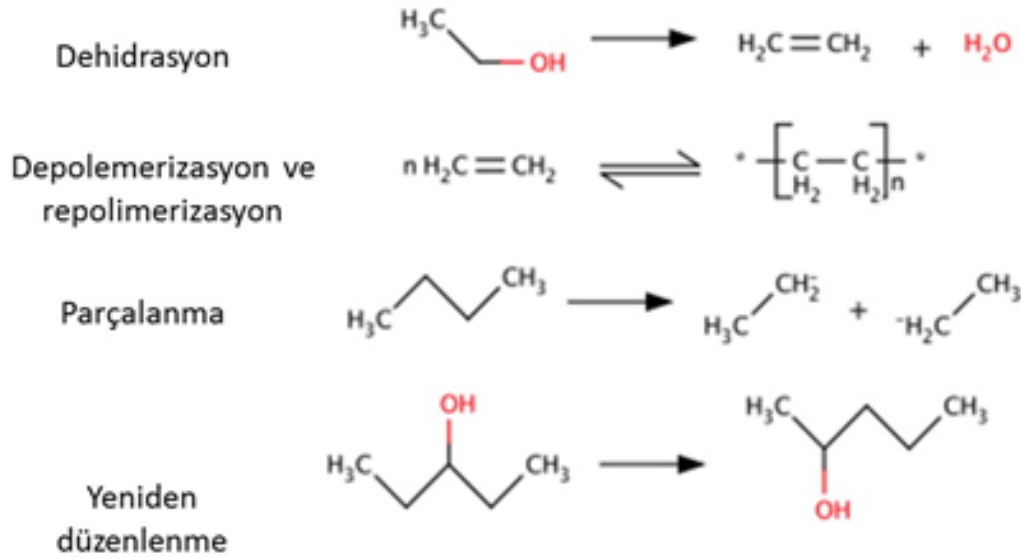
Biyokütle pirolizi, biyokütlenin bünyesinde bulunan organik kısmın oksijen yokluğunda termal bozunuma uğratarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Piroliz yöntemi biyokütleden çeşitli türlerde ticari yakıt, solvent, farklı kimyasallar ve diğer ürünlerin üretimi amacıyla kullanılmaktadır (Yaman 2004).

Organik maddenin pirolizi oldukça karmaşık bir süreçtir ve bu maddenin inert ortamda yakılması ile birbiri ardına eşzamanlı ve karmaşık reaksiyonlar görülmektedir. Organik maddenin termal bozunumu hava/oksijen yokluğunda 350-550 °C arasında başlayarak 700-800 °C ye kadar devam etmektedir. Biyokütle içerisinde bulunan uzun zincirli karbon, hidrojen ve oksijen içeren bileşikler; gaz, yoğunlaşabilen buhar (katran ve petrol) ve katı karbon formunda daha küçük moleküllere ayrılırlar. Her bir bileşiğin bozunma hızı ve miktarı reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, reaktör şekli ve besleme ile ilişkilidir (Jahirul vd. 2012).

Bitki kökenli biyokütle yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi temel bileşenlerin etkileşiminin incelenmesi oldukça zor ve karmaşıktır. Hemiselüloz ve lignin arasındaki etkileşim, lignin türevli fenollerin oluşumunu desteklerken hidrokarbon oluşumunu engellemektedir. Ligninin aynı zamanda selülozla olan etkileşimi de levoglukozaanın polimerleşmesini engellemekte ve buna bağlı olarak biyo-katı oluşumunu azaltmaktadır. Selüloz hemiselüloz etkileşimi ise piroliz ürünlerinin dağılımında en az etkisi olan etkileşimlerdir (Kan vd. 2016).

Biyokütle pirolizi sırasında dehidrasyon, depolimerizasyon, izomerizasyon, aromatisasyon, dekarboksilasyon ve yüklenme gibi paralel ve seri pek çok reaksiyon gerçekleşmektedir. Biyokütle pirolizinin temelde 3 basamaktan oluştuğu kabul edilmektedir. Bu basamaklar; (i) serbest nemin buharlaşması, (ii) birincil bozunma ve (iii) ikincil reaksiyonlardır (sıvının ayrılması ve repolimerizasyon) (Vamvuka 2011). Piroliz reaksiyonlarına ait temsili şema Şekil 6.2'de verilmektedir.

Hemiselülozun bozunması ksilen oluşumu ile gösterilir ve 250-350 °C arasında görülür. Selüloz bozunması 325-400 °C arasında görülür ve levoglukoza oluşumu ile gösterilir. Lignin en kararlı bileşendir ve 300-550 °C arasında bozunmaktadır (Kan vd. 2016).



Şekil 6.2 Piroliz reaksiyonları temsili gösterim (Liu vd. 2014).

İşletme koşullarına bağlı olarak konvansiyonel piroliz (karbonizasyon), hızlı piroliz ve flaş piroliz olmak üzere 3 alt sınıfa ayrılmaktadır. Farklı piroliz türleri için işletme parametreleri ve oluşan ürünlerin dağılımı Çizelge 6.1’de verilmiştir (Patwardhan 2010).

Çizelge 6.1 Farklı piroliz türleri için işletme parametreleri (Patwardhan 2010).

	Konvansiyonel piroliz	Hızlı piroliz	Flaş Piroliz
Piroliz sıcaklığı (°C)	400-600	400-600	650-900
Isıtma hızı	<50 °C/dk	~ 1000°C/s	~ 1000°C/s
Alıkonma süresi	5-30 dk	<5 s	<0,1 s
Katı (%)	<35	<25	<20
Biyo sıvı(%)	<30	<75	<20
Gaz(%)	40	<20	<70

Günümüzde en çok kullanılan hızlı veya flaş pirolizdir (Demirbas ve Arin 2002). Konvansiyonel veya yavaş pirolizde düşük ısıtma hızı ve uzun buhar alıkonma zamanı uygulanarak katı oluşumu en yüksek seviyeye çıkarılır. Biyokütlenin hızlı bir şekilde ısıtılarak

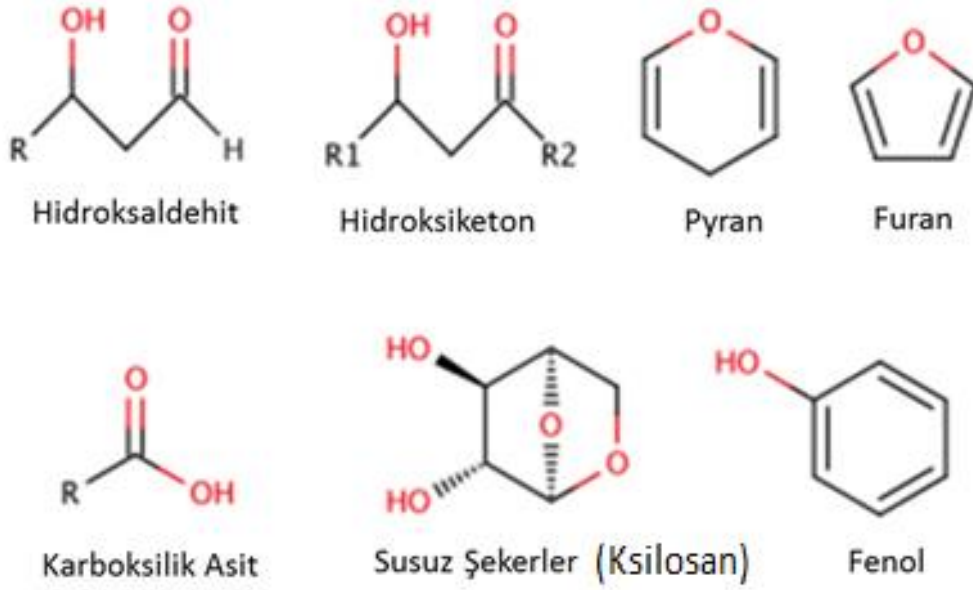
orta sıcaklığa getirilmesi (500 °C) ve buharın yoğunlaştırılması ise hızlı piroliz olarak isimlendirilmektedir. Flaş pirolizde ise çok yüksek sıcaklıklarda düşük reaksiyon sürelerinde ana ürün olarak gaz üretiminin sağlandığı piroliz türüdür

Biyokütle pirolizi sonucunda ortaya çıkan katı kısım çok halkalı yapılardan oluşmaktadır. Molekül içi ve moleküller arası yeniden düzenleme reaksiyonları sonucunda ortaya çıkar, bu düzenleme katı yapısının yüksek oranda ağ yapısında olmasını ve ısıya dayanıklı olmasını sağlar. Bu aşamadaki temel basamaklar benzen halkalarının oluşumu ve bu halkaların çok halkalı yapılar oluşturmalarıdır. Tüm bu yeniden düzenleme reaksiyonları sonucunda su ve yoğunlaşamayan gazlar ortaya çıkar (Collard ve Blin 2014).

Piroliz sonucunda sıvı ürün elde etmek isteniyorsa hızlı veya flaş piroliz teknikleri önerilmektedir. Piroliz sıvı ürünü; koyu kahverengi, akışkan organik karışımli bir sıvıdır. Bileşiminde asitler, alkoller, ketonlar, aldehytlar, fenoller, esterler, şeker türleri, furanlar, alkenler, azotlu bileşikler ve farklı oksijenli bileşikler gibi yüzlerce türde farklı bileşik bulunmaktadır. Şekil 6.3'te piroliz sıvısı içerisinde bulunan temel bileşiklerin kimyasal yapıları görülmektedir. Piroliz sıvı ürünü içerisinde bulunan temel bileşik grupları Çizelge 6.2'de verilmiştir. Ayrıntılı kimyasal içeriği ve kullanım alanları ise Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Biyo sıvıların üst ısıl değeri oldukça yüksektir ve 15-20 Mj/kg arasında değişmektedir. Bu ısıl değer tipik bir petrol yakıtının (42-45 Mj/kg) %40-50'si kadardır (Demirbas 2007, Yaman 2004). Bu durum biyokütlenin yapısında bulunan yüksek oksijen miktarı ile ilgilidir (%35-40 civarında). Bu avantajının yanısıra piroliz sıvısı için en önemli problem karboksilik asitlerden kaynaklanan düşük pH (2-3,7) değerleridir (Kan vd. 2016).

Biyo-yakıtlar kazan, türbin, yanma odaları ve dizel motorlar üzerinde elektrik ve ısı üretimi amaçlarıyla yakıt olarak test edilmiştir. Dizel motorlarında belirli süreyle başarılı bir şekilde ateşleme yapmıştır ancak uzun süreli işletmelerde başarısızlığa uğramıştır. Bunun sebebi ise uçuculuğunun düşük, viskozitesinin, koklaşma ve korozivitesinin de yüksek olmasıdır. Tüm bu sebeplerden dolayı piroliz sıvı ürününün kullanım öncesi iyileştirilmesi gerekmektedir (Chiaromonti vd. 2003, Kan vd. 2016).



Şekil 6.3 Piroliz sıvısının içerisinde bulunan temel bileşik gruplarının yapısı (Liu vd. 2014).

Çizelge 6.2 Biyo sıvı içerisinde bulunan bileşik sınıfları (Wild 2011).

Bileşik Sınıfı	Bileşim (Biyo sıvılarda bulunan organiklerin kütle yüzdeleri)
C ₁ bileşikleri (Formik asit, metanol, formaldehit)	5-10
C ₂ -C ₄ lineer hidroksil ve oksa içerikli aldehit ve ketonlar	15-35
Hidroksil, hidroksimetil ve /veya okso içerikli furanlar, furanozlar ve Piranozlar (C ₅ -C ₆)	10-20
Susuz şekerler susuz oligosakkaritler (C ₆)	6-10
Suda çözünür oligomerik ve polimerik karbonhidrat fraksiyonları	5-10
Fenolün monomerik metoksi bileşikleri	6-15
Pirolitik lignin	15-30

Çizelge 6.3 Lignoselülozik biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen kimyasal ürünler (Wild 2011).

Biyokütle bileşimi	Piroliz ürünü	Kullanım alanı
Hemiselüloz (150-300°C)	Asetik asit	Kimyasal, sirke (gıda), temizlik ürünleri, vinil asetat, asetik anhidrit, esterler, çözücüler, buz çözücü(kalsiyum asetat)
	Furfural	Ara ticari kimyasallar, solventler, reçineler, yapıştırıcılar, gıda tatlandırıcıları
	Furan, furanon, metanol, diğer C ₁ -C ₄ oksijenli bileşikleri (formaldehit, hidroksiasetaldehit, aseton, asetol, lakton vs) C ₅ ve C ₆ susuz şekerler,	
	Hümkik maddeler	
Selüloz (200-400°C)	Levoglukoza	Glikoz, polimerler, antibiyotikler
	Hidroksi-asetaldehit	
	1,6 anhidro-β-D-glucofuranoz, furfural, hidroksi metilfurfural, furan, diğer C ₁ -C ₄ oksijenli bileşikler (metanol, formaldehit, formik asit, aseton, asetol, lakton, vs)	
	Metoksi-fenoller (gayakoller)	İnce kimyasallar, farmasötikler, gıda tatlandırıcıları, koku endüstrisi, kitle kimyasalları, ağaç yapıştırıcıları, reçineler, plastikler,
Dimetoksi-fenoller (syringol)		
Katekoller		
Fenoller		
Alkil fenoller		
Metanol		
Lignin (150-600°C)	Diğer oksijenli bileşikler(kumarin), furfural, asetik asit, diğer C ₁ -C ₄ oksijenli bileşikler (formaldehit, formik asit, aseton, asetol, lakton, vs)	Yakıt katkı maddeleri, Kitle kimyasallar, çözücüler, yakıt, antifiriz, etanol denatürant, biyo dizel
	Pirolitik lignin	
	Tüm Biyokütle (100-600°C)	Katkı maddeleri (ör. terpenler)
	Piroliz katısı	Yakıt, toprak iyileştirici, aktif karbon, metalürji,
	Piroliz sıvısı	Sıvı yakıt, kimyasal üretimi için hammadde
	Gazlar (ör. CO, CO ₂ , CH ₄)	Yakıt

BÖLÜM 7

MATERYAL METOT

Gerçekleştirilen çalışmada öncelikli olarak kağıt fabrikası atıklarından sorbent malzeme üretimi için kullanılacak olan malzemenin seçim işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla basit ön işlemler sonucunda malzemenin petrol sorplama miktarları hesaplanmıştır. Malzeme seçiminin ardından çalışma basamakları;

- Seçilen atık malzemenin mekanik işlemler ile kabartılarak yüzey alanının artırılması
- Mekanik iyileştirilme yapılmış malzemenin organosilan çözeltileri ile kaplanarak su sorplama miktarının azaltılması
- Üretilen sorbent malzemenin bertaraf seçeneklerinin değerlendirilmesi amacıyla; kullanım sonrası ek yakıt olarak yakma veya piroliz ile farklı ürünler üretme seçenekleri ve
- Üretilen sorbentin birim maliyet hesabı olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşaması olan mekanik iyileştirme çalışması, atık malzemenin kimyasal yapısını değiştirmeden petrol sorplama miktarının artırılması amacıyla uygulanacak fiziksel işlemler üzerinde yoğunlaşmaktadır.

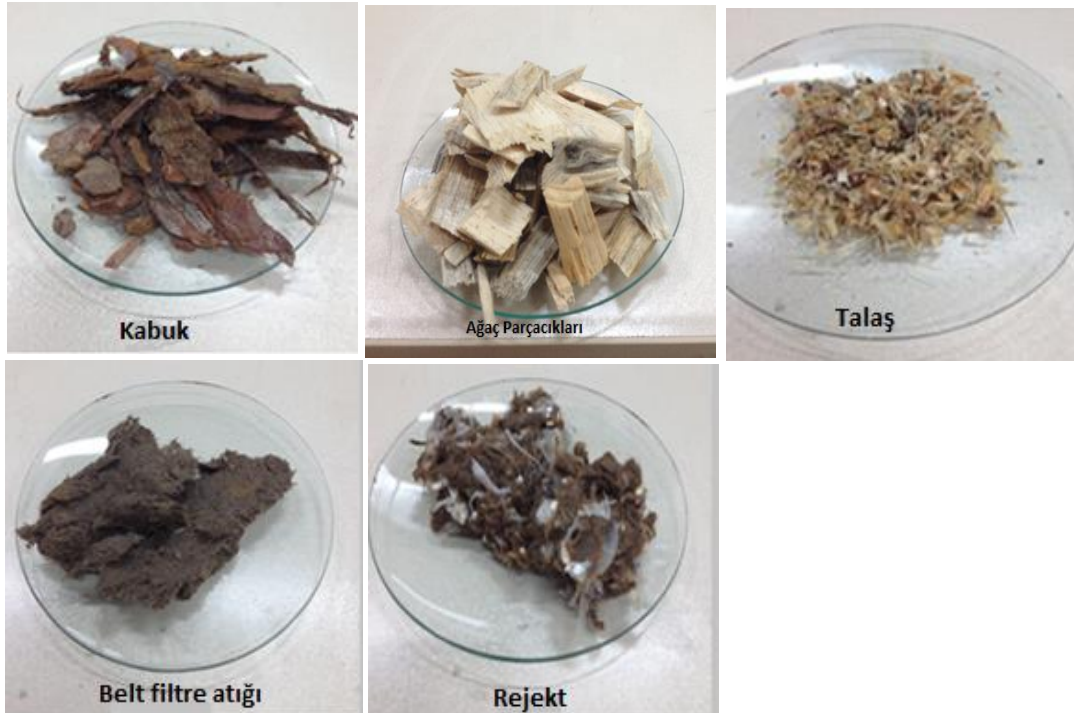
İkinci basamakta yüzey iyileştirilmesi yapılarak sorbentlerde istenilmeyen bir özellik olan su sorpsiyonunun azaltılması ve sorbentin su yüzeyinde kalması amaçlanmaktadır. Yüzey iyileştirme işlemleri organosilan çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, sorbentin yeniden kullanım ve bertaraf olanakları araştırılmıştır. Öncelikle sorbentin yeniden kullanım için uygun olup olmadığı ve sorbentten geri kazanılabilecek petrol miktarları belirlenmiştir. Sorbentin kullanım öncesi ve sonrası kalorifik değerleri belirlenmiştir. Son kısımda ise kullanılan sorbentten elde edilebilecek yeni ürünler araştırılmış ve bu amaçla piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

7.1 DENEYLERDE KULLANILAN ATIK MALZEMENİN SEÇİMİ

Kraft kağıt fabrikaları ürettikleri her bir ton kağıt hamuru başına yaklaşık olarak 43 kg katı atık üretmektedir. OYKA kağıt fabrikasında ise bu değer 70 kg'dır. Ortaya çıkan atıklar genel olarak selüloz üretimi ile ilgili atıklar ve kağıt üretimi ile ilgili atıklar olmak üzere 2 kısımda incelenebilir. Fabrikada ortaya çıkan atıkların bir kısmı proseste değerlendirilmekte olup bir kısmı ise fabrika içerisindeki sahada depolanmaktadır. Bir kısmı ise biyokütle kazanında yakılarak enerji eldesi için kullanılmaktadır (Köse 2010).

Yongalama tesisinden 72 ton/gün kabuk ve 22 ton/gün talaş ortaya çıkmakta ve ortaya çıkan bu atıklar biyokütle kazanında yakılmaktadır. Atıksu arıtma tesisi belt filtre ünitesinden kuru bazda 3 ton /gün atık çıkmakta ve biyokütle kazanında yakılmaktadır. Biyokütle yakma kazanından 8 ton/gün cüruf ve 3 ton/gün kül ortaya çıkmakta ancak henüz işletme içerisinde bir kullanım alanı bulunmamaktadır. Eski kağıt işleme tesisinden ortaya çıkan rejektler 0,5 ton/gün olarak ortaya çıkmakta ve işletme içerisinde kullanımı bulunmamaktadır (Köse 2010). Tesisten alınan atık malzemelere ilişkin görüntüler Şekil 7.1'de verilmektedir.



Şekil 7.1 Tesisten alınan atık malzemelere ilişkin görüntüler.

OYKA kağıt fabrikasından 4 farklı atık numunesi alınmıştır. Bu atıklar;

- Odunların kabuklarından ayrıldığı ilk birimden kabuk atıkları,
- Parçalandığı kısımdan ağaç kabuğu parçacıkları ve talaş atıkları,
- Atık kağıt tesisi çıkışından rejekt atıkları
- Belt filtre atıklarından oluşmaktadır.

Fabrikadan alınan atık malzemeler üzerinde basit ön işlemler uygulanarak bu işlemler sonucunda petrol sorpsiyonu miktarları hesaplanmıştır. Belirlenen petrol sorpsiyonu değerlerine göre sorbent üretimi için kullanılacak malzeme seçilmiştir.

7.2 ATIK KARAKTERİZASYONU

Atık malzemenin lif uzunluklarının ve yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleri çekilmiş, yüzey fonksiyonel grupları FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Malzemenin yüzey alanı BET analizi ile su itme-çekme özelliği kontak açısı ölçümü ile tespit edilmiştir. SEM ve FTIR analizleri Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde, BET ve kontak açısı ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yaptırılmıştır. Isıl değer ölçümleri Türkiye Taşkömürü Kurumu Zonguldak Müessesesi Laboratuvarı'nda bombalı kalorimetre ile gerçekleştirilmiştir.

SEM Görüntüleme

SEM analizi için FEI marka Quanta 450 FEG elektron mikroskobu ve ETD detektör kullanılmıştır. Kullanılan malzeme yüksek sıcaklıkta bozunabilir bir malzeme olması sebebiyle SEM görüntüleme öncesinde altın ile kaplanmıştır. Yüzey kaplaması yapılmış malzemeler için SEM-EDX taraması yapılmıştır.

FTIR analizi

FTIR analizi Perkin Elmer marka cihaz ile 4000-600 cm⁻¹ dalga boyunda 4cm⁻¹ çözünürlükte ve 20 taramanın ortalaması olarak alınmıştır.

BET Yüzey alanı

Yüzey Karakterizasyon Cihazı ile çok noktalı BET alanı analizi yapılmıştır. Numuneler deney öncesinde var olan suyun uzaklaştırılması için 200°C'de degas ünitesine yerleştirilmiştir. Bu

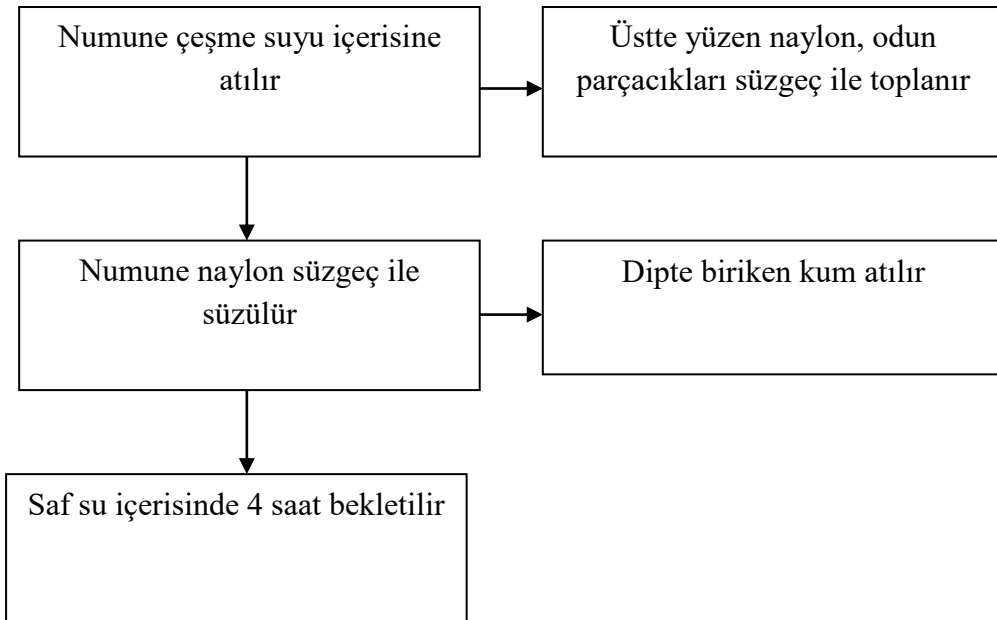
işlemin ardından azot gazı analize tabi tutularak adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve yüzey alanı hesaplanmıştır.

Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı KSV/Attension Theta Temas Açısı ve Yüzey Gerilim Ölçüm cihazı ile saf su kullanılarak 60 sn süresince ölçülmüştür. Her numune üzerinde en az 5 damladan ölçüm alınmıştır.

7.3 ATIK MALZEMEYE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

Kağıt fabrikasından alınan atık malzeme bol miktarda naylon, odun parçacıkları, strafor parçacıkları ve kum taneleri gibi yabancı maddeler içermektedir. Bu kirliliklerin giderilerek gözeneklerin açılması amacıyla malzeme ilk olarak çeşme suyu ile birkaç kez yıkanmıştır. Çeşme suyu dolu bir kap içerisine alınan malzemede bulunan naylon, tahta parçaları ve strafor atıkları ağırlık farkından dolayı su yüzeyinden plastik süzgeçler yardımıyla toplanmıştır. Kum gibi daha ağır kirlilikler ise tabanda biriktirilerek uzaklaştırılmıştır. Malzeme saf su içerisinde 4 saat bekletilmiş ve oda sıcaklığında 1 gün kurutulmuştur. Yönteme ilişkin akış şeması şekil 7.2’de verilmektedir.



Şekil 7.2 Malzeme ön işlem akım şeması.

7.4 MEKANİK İYİLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Mekanik iyileştirme malzemenin kabartılarak yüzey alanının ve buna bağlı olarak da petrol sorpsiyonunun artırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Mekanik iyileştirme iki aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalardan ilki;

- En iyi kabartma sağlayacak kurutma sıcaklığı ve nem içeriğinin belirlenmesi, diğeri
- Optimum rondolama süresinin belirlenmesidir

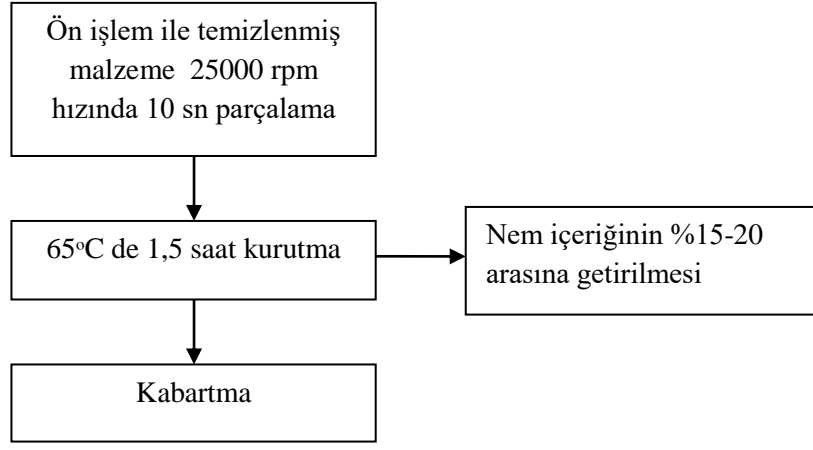
Kurutma işlemi Protherm fanlı etüv ile, kabartma işlemleri KENWOOD Hb891 ev tipi blender ile, tüm tartım işlemleri ise Schimadzu ATX 224 hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.3).



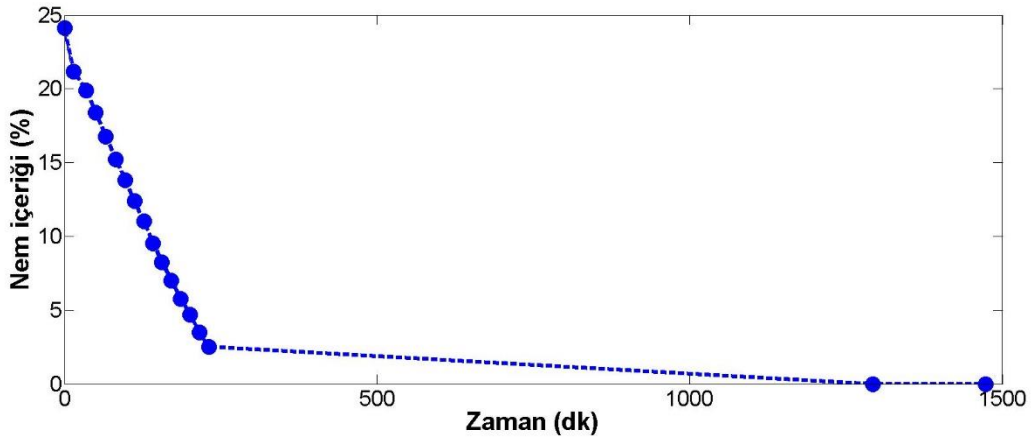
Şekil 7.3 Deneylerde kullanılan hassas terazi, bıçaklı doğrayıcı ve fanlı etüv.

Mekanik iyileştirme çalışmalarında nem içeriğinin kabartma verimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiş ve ilk olarak kabartma için en uygun nem içeriği belirlenmiştir. Kurutma sıcaklığı olarak 65°C ve 100°C denenmiş ancak yüksek sıcaklıklarda (100°C) malzemenin hızlı bir şekilde kuruyup sertleşerek kabartma veriminin düştüğü, 65°C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklarda ise nemin daha yavaş kaybolduğu ve kabartmanın daha verimli olduğu anlaşılmıştır. Kabartma yöntemine ilişkin akış şeması Şekil 7.4'te verilmektedir.

Şekil 7.5'te zamana bağlı nem içeriği değişimi verilmiştir. Bu amaçla malzemeler 65°C'de kurutularak her 15 dk'da bir ağırlığı ölçülmüştür. Deney 25 saat boyunca sürdürülmüştür. Ve malzemenin son 3 ölçümünde sabit tartıma geldiği belirlenmiştir.



Şekil 7.4 Uygun nem içeriğinin belirlenmesi için akım şeması.

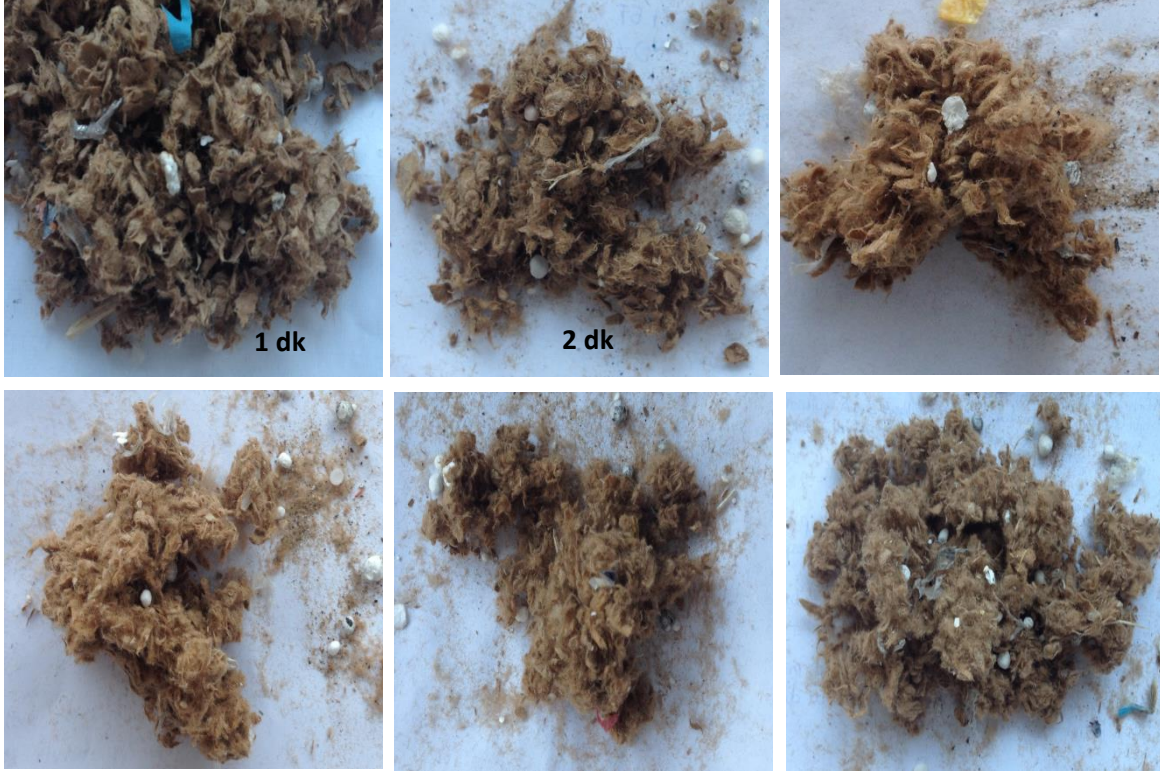


Şekil 7.5 Atık malzemenin zamana bağlı nem içeriği değişimi.

Şekil 7.5'te de görüldüğü gibi malzemenin istenen nem içeriği olan %15-20 değerine getirilmesi için 60-90 dk arasında kurutulması gerekmektedir. İstenen nem içeriği değerine getirilen malzeme ikinci aşamada 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 dk süresince bıçaklı doğrayıcı ile kabartılarak en uygun kabartma süresi belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda en uygun koşulların,

- Malzemenin ön işlem ile temizlenmesi ve oda ısısında kurutulması
- 65°C de 1,5 saat kurutma (nem içeriğinin %15-20 arasına getirilmesi),
- Hızlı kademedeki kabartma.

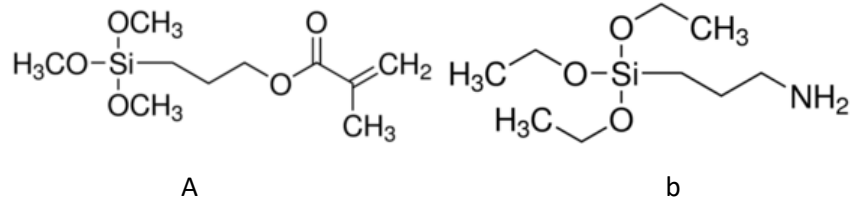
Tüm bu işlemler sonrasında malzemenin pamuksu bir yapıya ulaştığı Şekil 7.6'da görülmektedir. Malzeme son kurutma işlemi için 65°C'de 3-5 saat kurutulmuş olarak petrol sorpsiyonu deneylerine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 7.6 Farklı kabartma sürelerinde kabartılarak hazırlanmış malzeme.

7.5 YÜZEY KAPLAMA İŞLEMLERİ

Mekanik olarak iyileştirilmiş malzemenin su sorpsiyonunun azaltılması amacıyla gerçekleştirilen yüzey kaplama işlemleri için organosilan çözeltisi kullanılmıştır. Literatürde selülöz için en çok kullanılan yüzey iyileştirici organosilanlar 3- aminopropyltrimetoksisilane (Abdelmouleh vd. 2005, Brochier Salon vd. 2005, Feng vd. 2015, Rong vd. 2001) ve 3-(Trimetoksisilyl)propyl methacrylate (Abdelmouleh vd. 2005, Brochier Salon vd. 2005, Castellano vd. 2004, Likon vd. 2011) dir. Bu yüzden yüzey kaplama işlemlerinde 3- aminopropyltrimetoksisilane ve 3-(Trimetoksisilyl)propyl methacrylate kullanılmıştır. Silanların kimyasal yapıları Şekil 7.7 a ve b'de verilmektedir.



Şekil 7.7 a)3-(Trimetoksil)propil metakrilat b) 3- aminopropiltrimetoksilan.

Farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen silan ile yüzey kaplama çalışmalarında hidroliz çözeltisi derişimleri, hidroliz süresi ve kurutma sıcaklığı farklılık göstermektedir. Hidroliz çözeltisi olarak sıklıkla 60/40 (Le Moigne vd. 2014) veya 80/20 (Abdelmouleh vd. 2005, Brochier Salon vd. 2005, Ifuku ve Yano 2015, Zhou vd. 2014) etanol/su çözeltisi hazırlanmakta ve bu çözelti belirli bir süre hidroliz için bekletilmektedir. Literatürde hidroliz için 1saat (Le Moigne vd. 2014) ve 24 saat (Abdelmouleh vd. 2005, Castellano vd. 2004, Lu vd. 2008, Zhou vd. 2014) arasında değişen süreler öngörülmektedir. Hidroliz çözeltisi içerisinde numunenin bekletilme süresi 1 saat (Valadez-Gonzalez vd. 1999), 2 saat (Abdelmouleh vd. 2005, Brochier Salon vd. 2005, Ifuku ve Yano 2015, Salon vd. 2007), 4 saat (Matsumoto vd. 2002)ve 24 saat (Abdelmouleh vd. 2005, Castellano vd. 2004, Le Moigne vd. 2014, Lu vd. 2008) arasında değişmektedir. Araştırmacıların çoğu hidroliz çözeltisi pH değerini 3,5-4,5 (Valadez-Gonzalez vd. 1999) aralığında belirlemiştir. Silan ile reaksiyona giren malzemelerin 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda muamele edilerek kimyasal bağlanmanın gerçekleşmesi sağlanmıştır (Abdelmouleh vd. 2005, Le Moigne vd. 2014, Salon vd. 2007). Kimyasal olarak bağlanmayan yapılar ise kurutma işleminin ardından çözücü ile ekstrakte edilerek uzaklaştırılmıştır.

Yüzey Kaplama İşlemleri

Tüm bu literatür araştırmalarının ışığında, yüzey kaplama çalışmalarında 80/20 etanol/su karışımı içerisinde %0,5, 1, 2,5, 5 ve 10 (w/w) olacak şekilde silan eklenerek çözeltinin pH'ı asetik asit ile 3,5-4,5 arasına ayarlanmıştır. Silanların tamamıyla hidroliz olması için çözelti 24 saat boyunca karıştırılmış ve bu sürenin sonunda içerisinde mekanik olarak iyileştirilmiş malzemedan 2 g eklenmiştir. Çözelti malzeme ile birlikte 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon süresinin ardından malzeme süzölmüş ve kimyasal bağların oluşması için fanlı etüvde 120 °C'de kurutulmuştur. Fiziksel olarak bağlanmış olan silanların giderilmesi için literatürdeki çalışmalarda kullanılan ekstraksiyon yöntemi kullanılmış olup, bu yönteme göre;

malzeme 24 saat boyunca etanol ile soxhlet cihazında ekstrakte edilmiştir (Castellano vd. 2004, Zhou vd. 2014).

7.6 PETROL SORPSİYONU DENEYLERİ

Petrol sorpsiyonu deneyleri ASTM F726-12 yöntemi uyarınca gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde göre rulo, tabaka ve örtü biçimindeki ticari sorbentler Tip1 sorbent olarak, parçacık veya granül biçimindeki sorbentler ise Tip 2 sorbentler olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre kağıt fabrikasından seçilen atık malzemeden elde edilecek olan sorbent Tip 2 sorbent sınıfına girmektedir. Metoda göre petrol adsorbsiyon deneyleri hafif, orta, ağır ve bozulmuş (emülsifiye) petrol türevleri gibi farklı viskozite ve yoğunluktaki petrol türevleri için denenmelidir. Yöntem içerisinde petrol sorpsiyonu deneyleri için kullanılacak olan petrol türevlerine ait örnekler Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1 ASTM F726-12 yöntemine göre kullanılacak farklı petrol türevleri ve özellikleri.

Petrol türü	Viskozite aralığı (cP)	Yoğunluk aralığı	Örnek
Hafif	1-10	0,82-0,87	Dizel, mineral yağ
Orta	200-400	0,86-0,97	Ham petrol, kanola, mineral yağ
Ağır	1500-2500	0,93-1	Bunker C, kalıntı yakıt, mineral yağ
Bozulmuş	8000-10000	0,93-1	Emülsifiye ham petrol, mineral yağ

Çalışmalarda hafif türev olarak dizel (OMV Petrol Ofisi A.Ş.) ve daha ağır türevler olarak iki farklı yoğunlukta makine yağı (OMV Petrol Ofisi A.Ş.) kullanılmıştır. Kullanılan petrol türevlerinin özellikleri Çizelge 7.2’de verilmektedir.

Çizelge 7.2 Deneylerde kullanılan petrol türevlerinin özellikleri.

	Yoğunluk (kg/m ³)	Viskozite(mm ² /s)		Parlama Noktası (°C)	Kaynak
Dizel	828,7	820-845		62	(POAS 2012)
0W30	0,856 (15°C)	40 °C	53	223	(POAS 2015)
		100°C	9,6		
10W30	0,880 (15°C)	40 °C	70	226	(POAS 2015)
		100°C	10,8		

ASTM F726-12 yöntemine göre, petrol sorpsiyonunun belirlenmesi için en az 4 g olacak şekilde numune tartılır ve petrol dolu kap (Tip 1 ve Tip 2 sorbentler için 19 cm çapında ve 10 cm derinliğinde borosilikat cam kap) içerisine atılır. 15 dk sonra numune delikli süzgeç yardımı ile petrol içerisinden çıkartılarak, hafif petrol türevleri için 30 ± 2 sn, ağır türevler için 2 dk süzdürülür. Son ağırlığı tartılır ve aradaki farktan birim sorbent başına sorplanan petrol miktarı hesaplanır. Aynı işlemler sorbent malzemenin petrol içerisine atılıp 24 saat bekletilmesi yoluyla tekrarlanır. Birim sorbent başına sorplanan petrol miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{Petrol adsorpsiyonu} \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{S_s - S_0}{S_0} \quad (7.1)$$

S_s = Sorbentin petrol sorpladıktan sonraki ağırlığı (g)

S_0 = Sorbentin kuru ağırlığı (g)

Deneyler gerçekleştirilirken ASTM F726-12 yönteminin uygulanması sırasında birtakım problemlerle karşılaşmıştır. Bazargan vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada farklı araştırmacıların da bu problemlerle karşılaştıkları belirtilmiştir. Sonuçların tutarlılığı ve karşılaştırılabilirliği açısından yöntemle ilişkin karşılaşılan problemler ve olası çözüm önerileri Çizelge 7.3'te sunulmuştur (Bazargan vd. 2015).

Petrol sorpsiyonu konusunda yapılan çalışmalarda sorbent olarak kullanılacak malzemelerin petrol sorpsiyonunun belirlenmesi sırasında gerçekleştirilen deneylerde araştırmacıların farklı temas süresi, farklı süzme süreleri ve farklı sorbent dozajları ile deneylerini gerçekleştirdikleri görülmektedir. Çizelge 7.4'te farklı çalışmalara ait temas süresi, süzme süresi ve sorbent dozajı verileri gösterilmektedir.

Çizelge 7.3. ASTM metodu ile ilgili eksiklikler ve çözüm önerileri (Bazargan vd. 2015).

Problem	Çözüm Önerisi
Temas ve süzme süresi	<ul style="list-style-type: none"> Sorbentin doyumluğa ulaşması için yeterli süre petrol ile temas ettirilmelidir. Çalışmalarda farklı süzme süreleri uygulanmalı ve her süzme zamanı için maksimum sorpsiyon kapasitesi belirtilmelidir. Denge sorpsiyon kapasitesi bulunmalıdır.
Numune miktarı	<ul style="list-style-type: none"> Farklı numune miktarları ile deney gerçekleştirilerek arada fark olup olmadığı test edilmelidir.

Çizelge 7.4 Farklı çalışmalarda kullanılan temas süresi ve süzme süresi değerleri.

Temas süresi	Süzülme süresi	Sorbent miktarı	Kaynak
Belirtilmemiş	10 s sonrasında kağıt ile tabanını silme		(Wang vd. 2012)
1-90 dk arası	1 dk		(Abdelwahab 2013)
2 saat	30 sn		(Feng vd. 2015)
15 dk	5 dk	0,25-3	(Husseien vd. 2009)
5, 20, 40, 60 ve 1440 dk	5 dk vakum ile	0,5	(Annunciado vd. 2005)

Bu tür çalışmalarda sorbentin petrol ile temas süresi, sorbentin doygunluk noktasına ulaşmasını sağlayacak kadar uzun olmalıdır. Süzülme süresi ise sorbent tarafından tutulan sıvının yerçekimi ile süzülen kısmını temsil edecek kadar uzun olmalıdır. Eğer bu süre yeterince uzun tutulmazsa sonuçlar yanlış bir şekilde yüksek çıkabilmektedir. Bu durum da gerçekleştirilen çalışmalarda farklı sonuçlarla karşılaşılmasına sebep olmaktadır (Bazargan vd. 2015). Bu çalışmada farklı sorbent dozajı, farklı süzme süresi, zamana bağlı petrol sorpsiyonu ve sorbentin yeniden kullanılabilirliği de incelenerek uygun deney koşulları belirlenmiştir.

Farklı sorbent dozajlarının petrol sorpsiyonu üzerindeki etkisi

Aşırı numune kullanımının engellenmesi amacıyla farklı numune miktarlarının petrol sorpsiyonu üzerinde bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. 0,5; 1; 2,5 ve 4g malzeme kullanılarak atık malzemenin petrol sorplama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı temas sürelerinin petrol sorpsiyonu üzerindeki etkisi

Malzeme petrol içerisine atıldıktan sonra saniyeler içerisinde maksimum sorpsiyon kapasitesi değerine ulaşmaktadır. Malzeme petrol dolu kap içerisine atılarak 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 sn ve 24 saat sonra sorpsiyon değeri hesaplanmıştır. Zamana bağlı petrol sorpsiyonu değerlerinden sorbentin absorpsiyon kinetikleri elde edilmiştir.

Farklı süzme sürelerinin petrol sorpsiyonu üzerindeki etkisi

ASTM F726-12 yöntemine göre elde edilen petrol sorpsiyonu değerleri hafif petrol türevleri için 30 ± 2 sn, daha ağır petrol türevleri içinse 2 dk süzme süresi sonunda hesaplanan petrol sorpsiyonu değerleridir. Bu değerler maksimum sorbent kapasitesi olarak ifade edilmekte ancak gerçekte sorbentler bu sürelerin sonunda da bünyesine aldıkları petrolün bir kısmını

kaybetmektedir. Sorbentlerin depolanması ve taşınması açısından farklı süzme süreleri sonunda sorbent içerisinde tutulan veya bırakılan petrol miktarları önem taşımaktadır. Bu nedenle denge sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için 30 sn-24 saat aralığında farklı sürelerde sorbent ağırlığı ölçülerek petrol sorpsiyonu belirlenmiştir.

Sorbentten yeniden kullanılabilirliği

Sorbentlerin yeniden kullanılabilirliği ekonomik ve çevresel açıdan oldukça faydalıdır. Bu nedenle sorbentten yeniden kullanılıp kullanılmayacağı ve sorbent içerisinde geri alınabilecek petrol miktarları da hesaplanmıştır. Bu sebeple sorbent süzme seti üzerine yerleştirilmiş ve içerisindeki petrol, dizel için 5 dk, 0W30ve 1OW 30 için ise 7 dk vakum uygulanarak çekilmiştir.

Hareketli ve Durağan Koşullarda Petrol Sorpsiyonu

Sorbent için optimum fiziksel koşulların belirlenmesi ve petrol içerisinde malzeme davranışının incelenmesinin ardından dizel ve farklı yoğunluğa sahip motor yağları ile ASTM726-12 metodunun öngördüğü deneyler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler;

- 15 dk kısa test, durağan koşullar (sadece petrol)
- 15 dk kısa test, durağan koşullar (petrol-su)
- 15 dk kısa test, hareketli koşullar (sadece petrol)
- 15 dk kısa test, hareketli koşullar (petrol-su)

15 dk kısa test, durağan koşullar (sadece petrol)

1 g sorbent petrol dolu cam kap içerisine atılarak 15 dk bekletilir. Bekleme süresinin ardından hafif petrol türevleri için 30 ± 2 sn, daha ağır petrol türevleri içinse 2 dk süzülerek hassas terazide tartılır ve petrol sorpsiyonu hesaplanır.

15 dk kısa test, durağan koşullar (petrol-su)

1000 ml lik behere 600 ml çeşme suyu doldurularak üzerine 0,127; 0,25; 0,5 ve 1cm kalınlığında petrol tabakası oluşturacak şekilde farklı petrol türevlerinden dökülür. 1 g sorbent 6x12 cm boyutunda plastik file içerisinde $0,05-0,06 \text{ g/cm}^3$ yoğunlukta olacak şekilde paketlenerek petrol-su içeren kap içerisine atılır. Hafif petrol türevleri için 30 ± 2 sn, daha ağır petrol türevleri içinse 2 dk süzülerek hassas terazide tartılır ve petrol sorpsiyonu hesaplanır.

15 dk kısa test, hareketli koşullar (sadece petrol)

1 g sorbent yatay çalkalayıcı üzerindeki petrol dolu cam kap içerisine atılarak 15 dk 125 rpm'de çalkalanır (Abdelwahab 2013, Hussein vd. 2009). Bekleme süresinin ardından hafif petrol türevleri için 30 ± 2 sn, daha ağır petrol türevleri içinse 2 dk süzülerek hassas terazide tartılır ve petrol sorpsiyonu hesaplanır.

15 dk kısa test, hareketli koşullar (petrol-su)

1000 ml lik behere 600 ml çeşme suyu doldurularak üzerine 0,127; 0,25; 0,5 ve 1cm kalınlığında petrol tabakası oluşturacak şekilde farklı petrol türevlerinden dökülür. 1 g sorbent 6 x12 cm boyutunda plastik file içerisinde $0,05-0,06 \text{ g/cm}^3$ yoğunlukta olacak şekilde paketlenerek petrol-su içeren kap içerisine atılır. Cam kap yatay çalkalayıcı üzerinde 125 rpm'de 15 dk çalkalanır (Abdelwahab 2013, Hussein vd. 2009). Hafif petrol türevleri için 30 ± 2 sn, daha ağır petrol türevleri içinse 2 dk süzülerek hassas terazide tartılır ve petrol sorpsiyonu hesaplanır.

Toplam Sorpsiyon miktarı

Sorbent beher içerisinden çıkarılarak dizel için 30 ± 2 sn, daha ağır petrol türevleri içinse 2 dk süzülerek hassas terazi üzerinde tartılır. Toplam sorpsiyon miktarı;

$$\text{Toplam Sorpsiyon} \left(\frac{\text{g}}{\text{g}} \right) = \frac{S_s - S_0}{S_0}$$

S_s = Sorbentin sorpsiyon sonundakii ağırlığı (g)

S_0 = Sorbentin kuru ağırlığı (g)

Formülüne göre hesaplanır.

Su Sorplama Yüzdeleri

Sorbent üzerine vakum uygulanarak toplanan sıvı kısım ölçekli mezür içerisinde faz ayrımı için çökmeye bırakılır. Emülsiyon haline gelmiş numunelerin su içeriği Karl Fischer GR Scientific marka Aquamax model KF su analiz cihazı ile belirlenmiştir. 0,250 ml örnek hacminde çalışılmıştır. Ölçekli mezurdaki su hacmi ve emülsiyon haline gelen kısımdaki su hacmi belirlenerek toplanır ve toplam su sorplama yüzdesi belirlenir.

7.7 SORBENT BERTARAF YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Kullanılmış sorbentlerin depolama ve bertaraf seçeneklerinin değerlendirilmesi amacıyla çalışma kapsamında piroliz ve yakma seçenekleri incelenmiştir.

Petrol ile kirlenmiş numunenin başka bir üretim tesisi için alternatif yakıt kaynağı olarak kullanım olanakları araştırılmıştır. Atık malzemenin sorbent haline getirilip petrol üzerine uygulanmasından sonra geri kazanılabilecek petrol miktarının kazanılması ve kalan atık malzemenin yakma kazanlarında ek yakıt olarak kullanılabilme olanağının değerlendirilmesi amacıyla petrol bulaşmış malzemenin ısı değeri kalori bombası kullanılarak belirlenmiştir. Piroliz işlemi sonrasında oluşan katı ürün nem içeriği, uçucu madde ve kül tayini ASTM D1762-84 yöntemine göre gravimetrik olarak, katı ve sıvı kısım C,H,O ve S içerikleri elemental analiz cihazı ile, fonksiyonel gruplar FTIR ve sıvı kısım kimyasal analizler GC-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Kalorimetre ile ısı değeri tayini

Petrol ile kirlenmiş numuneden 1 g tartılarak örnek kabı içerisine alınır. 30 atm basınç altında oksijenli ortamda yakma işlemi gerçekleştirilir.

Piroliz Katsı Nem Tayini

Nem içeriği tayininde kullanılacak olan porselen krozeler kül fırını içerisinde 750°C 10 dk ısıtılır ve ardından desikatörde 1 saat soğutulur. İçerisine 1±0,1 g numune alınarak 105 °C'de 2 saat kurutulur. Desikatörde 1 saat bekletilerek tartım yapılır (ASTM 2013a).

$$\text{Nem içeriği(\%)} = \frac{\text{Num. ağırlığı} - 105^\circ\text{C de kurut.num. ağırlığı}}{105^\circ\text{C de kurut.ağırlık}} \times 100 \quad (7.2)$$

Piroliz Katsı Uçucu Madde Tayini

Kül fırını 950 °C'ye ısıtılır. Nem içeriği tayininde kullanılan numune içeren porselen krozeler fırın içerisine aşamalı olarak alınır. Öncelikle fırın kapısı açık şekilde tutularak kroze fırın kapağının dış köşesinde 2 dk (300 °C), fırın kapağının iç köşesinde 3 dk (500 °C) bekletilir. Numune sonrasında fırının iç kısmına yerleştirilerek kapak kapatılır ve 6 dk bekletilir. Kroze desikatörde 1saat bekletilir ve tartılır (ASTM 2013a).

$$\text{Uçucu Madde (\%)} = \frac{105^{\circ}\text{C de kurut. num. ağırlığı} - 950^{\circ}\text{C de kurut. num. ağırlığı}}{105^{\circ}\text{C de kurut. ağırlık}} \times 100 \quad (7.3)$$

Piroliz Katısı Kül Tayini

Uçucu madde tayininde kullanılan porselen kroze ve numune kül fırınında 750 °C de 6 saat kurutulur. Kroze desikatörde 1saat bekletilir ve tartılır (ASTM 2013a).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{750^{\circ}\text{C de kalan kalıntı}}{105^{\circ}\text{C de kurut. ağırlık}} \times 100 \quad (7.4)$$

Sıvı kısım katı madde içeriği

Sıvı kısım katı madde içeriği ASTM D7579-09 metodu uyarınca belirlenmiştir. 5 g piroliz sıvısı 1:1 metanol/diklorometan içerisinde çözündürülerek 1 mikronluk filtre kağıdı üzerinden süzülür, filtre kağıdı 105 °C’de 30 dk kurutulur. Desikatörde 1 saat bekletilir ve tartılır (ASTM 2013b).

$$\text{Katı (\%)} = \frac{1 \text{ mikronluk filtre kağıdı üzerinde kalan ağırlık}}{\text{Piroliz sıvı örneğinin ağırlığı}} \times 100 \quad (7.5)$$

Sıvı Kısım Kimyasal Bileşim Analizleri

Sıvı kısım için kimyasal bileşim analizi gaz kromatografisi kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesinde Tetrahidrofuran (≥ 99.9 saflıkta, Sigma Lot# SZBD0630V) içerisinde çözdürülmüş ve içerisindeki suyun uzaklaştırılması için NaSO₄ eklenerek bir gece buzdolabında bekletilmiştir. Analizlerde kullanılan GC-MS programı Çizelge 7.5’te verilmektedir. Taşıyıcı gaz olarak 14ml/dk akış hızında helyum gazı kullanılmıştır.

Çizelge 7.5 GC-MS analiz programı.

Fırın programı	40 °C’de 10 dk 5 °C /dk ile 250°C’ye 10 dk 10 °C /dk ile 300°C 20 dk
Toplam Süre	87 dk
Vial boşalma hızı	3 ml /min
Split oranı	10:1
Split akışı	10 ml
Kolon özellikleri (HP5MS)	475C: 30m x 250 µm x 0,25 µm
Akış	1ml/dk

Katı ve Sıvı FTIR analizleri

Sıvı kısım FTIR analizi ön işlem uygulanmadan, katı kısım KBr ile pellet haline getirilerek Perkin Elmer marka cihaz ile 4000-600 cm⁻¹ dalga boyunda 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 4 taramanın ortalaması olarak alınmıştır.

Katı-Sıvı Kısım Elementel Analiz

Katı ve sıvı kısım için C, H, O, N ve S yüzdeleri LECO marka Truspec model elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir. C,N,H elementlerinin analizi 950 °C de, S analizleri 1350°C de yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmiştir. 2 mg'lık örnek kalay ve gümüş kapsüller içinde örnek yükleme kısmına yerleştirilmiştir. Karbon, hidrojen ve kükürt infrared absorpsiyon detektörü, azot ise termal iletkenlik detektörü ile tayin edilmiştir.

Katı-Sıvı Kısım Üst Isıl Değer Hesaplamaları

Üst ısıl değer hesaplamaları piroliz katı ve sıvı ürünler için elementel analiz sonuçlarına göre farklı formüllerle hesaplanmıştır. İlk ve en çok tercih edilen formül Dulong'un formülüdür. 1900'lü yıllarda Dulong tarafından bir maddenin elementel analizi yardımı ile o maddenin üst ısıl değerinin hesaplanabileceği belirtilmiştir. Bazı araştırmacılar bu formül ile gerçekleştirilen hesaplamalarda elde edilen sonuçlar ve gerçek sonuçları karşılaştırdıklarında hata oranının %2'den düşük olduğunu belirtmişlerdir (Buckley 1991). Kükürt içeriği de dikkate alınarak Mott ve Spooner tarafından Dulong'un formülünün düzenlenmiş hali aşağıdaki gibidir,

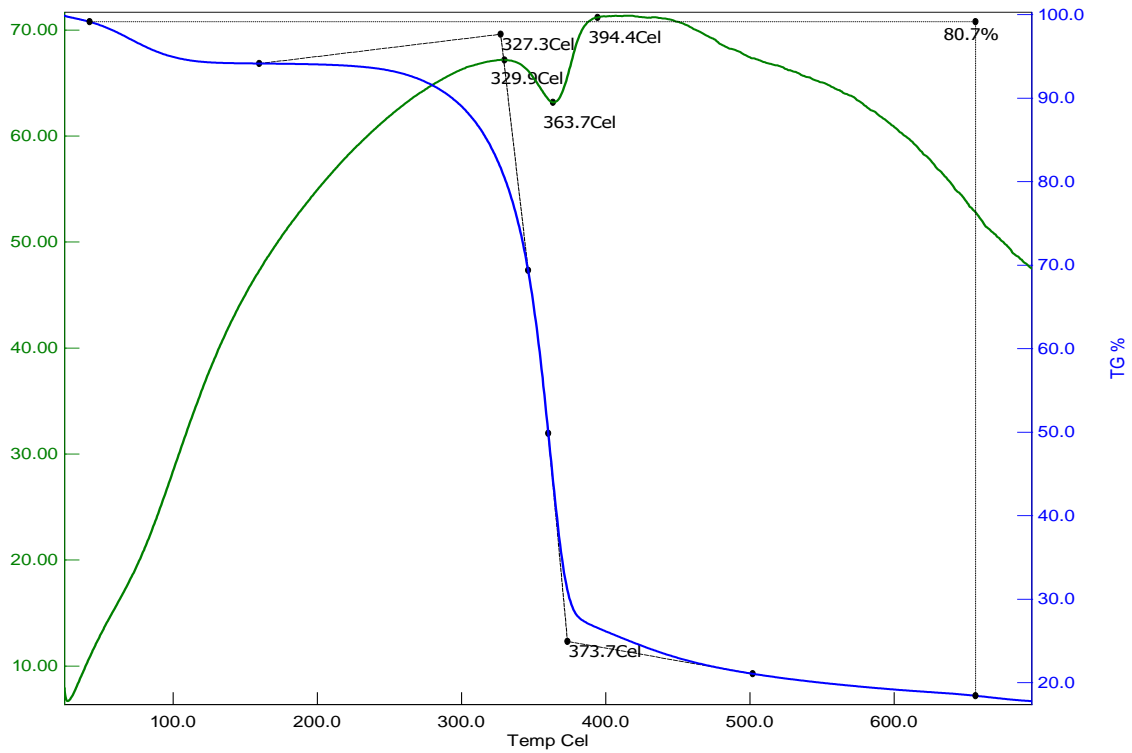
$$\text{Üst Isıl Değer (Mj/kg)} = 0,336 C + 1,418 H - 0,145 O + 0,0941 S \quad (7.6)$$

Demirbaş (1998) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada bitkisel yağların yakıt olarak değerlendirilmesi incelenmiş ve ısıl değerinin belirlenmesinde kalori bombası ve ampirik formüller ile hesaplanan değerler karşılaştırılmıştır. 20 farklı bitkisel yağ ile gerçekleştirilen çalışmada kalori bombası ve formüllerle hesaplanan değerler arasındaki fark %0,05'ten küçük belirtilmiştir (Demirbaş 1998). Literatürdeki bu çalışmalarda kalori bombası ve ampirik formüllerle elde edilen değerlerin oldukça yakın olması elementel analiz sonuçlarının ısıl değer hesaplarında kullanılabileceğini göstermektedir.

Yakma işlemine alternatif olarak petrol ile kirlenmiş numuneden farklı ürünler elde etme olanaklarının araştırılması amacıyla, önemli bir kütle dönüşüm prosesi olan piroliz işlemi bir

seçenek olarak belirlenmiştir. Piroliz deneyleri için literatür araştırması yapılarak farklı biyo kütleler için gerçekleştirilen çalışmalar değerlendirilmiştir. Çalışmalarda biyokütle için genellikle 300-500°C arasındaki sıcaklıklarda konvansiyonel piroliz uygulanmaktadır. Piroliz verimini arttırmak amacıyla kurutma ve boyut küçültme (çoğunlukla 5 mm den küçük olacak şekilde) (Biswal vd. 2013, Demiral ve Kul 2014, Hassan vd. 2016, Mullen ve Boateng 2008, Pittman vd. 2012) gibi işlemlerinin yanı sıra asitle muamele (Pittman vd. 2012) gibi ön işlemler de kullanılmaktadır.

Çalışmada kullanılacak piroliz sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla malzemeye TG-DTA analizi yapılmıştır (Şekil 7.8). Bu analiz sonucunda kütle kaybının 300°C’de başladığı belirlenerek piroliz deneyleri oksijensiz ortamda, 350-600 °C arasında 40 °C/dk’lık sıcaklık artışlarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.8 Sorbent TG-DTA grafiği.

Deneyler Protherm PTF serisi boru tipi yatay fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Fırın içerisi termoçift ile ısıtılmakta, sıcaklık kontrolü Honeywell marka kontrol ünitesi ile sağlanmaktadır. Deneylerde kullanılan piroliz düzeneği Şekil 7.10’da gösterilmektedir. Fırın içerisinde numuneyi yerleştirmek için 4,7 cm çapında 59,7 cm uzunluğunda yüksek ısıya dayanıklı, iki tarafı kapaklı paslanmaz çelik bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör kapağında azot

geçişini sağlayacak bakır bir boru bulunmaktadır (Şekil 7.9). Isı transferinin iyi bir şekilde sağlanması için numune bıçaklı parçalayıcı ile öğütülerek 4 mm çaplı elek ile elenmiştir. 7,5 g numune alınarak reaktörün alt kısmına yerleştirilmiş; reaktör kapakları sızdırmazlık için grafit ve silikon sürülerek kapatılmış ve silikonun soğuması için bir gün bekletilmiştir.

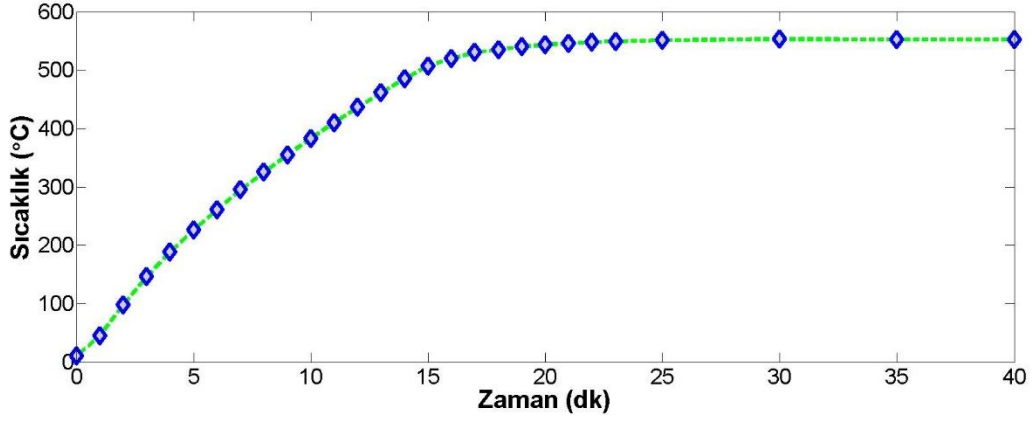


Şekil 7.9 Numunenin yerleştirildiği çelik reaktör.



Şekil 7.10 Piroliz deney düzeneği.

Deney öncesinde reaktör içerisinde 15 dk azot geçirilerek var olan oksijenin giderilmesi sağlanmıştır. Fırın istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra 30 dk daha bekletilerek yoğunlaşma işleminin tamamlanması sağlanmış ve ısıtıcı kapatılarak oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Fırın çalışma sıcaklık profili Şekil 7.11’de verilmektedir.



Şekil 7.11 Piroliz fırını çalışma sıcaklığı profili.

Yoğunlaşan sıvı numune, buz banyosu içerisinde yerleştirilen toplama şişesinde toplanmış, katı numune reaktör içerisinden doğrudan alınmıştır. Reaktör oda sıcaklığına ulaştıktan sonra sıvı toplama şişesi sökülerek tartılmıştır. Sıvı kısım saklama şişelerine alınarak analiz için buzdolabında saklanmıştır. Reaktörün içerisinde kalan katı kısım tartılarak katı ve sıvı verimleri hesaplanmıştır. Gaz verimi ise katı verimi ve sıvı veriminin 100'den çıkarılması ile elde edilmiştir.

BÖLÜM 8

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde Atık malzemeden sorbent üretimi çalışması sonucunda elde edilen: Sorbent üretimi için gerekli optimum mekanik iyileştirme koşulları, üretilen sorbentin su sorpsiyonunun azaltılmasına dair yüzey kaplama işlemleri, sorbent petrol sorpsiyonu kapasiteleri ve kullanılmış sorbentlerin bertaraf seçeneklerine yönelik bulgular irdelenecek ve elde edilen sonuçlar literatür çalışmaları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

8.1 DENEYLERDE KULLANILAN ATIK MALZEME SEÇİMİ

Kağıt fabrikasından alınan 4 adet atık örneğine ilişkin petrol adsorbsiyonu deneylerine ilişkin veriler Çizelge 8.1’de verilmiştir. Çizelge 8.1 incelendiğinde numuneye uygulanacak fiziksel ön işlemin petrol adsorbsiyonunda oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Belt filtre numunesi incelendiğinde içerisindeki lif miktarının az olmasına bağlı olarak sorpsiyonunun oldukça düşük olduğu görülmektedir. Belt filtre numunesi ıslak parçalandığında granül haline gelmekte ve petrol sorpsiyonu granül boyutu küçüldükçe artmaktadır. Sorpsiyon 1,7 mm’den küçük boyutlu numuneler için 1.18g/g olarak belirlenmiştir. Aynı numune havada kurutulup parçalandığında toz gibi olmakta ve sorpsiyonu 2.63 g/g’a kadar çıkmaktadır.

Kabuk numunesinin petrol sorpsiyonu değeri oldukça düşük olup basitçe parçalama işlemi sonrasında 0,26 g/g değerinden 0,41 g/g değerine çıkmıştır.

Talaş numunesi de belt filtre numunesine benzer şekilde davranış göstermektedir. Talaş boyutu 4 mm’den büyük numuneler için sorpsiyon 0.97 g/g iken, 1,7 mm’den küçük numunelerde ise 3.51 g/g olarak bulunmuştur.

Rejektler basitçe el ile parçalandığında petrol sorpsiyonu 2,6 g/g'dan 3,49 g/g değerine çıkmaktadır.

Alınan numunelerde en yüksek adsorbsiyon değerine sahip numune rejekt ve talaş numuneleridir. Sorbent malzeme üretimi için malzeme seçiminde malzemenin fabrika içerisinde kullanılabilirliği, petrol sorplama kapasitesi, uygulanabilecek işlemler ve bu işlemler sonucundaki petrol sorpsiyonu değişimleri göz önünde bulundurulduğunda talaş numunesi ancak eleme işlemine tabi tutulabilmektedir ve fabrika içerisinde yakılarak kullanılmaktadır. Rejektler ise fabrikada herhangi bir kullanım olanağına sahip değildir. Ayrıca uygulanabilecek ön işlemler daha çeşitli ve selülozik yapısı nedeniyle sorpsiyon için elverişlidir. Tüm bu özelliklerinden dolayı rejektler sorbent üretimi için değerlendirilmek üzere seçilmiştir.

Çizelge 8.1'deki değerler incelendiğinde rejektlerin petrol sorpsiyon değeri diğer malzemelere göre daha yüksek ve ön işlem için daha uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 8.1 Kağıt fabrikasından alınan farklı atık malzemelerin petrol sorplama miktarları.

Numune	Ön İşlem	Petrol adsorbsiyonu (g/g)
Rejekt	Ön işlemsiz	2,60
	El ile parçalama	3,49
Belt filtre	4-2mm (Parçalama+ eleme)	0,895
	2-1.7mm (Parçalama+ eleme)	1,014
	<1.7 mm (Parçalama+ eleme)	1,186
	BF W (Yıkama)	1,250
	BF R (Kuru Rondo)	2,626
Talaş	> 4mm	0,97
	4-2 mm	1,33
	2-1.7mm	1,79
	<1.7mm	3,51
	Ön işlemsiz	0,26
	El ile parçalama	0,41

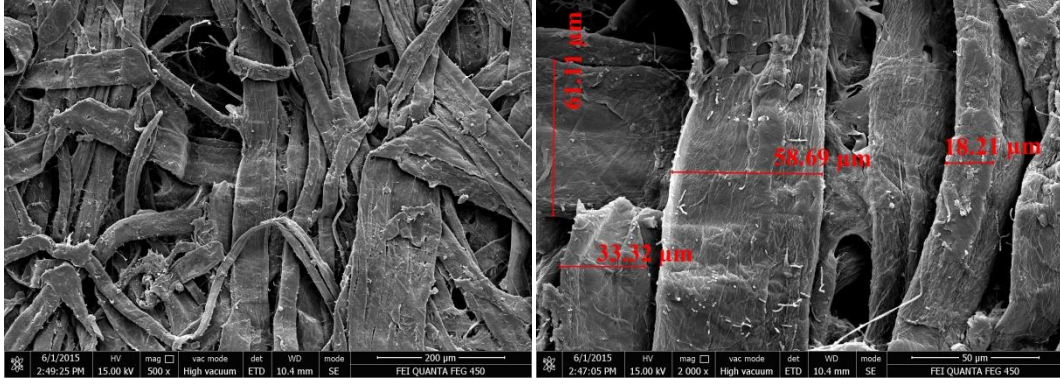
Rejektler kağıt fabrikasında bulunan geri döndürülmüş kağıttan kağıt üretme tesisinde ortaya çıkmaktadır. Tesise getirilen geri dönüşüm atıkları hamurlaştırıcıda su ile karıştırılarak hamur haline getirilir ve sonrasında ızgaradan geçirilir. Kullanılan atık malzeme bu süreçte su ile hamur haline gelmeyen ve ızgara üzerinde kalan atıklardır. Bu atıkların depolanması ve bertaraf edilmesi sorun oluşturmaktadır. Atıklar şu anda Zonguldak Düzenli Katı Atık

Depolama Tesisine gönderilmektedir. Ancak bazı depolama tesisleri bu tür atıkları kabul etmemekte ve atıkların bertarafı oldukça sıkıntılı bir sürece girmektedir.

8.2 İYİLEŞTİRME İŞLEMLERİ SONRASINDA MALZEME KARAKTERİZASYONU

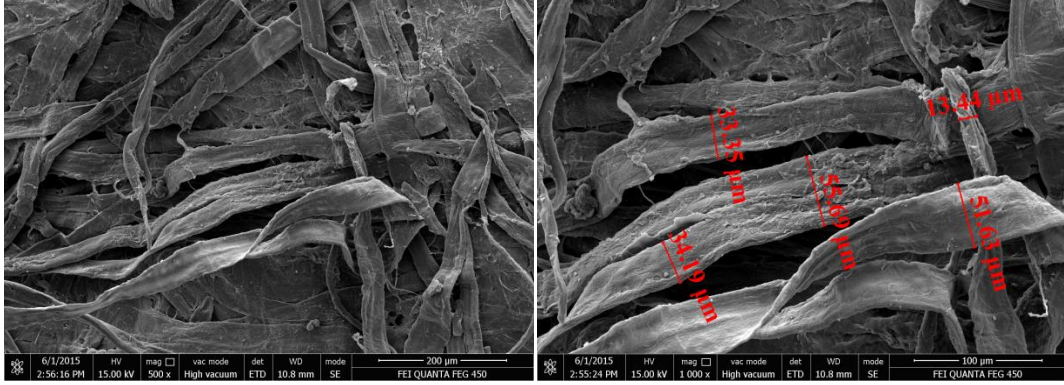
Mekanik iyileştirme ve yüzey kaplama yapılmış numunelerin karakterizasyonu SEM, SEM-EDX görüntüleri, FTIR spektrumları ve kontak açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.1’de fabrikadan alındığı haliyle atık malzeme içerisindeki liflerin şekil ve boyut dağılımı verilmiştir. Örneklerde basit ve yarı kenarlı geçitlere ve reçine kanallarına rastlanmıştır. Delikler porus adı verilen traheler arasındaki boşlukları göstermekte olup yapısındaki reçine miktarları oldukça düşüktür ve eser miktardadır.

Görüntülerde basit kenarlı trahe geçitleri, porus ve paranzim hücreleri görülmektedir. Bu trahe geçitleri ve paranzim hücrelerinin dizilişi kesin olmamakla birlikte, karaçam ve sarıçam türlerine çok benzemektedir. İğne yapraklı türlere ait olduğu kuvvetle muhtemel olan SEM görüntülerinde ortalama geçit çapının 11,76-18,2µm arasında değiştiği belirlenmiştir. Ancak geri dönüşüm materyallerinden alınan örneklerde yapılan lif genişliği ölçümleri, liflerin doğal ve gerçek genişliğini yansıtmamaktadır. İşlem görmemiş numune için lif çapları 18- 60µm arasında değişmekte iken mekanik işlem görmüş örneklerde ise 13-50µm arasındadır. Mekanik işlemler ile kabartılmış ve kabartılmamış numunenin lif çaplarında önemli bir fark gözlenmemiştir.



a)

b)

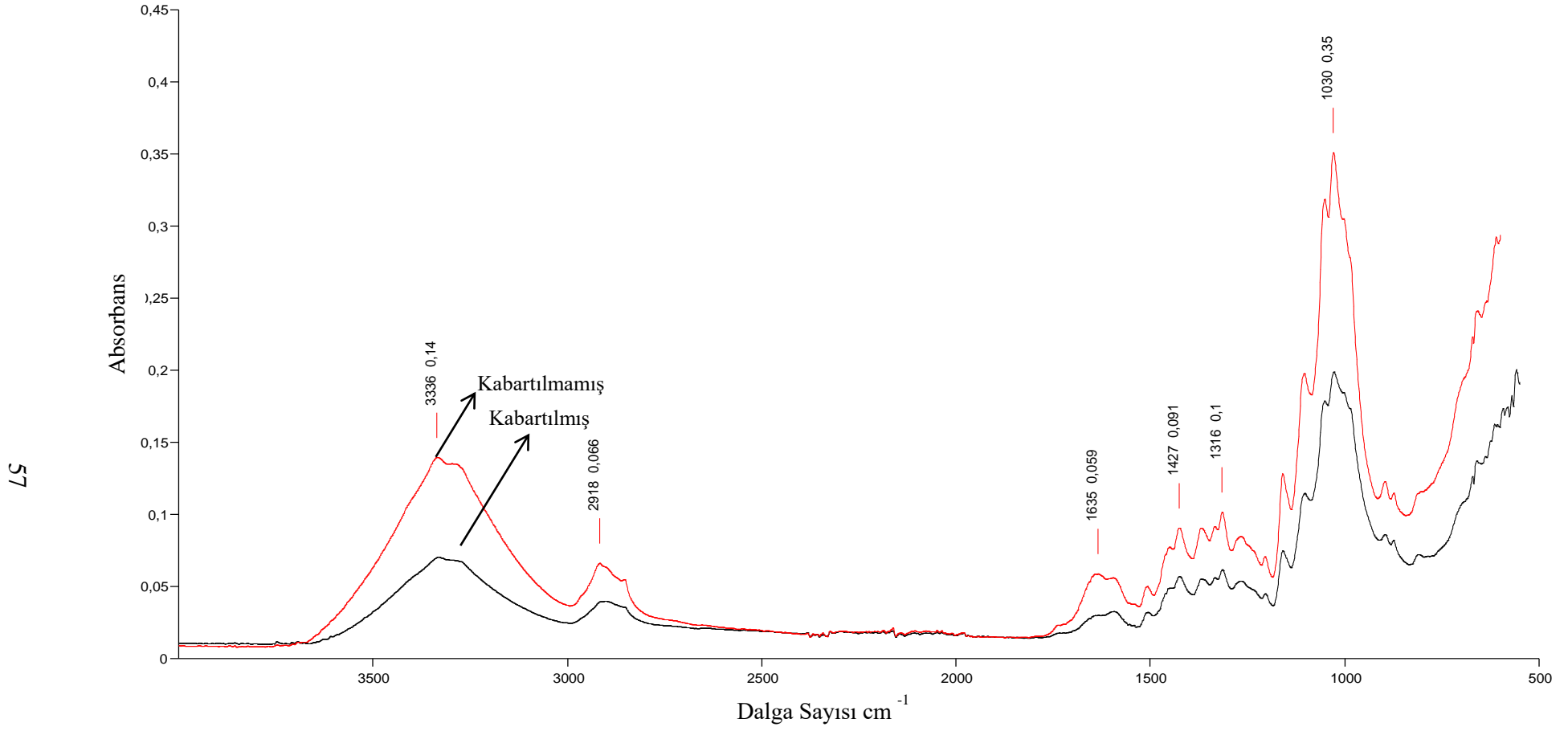


c)

d)

Şekil 8.1 a Mekanik işlem görmemiş malzeme 500x büyütme b. Mekanik işlem görmemiş malzeme 1000x büyütme c. Mekanik işlem görmüş malzeme 500x büyütme d. Mekanik işlem görmüş malzeme 1000 x büyütme SEM görüntüsü.

Atık malzemenin FTIR analizi sonuçları Şekil 8.2’de verilmiştir. Şekil 8.2’ye göre 3336 cm^{-1} ’de selüloz kaynaklı molekül içi OH- gerilme piki, 2938 cm^{-1} ’de C-H simetrik gerilme piki, 1635 ’de aromatik iskelet titreşimi ve C=O gerinimi, 1427 ’de ligninin sebep olduğu C-H düzlemsel deformasyonu ile birleşmiş aromatik iskelet titreşimi, 1316 ’da CH_2 sallanma titreşimi, 1159 ’da C-O-C asimetrik gerinimi görülmektedir (Fan vd. 2012, Tsuboi 1957, Zhang vd. 2014). Kabartılmış ve kabartılmamış numuneler arası fonksiyonel gruplarda herhangi bir değişime rastlanmamıştır. Ağaç ve bitki kökenli biyokütlelerin yapısında bulunması muhtemel fonksiyonel gruplar Çizelge 8.2’de verilmektedir.



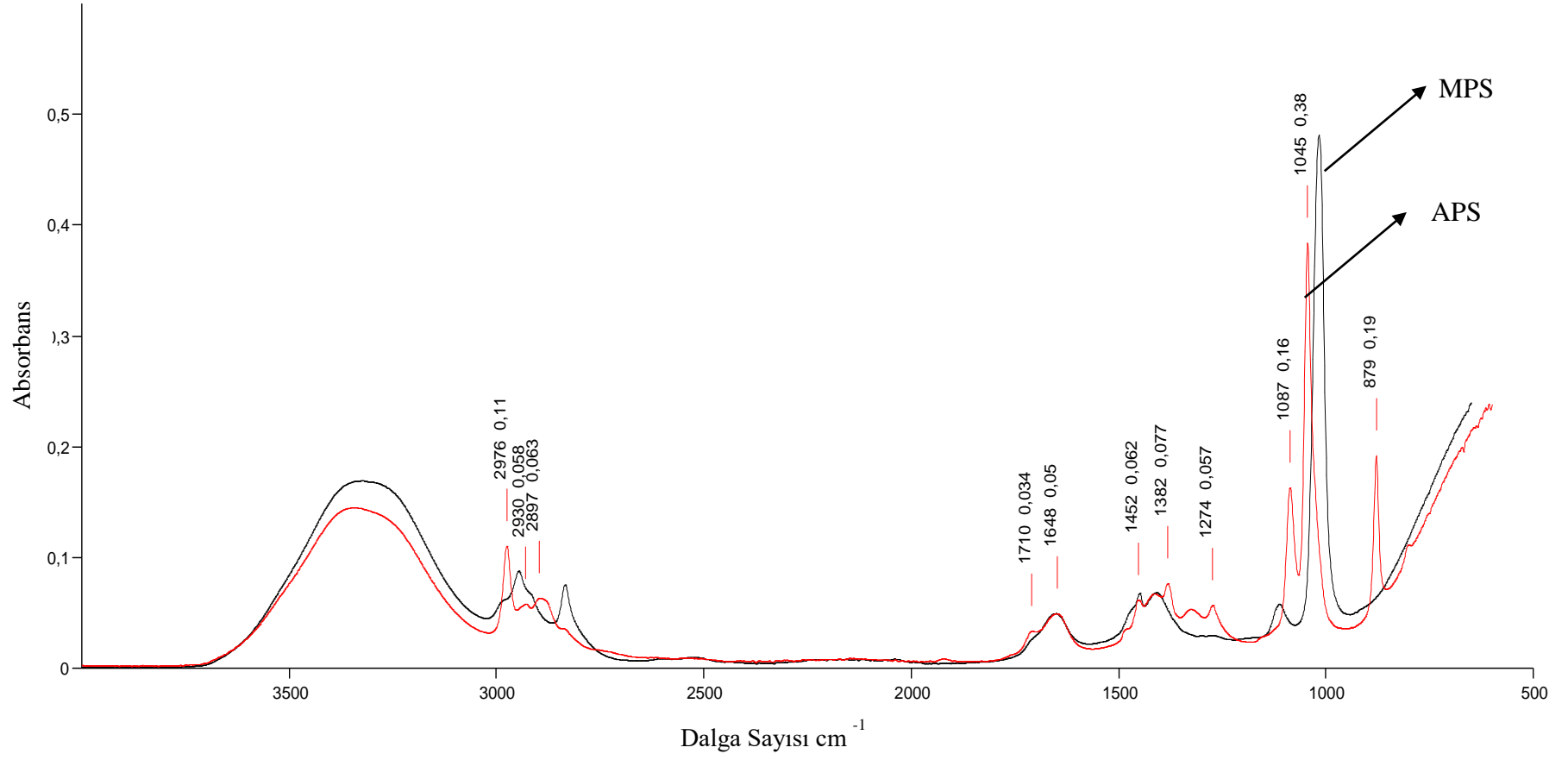
Şekil 8.2 Atık malzeme FTIR analizi sonucu.

Çizelge 8.2 Ağaç ve bitki kökenli selüloz yapısında bulunan fonksiyonel gruplar (James Sunday Fabiyi, Fuwape, & Olufemi, 2011).

Dalga sayısı	Pik	Polimerik Yapı
667	Alken C-H esnemesi	
781		Arabinogalaktan
821	CH düzlem dışı deformasyon	Lignin
896	Glukoz halkası C1-H	Selüloz
1034	C-O gerinimi	Selüloz ve hemiselüloz
1052	C-O gerinimi	Selüloz ve hemiselüloz
1111	Aromatik iskelet ve C-O	Polisakkaritler ve lignin
1158	C-O-C titreşimi	Selüloz ve hemiselüloz
1231-1241	C-O guaiacyl halkası	Lignin
1261	C-O guaiacyl halkası	Lignin
1318	C1-O titreşimi	Syringl
1373/1375	CH deformasyon	Selüloz ve hemiselüloz
1425-1428	Aromatik halka gerinimi ve	Lignin
1463	CH deformasyon, CH ₃ ve	Selüloz
1507	Aromatik iskelet titreşimi	Lignin
1620-1622	Aromatik iskelet titreşimi	Tannin
1733	Konjuge C=O	Hemiselüloz Xylen
2920	C-H gerinimi	
3425	Selüloz OH gerinimi	Selüloz

İşlem görmüş ve işlem görmemiş numune arasındaki en büyük ve en temel fark BET yüzey alanı analizinde ortaya çıkmıştır. İşlem görmemiş numune için yüzey alanı 2,97 m²/g olarak belirlenirken, kabartılmış numune yüzey alanı 6,47 m²/g olarak belirlenmiştir. Kabartma işlemi sonucunda numune yüzey alanı 2,17 kat artırılmıştır. Singh vd (2013) petrol sorpsiyonunda kullanılacak olan ham pamuğun 3.1 mikroner pamuk için 0.67 m²/g, 4.6 mikroner pamuk için 0.4 m²/g yüzey alanı ölçüldüğünü belirtmişlerdir (Singh vd. 2013).

Hazırlanan silan çözeltilerinin infrared spektrumu Şekil 8.3'te verilmiştir. Şekil 8.3'teki APS hidroliz çözeltisinin spektrumunda 2976, 2935 ve 2897 cm⁻¹'de sırasıyla APS ve etanolden gelen asimetric (C-H)CH₃, asimetric (C-H)CH₂ ve simetric (C-H)CH₃ pikleridir (Peña-Alonso vd. 2007). 1200-1000 cm⁻¹ bölgesi pik yoğunluğunun en fazla olduğu bölgedir. 1087 cm⁻¹' de APS'den gelen simetric C-O esnemesi ve 1054 cm⁻¹' de etanolden gelen asimetric C-O esnemesi bulunmaktadır. 1000 cm⁻¹ altında kalan bölgede 879 cm⁻¹'de etanol iskelet titreşimi ve 802 cm⁻¹'deki APS etoksi grubu görülmektedir. MPS için 2900-2400 cm⁻¹ arasında C-H esneme pikleri görülmektedir. 1650, 1449 ve 1408 cm⁻¹'de sırasıyla C=O esneme titreşimi, metilen C-H ve vinil C-H gerinme titreşimi, 1114 cm⁻¹'de ise metokriloksi grubundan gelen -C-CO-O-C iskelet titreşimi görülmektedir (Buga vd. 2015).



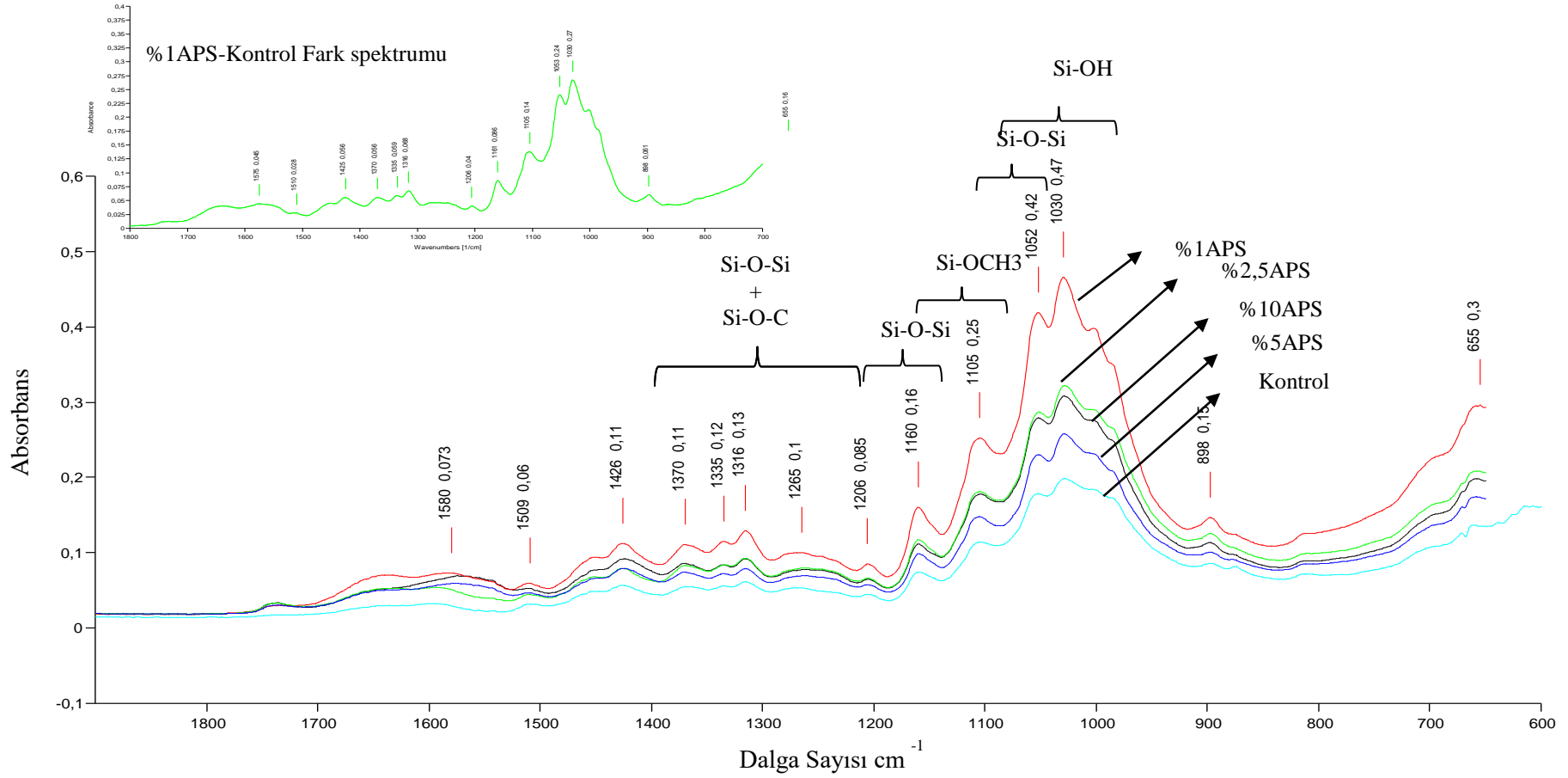
Şekil 8.3 APS ve MPS hidroliz çözeltileri FTIR spektrumu.

Hidroliz çözeltisi ile kaplanmış numunelere ait FTIR spektrumları ise Şekil 8.4 ve 8.5'te verilmektedir. Her iki silan kaplaması için de asimetrik Si-O-C esnemesi ve Si-O-Si bağları 1200-1140 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Simetrik Si-O-C ve Si-O-Si esnemesi ise 1370 cm^{-1} ve 965 cm^{-1} de ve 700 ve 1040 cm^{-1} yakınlarında görülebilmektedir. 1015 cm^{-1} ise Si-OH bağını göstermektedir. Si bağlandığı spektrumlar çoğunlukla kağıdın kendi yapısında bulunan fonksiyonel gruplarla aynı dalga boyunda olduğu için bağlanma 1300-900 cm^{-1} bölgesindeki intensite artışı ile yorumlanabilir. Spektrumların daha iyi yorumlanabilmesi amacıyla bazı araştırmacılar spektrum çıkarma işlemi ile üst üste çakışan pikleri ayırabilmişlerdir (Abdelmouleh vd. 2005, Valadez-Gonzalez vd. 1999, Zhou vd. 2014).

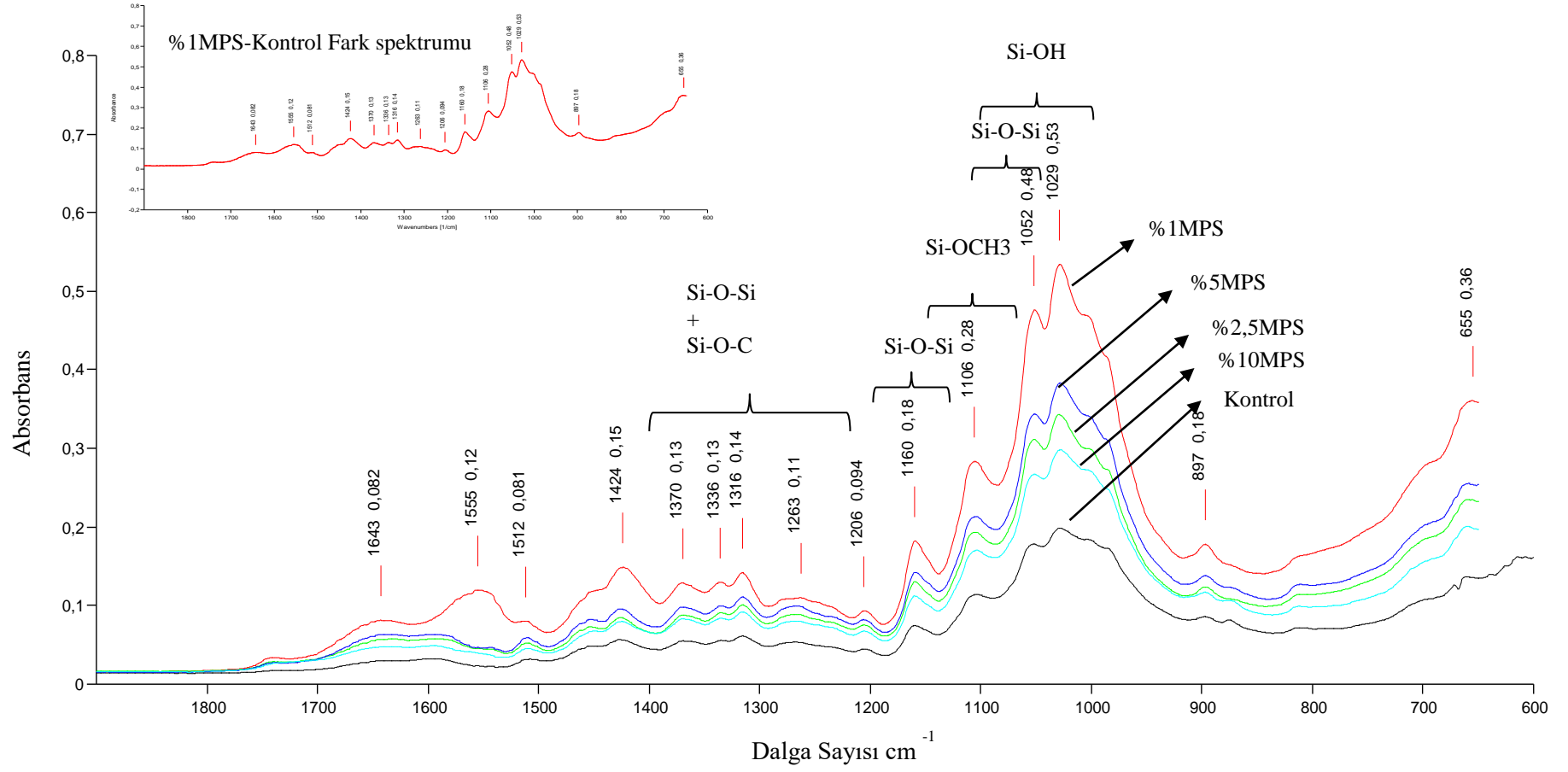
Yüzey kaplama yapılmış numune spektrumlarının daha iyi bir şekilde tanımlanabilmesi için kontrol spektrumu ile karşılaştırılabilir. Bu amaçla Şekil 8.4 ve 8.5'te kontrol spektrumları da verilmiştir. Kontrol spektrumu olarak etanol içerisinde çalkalanmış ve 120 °C'de kurutulmuş atık malzeme spektrumu kullanılmıştır. Yüzey kaplaması sonrasında kaplama yapılmış numune spektrumu ve kontrol spektrumu birbirinden çıkarılmış hali Şekil 8.4 ve 8.5'teki küçük görüntülerde verilmektedir.

Yüzey kaplama işlemleri pH 3-4 aralığında gerçekleştirilmiştir ancak hidroliz çözeltisi pH'nın etkisinin anlaşılabilmesi için pH 6-7 ve 10-11 çözeltileri ile yüzey kaplama yapılan numunelerin spektrumları çekilmiş ve Şekil 8.6'da sunulmuştur. Şekil 8.6'da da görüleceği üzere her iki numune için de Si bağlarının bulunduğu 1000-1400 cm^{-1} alanlardaki pikler kontrol grubundan daha düşük çıkmıştır.

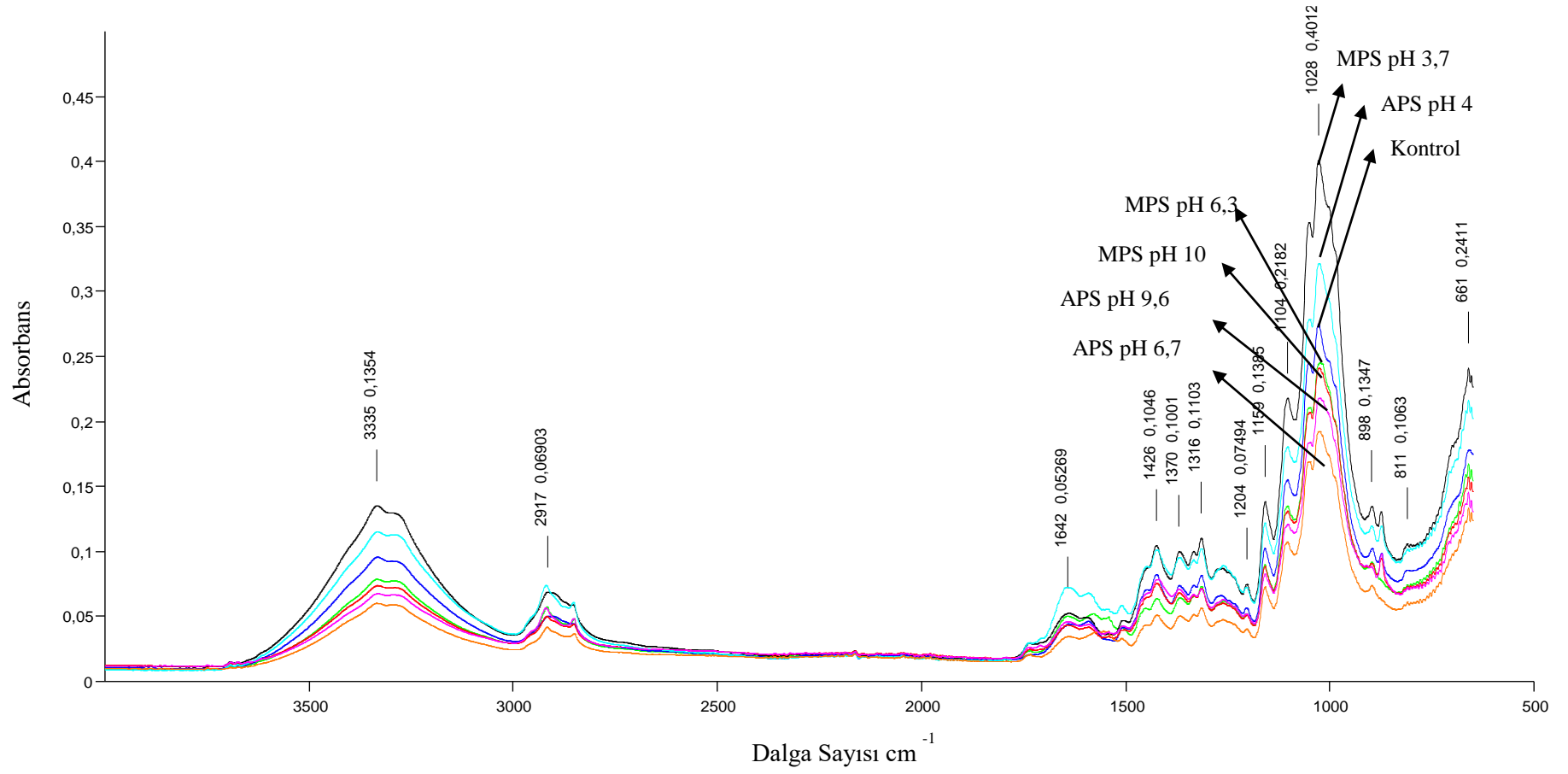
Yüzey kaplama sonucu oluşan bağların sorbent üzerinde kalıcı olarak oluştuğunun belirlenebilmesi amacıyla kaplama yapılmış sorbent Soxhlet ekstraktörde etanol ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Şekil 8.7'ye göre 1000-1400 cm^{-1} bölgesindeki pik yoğunluğunun ekstraksiyon sonrasında kontrol grubundan daha yüksek çıkması oluşan Si bağlarının kalıcılığını kanıtlamaktadır.



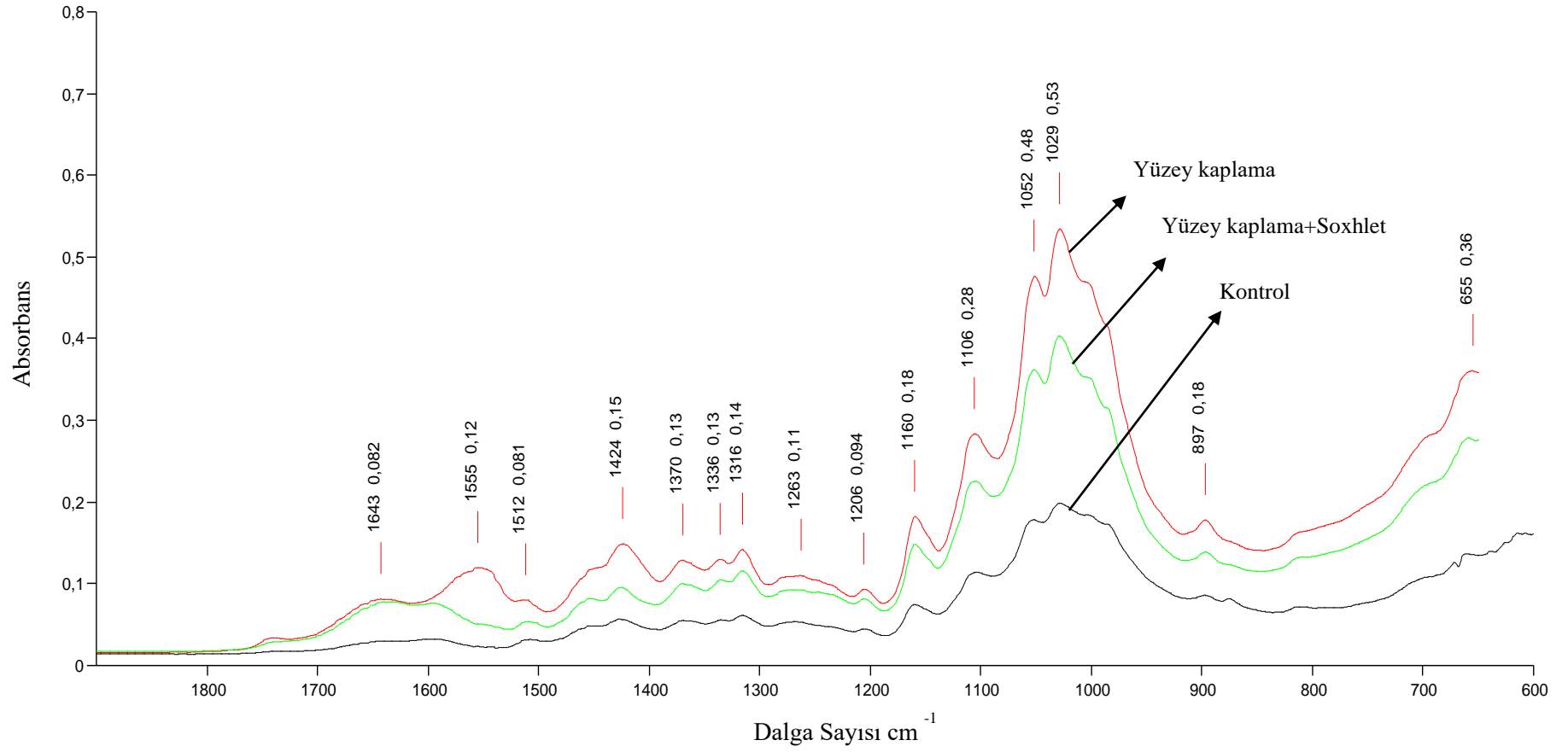
Şekil 8.4 APS ile kaplanmış malzemeye ait FTIR spektrumu.



Şekil 8.5 MPS ile kaplanmış malzemeye ait FTIR spektrumu.

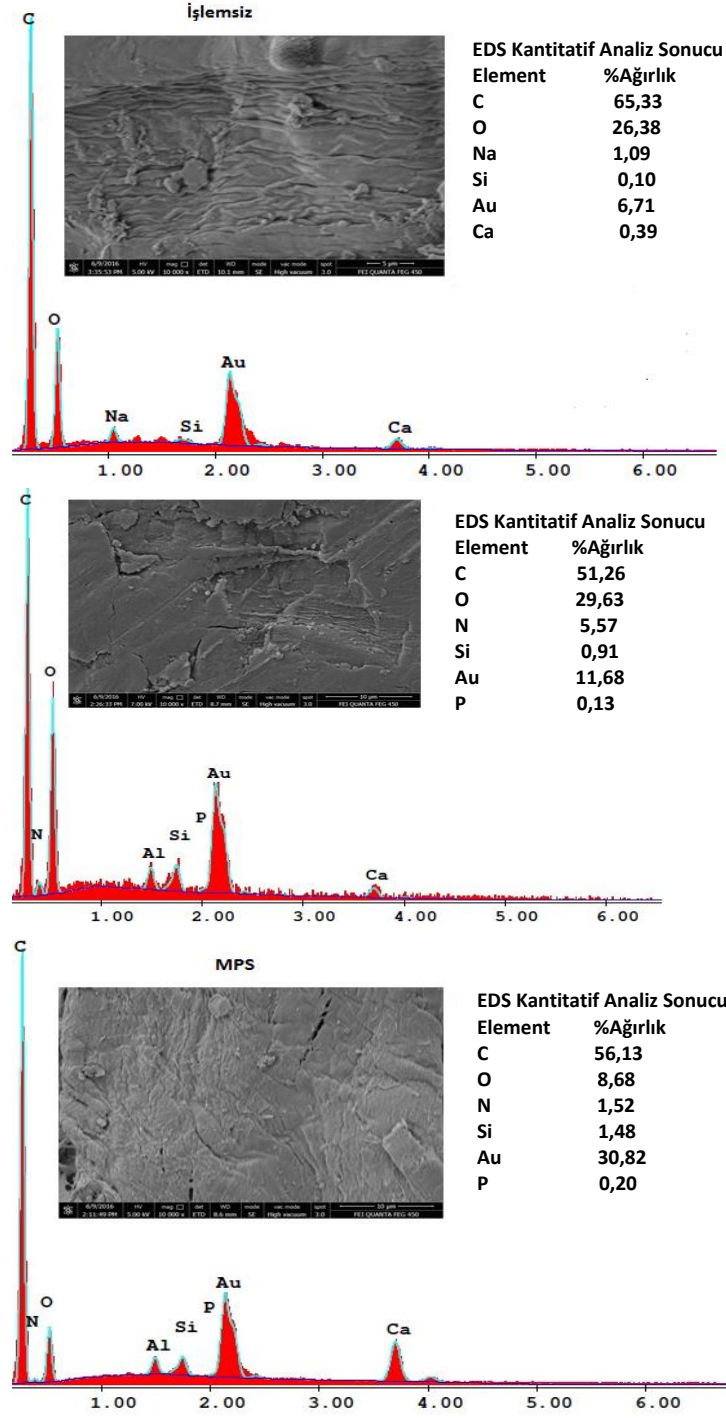


Şekil 8.6 Farklı pH larda hazırlanan silan çözeltisi ile kaplanmış sorbentler.



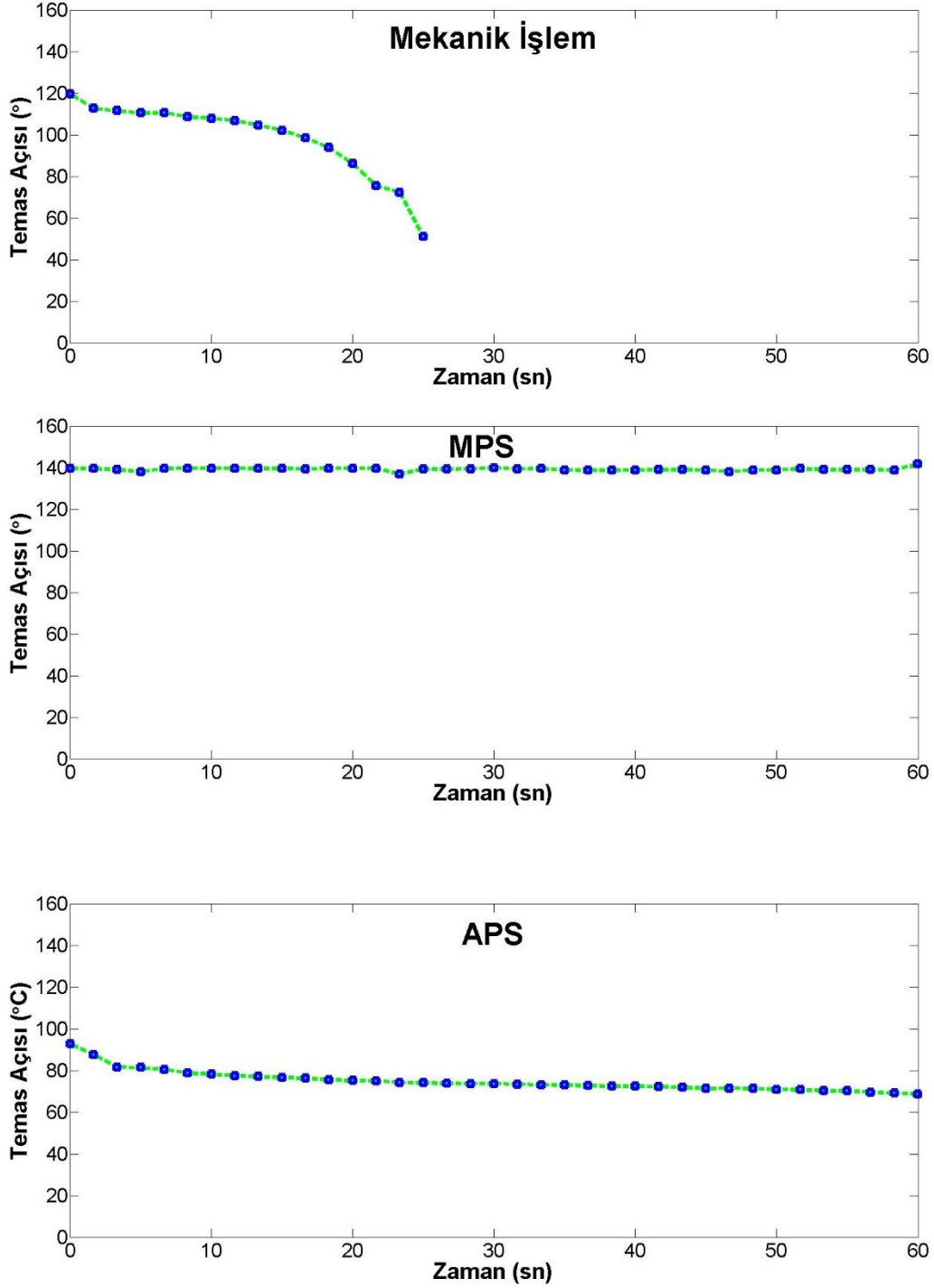
Şekil 8.7 Soxhlet ile ekstrakte edilmiş sorbent malzeme.

Yüzey kaplaması yapılmış malzemelere ait SEM-EDX görüntüleri Şekil 8.8’de verilmektedir. Şekil 8.8 incelendiğinde yüzey kaplaması yapılmamış malzeme için silisyum piki ve silisyum derişimi oldukça düşükken yüzey kaplaması yapılmış malzeme için silisyum değerlerinde artış açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinde ise silisyumun sorbent yapısına geçtiğine dair herhangi bir ipucuna rastlanmamıştır.



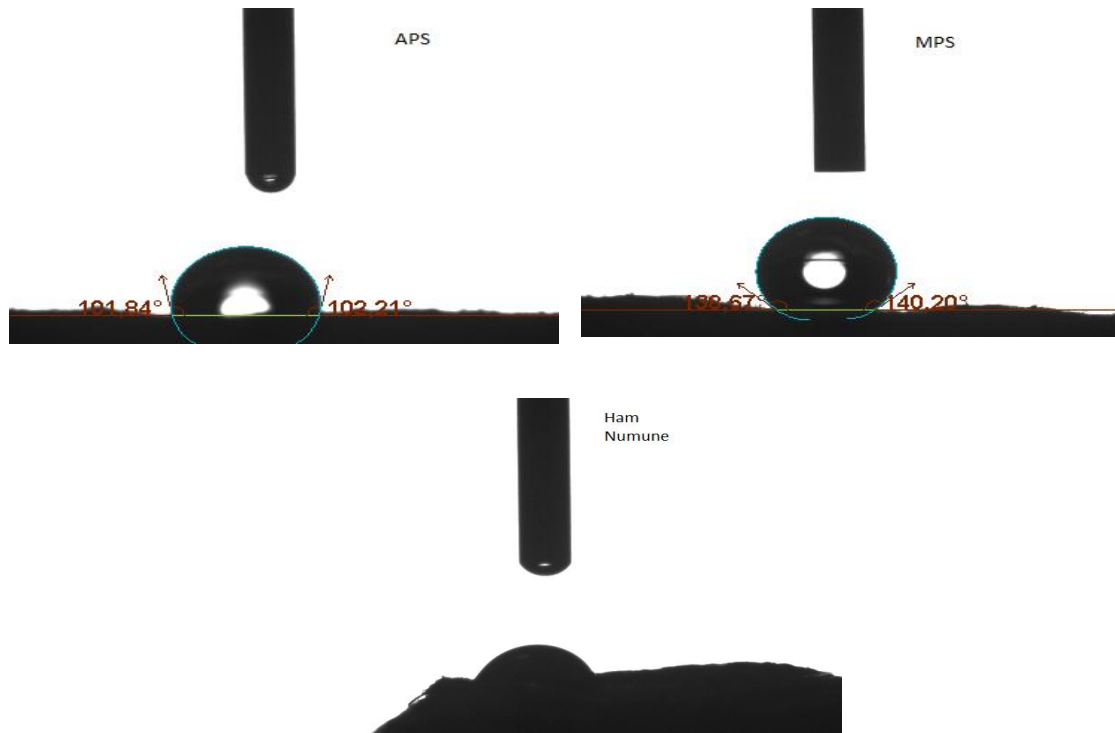
Şekil 8.8 Mekanik işlem görmüş malzeme ile APS ve MPS ile kaplanmış malzemelerin SEM-EDX görüntüleri.

Yüzey kaplaması yapılmış malzemelerin suya karşı gösterdikleri direncin daha iyi bir biçimde anlaşılabilmesi amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır. 60 sn süresince su damlacığı ile yüzey arasındaki açısı ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 8.9’da verilmektedir.



Şekil 8.9 Mekanik işlem görmüş ve yüzey kaplaması yapılmış sorbentler için temas açısı ölçümleri.

Şekil 8.9’da görüldüğü gibi yüzey temas açısı, sadece mekanik iyileştirme yapılmış malzeme için zamana bağlı olarak ani bir düşüş göstermektedir. Bu durum malzemenin hidrofobik yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey veriminin en iyi olduğu malzeme MPS kaplanmış malzeme olarak görülmektedir. MPS kaplaması için kontak açısı 60 sn boyunca 140° civarlarında sabit kalırken APS kaplanmış numune için ise başlangıç açısı MPS kaplanmış malzemeye göre biraz daha düşük olup, açı değerleri zamana bağlı olarak düşüş göstererek 60-80° arasında sabitlenmektedir. Bu değişimin başlıca sebebi Si-OH bağlarının zamanla kaybolarak, kendi aralarında yoğunlaşması ve siloksan polimerleri oluşturması olarak gösterilmiştir (Abdelmouleh vd. 2004). Temas açısı ölçümlerine ait görüntüler Şekil 8.10’da verilmektedir.



Şekil 8.10 Temas açısı ölçümlerine ait görüntüleri.

Guo vd (2014) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada filtre kağıdı ve polyester sünger tetraetoksi silan ve polimetil hidroksi silan karışımından oluşan bir çözelti ile kaplanarak süperhidrofobik yüzey üretilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada kağıt ve su damlacığı arasındaki kontak açısı 151° olarak belirtilmiştir (Guo vd. 2014). Nguyen vd (2013) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise kağıttan üretilen selüloz aerojel metil trimetoksi silan ile kaplanarak yüzeyde kontak açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey kontak açısı

kaplama yapılmadan önce ölçüme izin vermeyecek kadar hidrofilik özellik gösterirken kaplama sonrasında yüzey ile arasında 145°'lik bir açı oluşmuştur (Nguyen vd. 2013).

Sorbent malzemelerin seçiminde özellikle su ortamındaki uygulamalarda su üzerinde uzun süre kalabilmesi ve petrol seçiciliği önemli kriterler arasındadır. Yüzey kaplama işlemi uygulanmış malzemenin işlem uygulanmamış malzemeye göre su üzerinde daha uzun süre kalabilmesi ve petrol-su tabakası üzerinden daha az su sorplaması uygulanan işlemin başarılı olduğunu göstermektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde uygulanan yüzey kaplama işleminin batma ve su sorplama özelliğini azaltarak sorbentin hidrofobik özelliklerini geliştirdiği söylenebilir.

Şekil 8.11'de yüzey kaplamanın sorbent malzemenin su üzerindeki batma eğilimine etkisi görülmektedir. 10 dk su üzerinde tutulan aynı ağırlıktaki sorbent için yüzey kaplama yapılmamış olan sorbent su içerisine batarken yüzey kaplaması yapılmış sorbent su yüzeyinde kalmaktadır.



Şekil 8.11 Yüzey kaplama yapılmış ve yapılmamış sorbentin su üzerinde batma eğilimi.

8.3 PETROL SORPSİYONU DENEY SONUÇLARI

8.3.1 Mekanik İyileştirmeye Etki Eden Faktörler

Atık malzemenin petrol sorpsiyonu konusundaki karakteristik davranışlarının değerlendirilebilmesi için ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak kurutma ve kabartma süresinin petrol sorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sorbent dozajı, zamana bağlı petrol sorpsiyonu ve denge sorpsiyon kapasiteleri belirlenerek atık malzemenin petrol içerisindeki davranışları incelenmiştir.

Malzeme nem içeriği kabartma verimini, kabartma verimi ise petrol sorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. En uygun nem içeriğinin belirlenmesi amacıyla malzemeler farklı sürelerde kurutularak nem içerikleri belirlenmiş ardından farklı sürelerde kabartılarak petrol sorpsiyonu testi uygulanmış ve maksimum sorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Çizelge 8.3'te farklı nem içeriğine sahip malzemelerin 300 sn kabartılması sonucu elde edilen sorpsiyon değerleri verilmiştir.

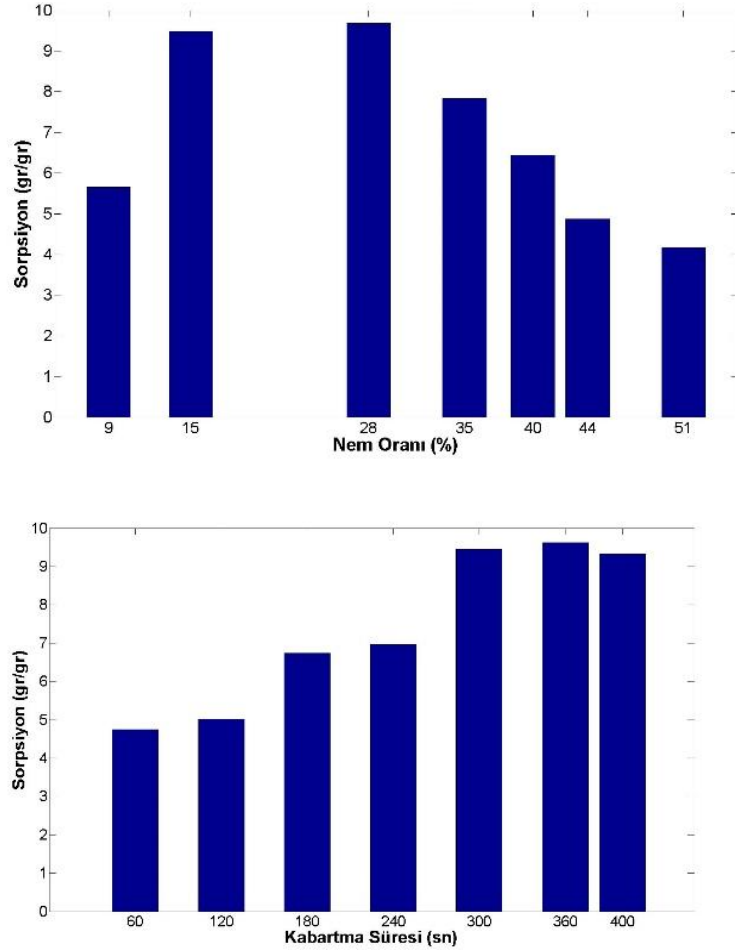
Çizelge 8.3 300 sn kabartılan malzemelerin farklı nem içeriğindeki sorpsiyon kapasiteleri.

Nem içeriği(%)	Sorpsiyon(g/g)
51%	4,19
44%	4,87
40%	6,43
35%	7,82
28%	9,68
15%	9,47
9%	5,92

Çizelge 8.3'teki veriler incelendiğinde nem oranı %51,00 den %35,00 'e düştüğünde eşit kabartma koşullarında petrol sorpsiyonu 4,19 g/g'dan 7,82 g/g 'a yükselmektedir. En yüksek sorpsiyon 9,67 ±0,50 g/g olarak belirlenmiştir. Malzeme nem içeriği %9,00'a düştüğünde ise sorpsiyon 5,92 g/g'a düşmektedir.

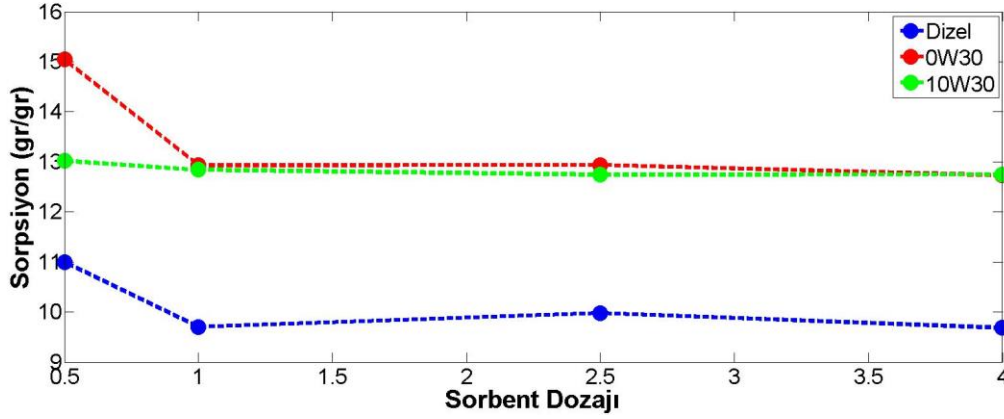
Kabartma için uygun nem içeriğinin belirlenmesinin ardından malzeme farklı sürelerde kabartılarak en uygun kabartma süresi belirlenmiştir. Malzemeye uygulanacak fiziksel ön işlemin petrol sorpsiyonunda oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Atık malzemenin petrol sorpsiyonu 300 saniye 'ye kadar kabartma süresi ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

Maksimum sorpsiyon 300 sn. rondo süresi için $9,67 \pm 0,50$ g/g olarak belirlenmiştir. 360 ve 420 sn. kabartma süreleri de denenmiş ancak sorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış görülmemiştir. Bu yüzden optimum kabartma süresi 300 sn. olarak belirlenmiştir. Nem içeriği ve kabartma süresine bağlı petrol sorpsiyonununun değişimi Şekil 8.12’de gösterilmektedir.



Şekil 8.12 Malzeme nem içeriği ve kabartma süresinin petrol sorpsiyonu üzerindeki etkisi.

Kullanılacak sorbent dozajının belirlenebilmesi amacıyla farklı sorbent dozajları ile sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylere ilişkin sonuçlar Şekil 8.13’te verilmektedir. Şekil 8.13’e göre en yüksek sorpsiyon, tüm petrol türevleri için 0,5g malzeme kullanıldığında ortaya çıkmaktadır. 1,0g; 2,5g ve 4,0g sorbent dozajı ile petrol sorpsiyon değeri önemli miktarda değişmemekte ve yöntemin önerdiği 4g ile yakın değerler ortaya çıkmaktadır. Çalışmanın kalan aşamalarında 1g malzeme kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 8.13 Farklı sorbent dozajlarının petrol sorplama kapasitesine olan etkisi.

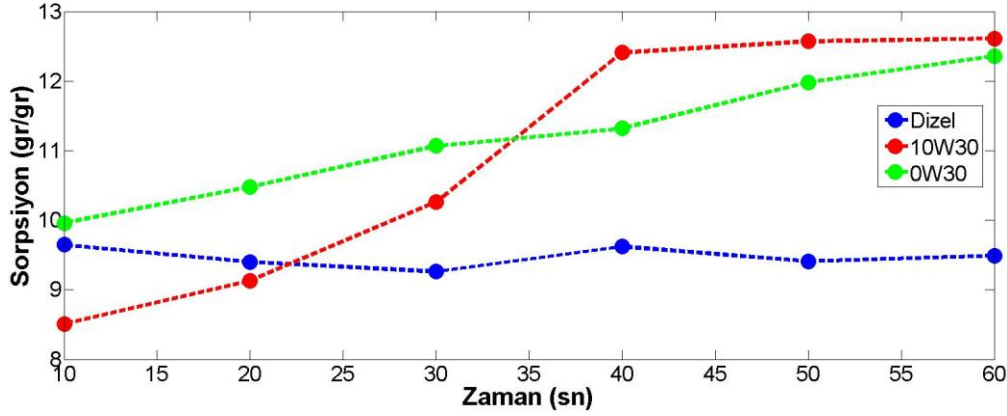
Abdelwahab (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 0,1-0,5g arasında kabak lifi sorbent olarak kullanılarak petrol sorpsiyon kapasitesi belirlenmiş, sorbent dozajının artırılmasının sorpsiyon kapasitesini düşürdüğü ifade edilmiştir. Elde edilen veriler bu çalışma ile uyumluluk göstermektedir (Abdelwahab 2013).

Petrol içerisine atılan sorbent malzemenin ağırlığının 10-60sn arasında ölçülerek elde edilen zamana bağlı petrol sorpsiyonu kapasitesi değerleri Çizelge 8.4'te verilmektedir. Çizelge 8.4'te görüldüğü gibi atık malzeme petrol içerisinde hızlı bir şekilde maksimum sorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. 60 sn sonunda malzemelerin tamamen petrol içerisine battığı ve doygunluk değerine ulaştığı görülmektedir. Malzeme petrol içerisine bırakılarak 24 saat bekletildiğinde de malzemenin sorpsiyonunda önemli bir artış gözlemlenmemiştir. ASTM F726-12 metodunun önerdiği 15dk. temas süresi deneyde kullanılan malzemenin petrol sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için oldukça yeterlidir.

Çizelge 8.4 Petrol sorpsiyonunun zamana bağlı değişimi.

Temas süresi (sn)	Sorpsiyon (g/g)		
	Dizel	0W10	10W30
10	9,65	8,51	9,96
20	9,40	9,13	10,48
30	9,26	10,26	11,07
40	9,62	12,41	11,32
50	9,41	12,57	11,98
60	9,49	12,61	12,36

24 saat temas süresi sonunda dizel, 0W30 ve 10W30 için sorpsiyonlar sırasıyla 9,52; 12,58; ve 12,32 g/g olarak bulunmuştur. Bulunan değerler 1dk temas süresi için bulunan sorpsiyon değerleri ile benzerlik göstermektedir. Verilere ilişkin grafikler Şekil 8.14'te verilmektedir.

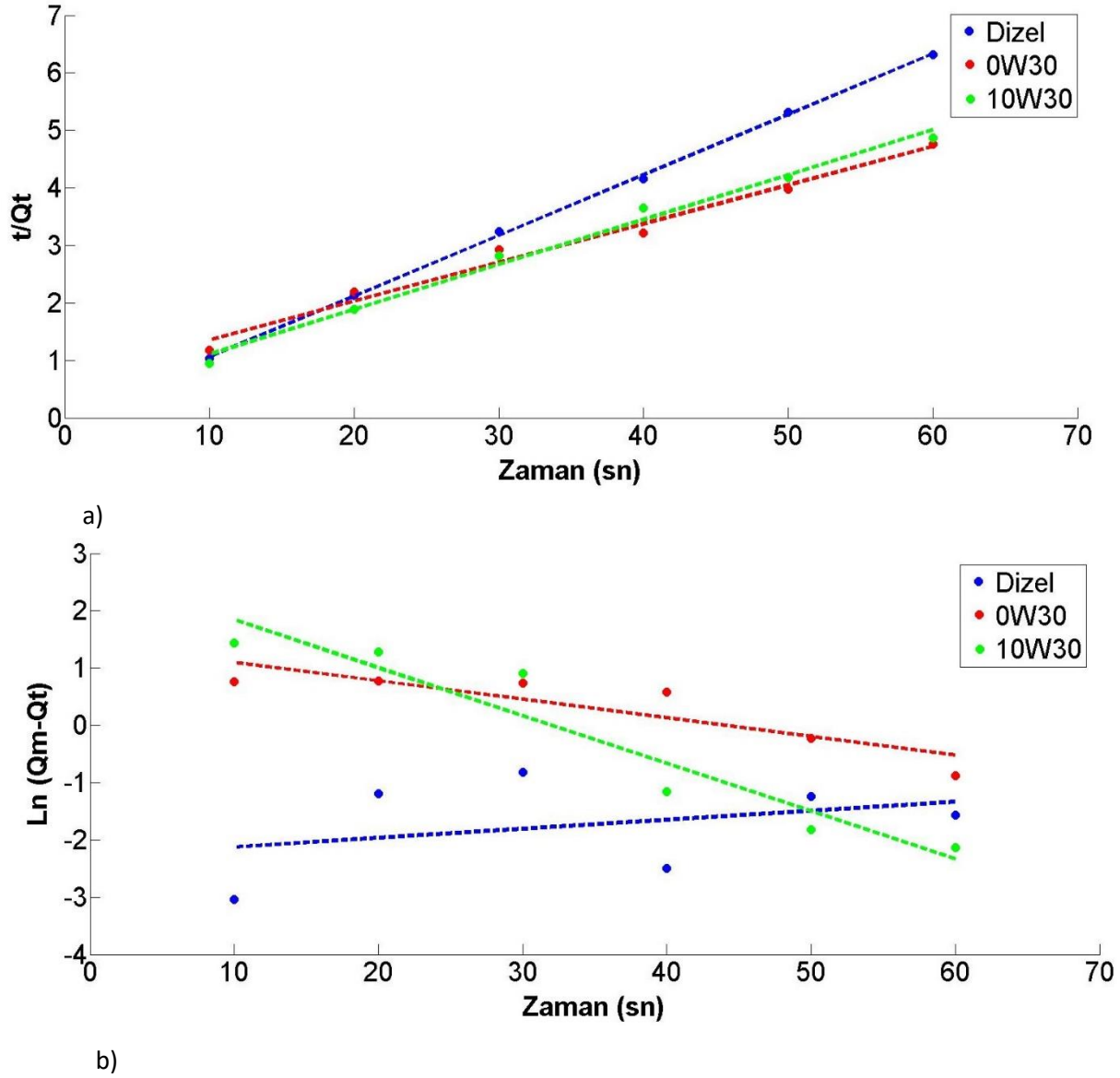


Şekil 8.14 Farklı petrol türevleri için zamana bağlı sorpsiyon kapasitesinin değişimi.

Sorbent ve sorplanan madde arasındaki etkileşimleri anlamaya yarayacak olan adsorpsiyon izotermeleri zamana bağlı petrol sorpsiyon kapasitesi değerleri yardımıyla hesaplanmıştır. Sorbent için hesaplanan 1. derece ve 2. derece adsorpsiyon kinetiklerine ait veriler Çizelge 8.5'te, grafikler Şekil 8.15'te görülmektedir. Dizel ve OW 30 sorpsiyonu için yalancı 1. derece reaksiyon kinetiği uygun olmamaktadır. R^2 değeri 0,9'dan düşüktür. Yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği tüm petrol türevleri için 0,9'dan büyük R^2 değerine sahiptir. Sonuçlar Ifelebuegu vd. yapmış oldukları çalışma ile uyumluluk göstermektedir. Belirtilen çalışmada insan saçının petrol sorpsiyonu incelenmiş ve yalancı 1. derece reaksiyonda R^2 değerleri düşük, yalancı 2. derece reaksiyonda ise 0,9'dan büyük bulunmuştur (Ifelebuegu vd., 2015).

Çizelge 8.5 Yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece reaksiyon hız sabitleri.

Model adı		Qc	k	R ²	Qe
Yalancı 1. derece	Dizel	5,61	-0,01581/sn	0,118	9,49
	10W30	11,17	0,0835 1/sn	0,913	12,61
	0W30	17,16	0,0324 1/sn	0,776	12,33
Yalancı 2. derece	Dizel	9,57	0,1054 g/g-sn	0,999	9,49
	10W30	10,58	0,0781 g/g-sn	0,990	12,61
	0W30	11,00	0,0674 g/g-sn	0,983	12,33



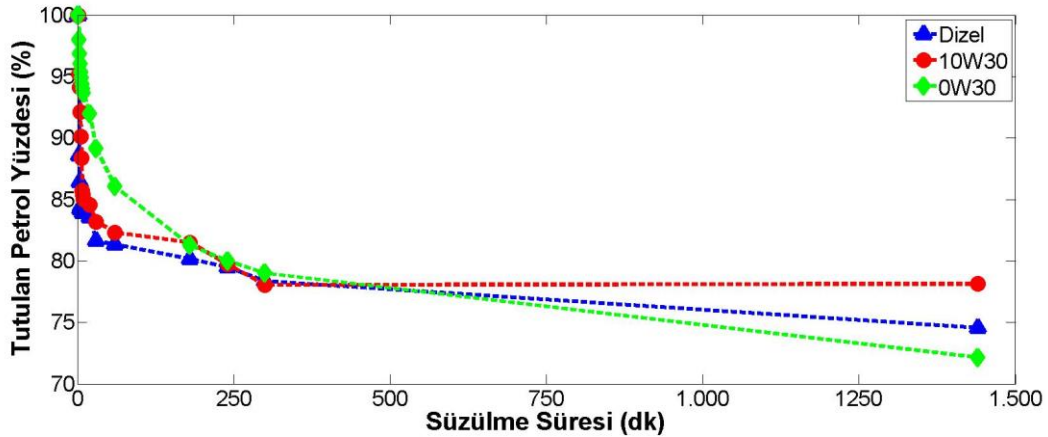
Şekil 8.15 Dizel, 10W30ve 0W30 için yalancı a) 1. Derece ve b) yalancı 2. derece reaksiyon kinetiği grafikleri.

Ifelebuegu ve Momoh tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada hindistancevizi lifinin petrol sorpsiyonu araştırılmış ve ilk 5 dakikada sorpsiyon hızının arttığı, bu süreden sonra sorpsiyon hızının oldukça düşük olduğu ve 60. dakikada dengeye ulaştığı belirtilmiştir (Ifelebuegu ve Momoh). Aynı çalışmada dizel için yalancı 1. Derece hız katsayısı 0,024 1/dk, yalancı 2. Derece hız katsayısı ise 0,034 mg/g-dk olarak belirtilmiştir. Abdelwahab (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada lif kabağının zamana bağlı olarak petrol sorpsiyonu belirlenmiş ve sorpsiyon süreci 3 periyoda ayrılmıştır. 0-15 dk'yı kapsayan ilk periyotta sorpsiyon hızı yüksektir. 15-30 dk arası geçiş bölgesi olarak isimlendirilmiş ve sorpsiyon hızının bir miktar azaldığı belirtilmiştir. Üçüncü bölge kararlı bölge olarak isimlendirilmiş ve burada sorpsiyon

miktarının çok küçük değişimlere uğradığı ifade edilmiştir (Abdelwahab 2013). Nguyen (2013) kağıttan ürettiği selüloz aerojelin ilk 3 dakikada kolayca petrol sorpladığı ve sonrasında tamamen petrol içerisine battığını belirtmiştir (Nguyen vd. 2013).

Petrol sorpsiyon oranlarının belirlenmesi için uygulanan deney yönteminde sorbent malzemenin petrol içerisinden çıkarılıp tartılmasından önce geçen süzme süresi, çalışmalarda farklılık göstermektedir. Hafif petrol türevleri için önerilen 30 sn çok kısa bir süre olup sorbent malzemenin bu sürenin bitiminden itibaren yüksek miktarda petrolü bünyesinden bırakacağı düşünülmektedir. Sorbent malzemelerin taşınması sırasında sorbentten dökülecek petrol miktarı dikkate alındığında sorbentin denge sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi oldukça önemli hale gelmektedir.

Sorbentin denge sorpsiyon kapasitesinin bulunması için, sorpsiyon süresi sonrasında uygulanacak farklı süzülme sürelerinde sorbent ağırlıkları ölçülerek sorpsiyonları hesaplanmış ve denge sorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.



Şekil 8.16 Süzme süresine bağlı olarak petrol sorpsiyonunun değişimi.

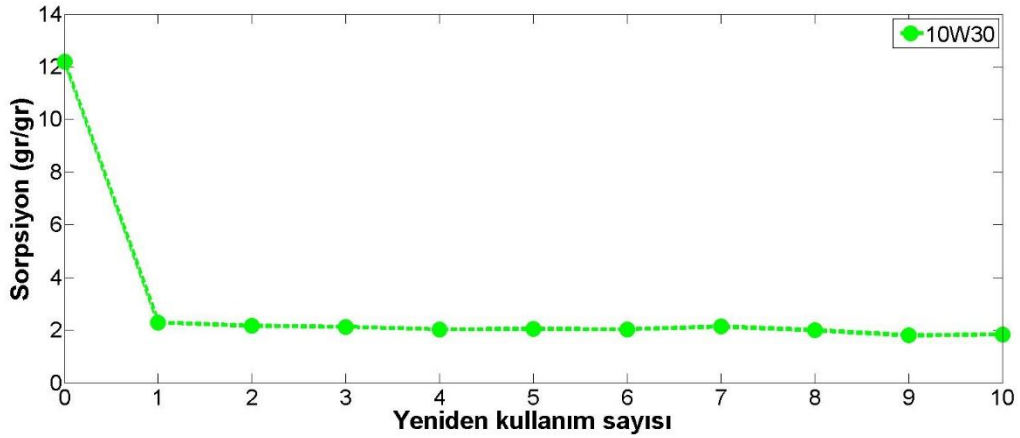
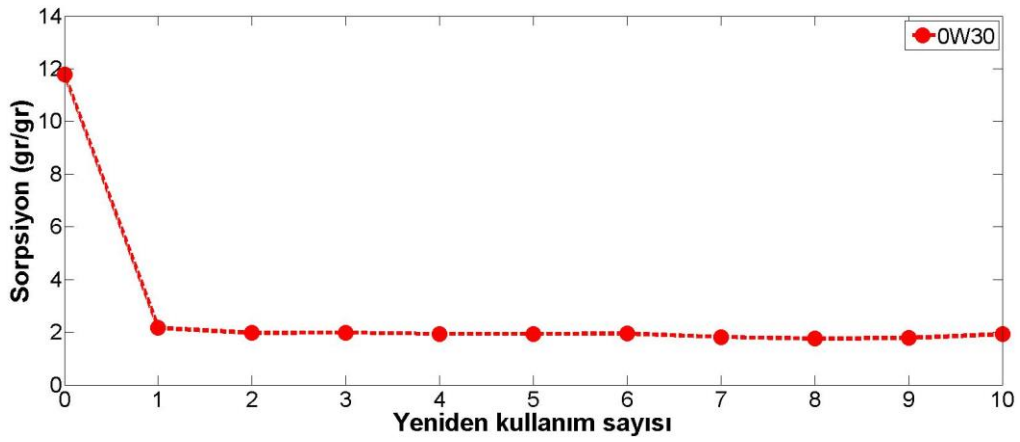
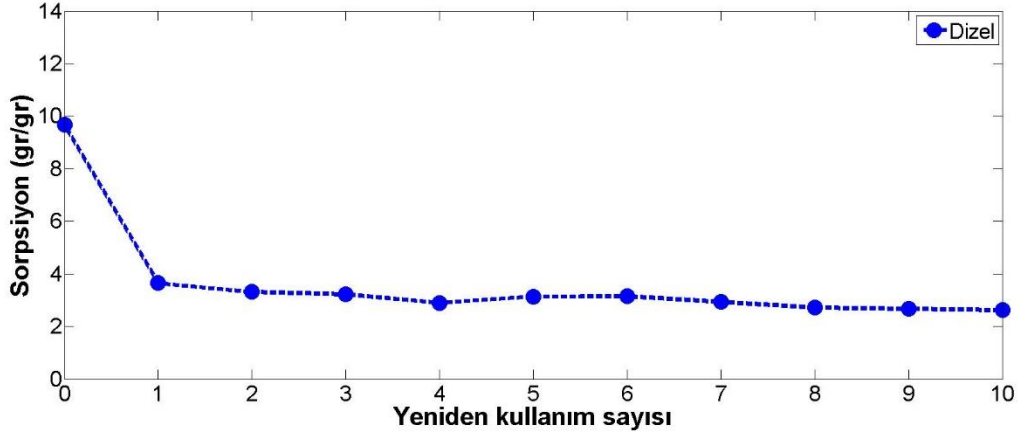
Şekil 8.16’da verilen denge sorpsiyon kapasiteleri eğrileri incelendiğinde dizel ve 10W30 için ilk dengeye 3 saatte ulaştığı ancak zamanla süzülmenin devam ettiği söylenebilir. 10W30 için 4-5. saatler arasında yaklaşık 4 saat sonra ikinci denge gözlenmiş ve 24 saatin sonunda çok fazla bir değişiklik olmamıştır. Çizelge 8.6’da sorbent tarafından tutulan petrol miktarları verilmiştir. Buna göre sorbent malzeme her üç petrol türevi için de, 24 saat sonunda petrolün %70 ‘den fazlasını bünyesinde tutabildiği görülmüştür. Bu da petrol kirlenmelerine sorbent ile müdahale işleminin ardından petrol bulaşan sorbentin sahada depolanması ve taşınması sırasında önemli avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 8.6 24 saat sonundaki sorplanan petrol yüzdeleri.

	24 saat sonundaki sorpsiyon (g/g)	24 saat sonunda tutulan petrol (%)
Dizel	6,6	75
0W10	9,47	88
10W30	11,24	72

Sorbentin yeniden kullanılabilirliği, sorbentten vakum yoluyla alınabilen petrol miktarı alındıktan sonra, tekrar petrol içerisine atılarak sorplayabildiği maksimum petrol miktarından belirlenmiş, sonuçlar Şekil 8.17’de verilmiştir. Yeniden kullanılabilirlik deneyi 10 kez tekrarlanmıştır. Sorbentin petrol sorpsiyon oranı 2. kullanımında dizel için 3,65 g/g’a, 0W30 için 2,16 g/g’a, 10W30 için 3,29 g/g’a düşmektedir. Elde edilen sonuçlar malzemenin yeniden kullanım için uygun olmadığını göstermektedir. Ancak malzemenin ilk kullanımından sonra bünyesine aldığı petrol miktarının önemli bir kısmı geri kazanılabilmektedir. Her üç petrol türevi için de ilk kullanımdan sonra ortalama %70 oranında petrol geri kazanımı mümkün olmaktadır. Kuru ortamda uygulanacak toplama işlemlerinde geri kazanılabilecek petrol miktarı, sorbentin kullanımı açısından önem kazanmaktadır.

Nguyen ve arkadaşlarının (2013) yapmış oldukları bir çalışmada kağıttan üretilen selüloz arojel sorbentin yeniden kullanılabilirliği incelenmiş, ilk kullanımda 18 g/g petrol sorplama kapasitesine sahip numunenin sorplama kapasitesinin 2. kullanımda 0,96 g/g a kadar düştüğü belirtilmiştir (Nguyen vd. 2013). Abdelwahab (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise ham lif kabağının yeniden kullanım olanağı incelenmiş ve 3 kez kullanım sonucunda susuz ortamda petrol sorpsiyon kapasitesinin dizel için %80 civarından %43’e, ham petrol için ise %40’tan %24’e düştüğü tespit edilerek ham lif kabağının yeniden kullanım için uygun olduğu ve sorpsiyon kapasitesindeki değişimin %50’yi aşmadığı sonucuna ulaşılmıştır (Abdelwahab 2013).



Şekil 8.17 Tekrar kullanım sonrasında petrol sorpsiyon kapasitesinin değişimi.

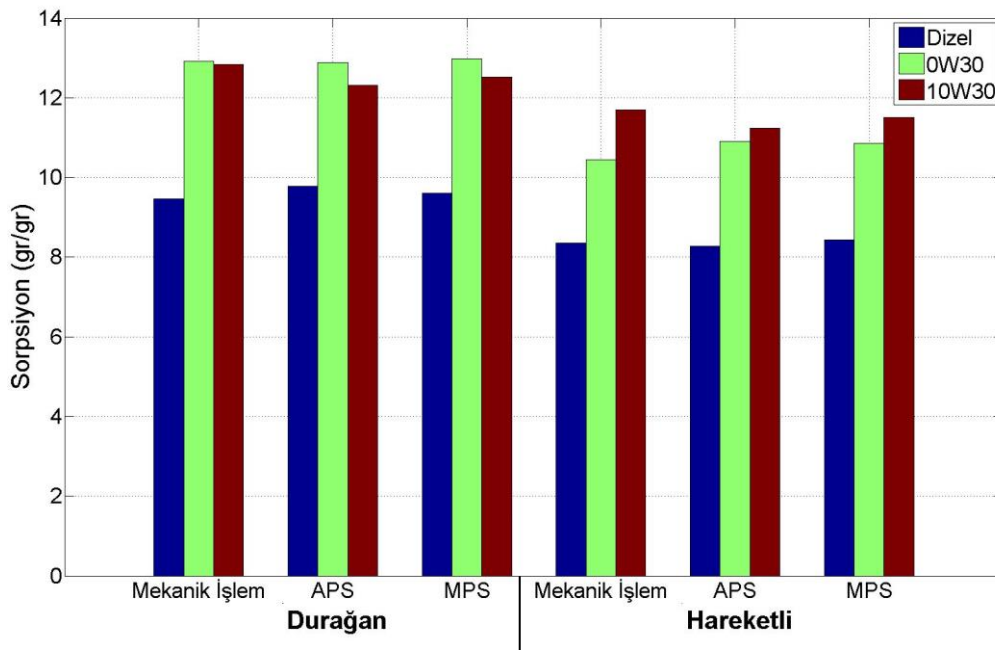
8.3.2 Hareketli ve Durağan Koşullarda Petrol Sorpsiyonu

Atık malzemenin yeniden kullanılabilirliği, farklı süzme süreleri için petrol sorplama kapasitesi ve sorbent dozajının petrol sorpsiyonu üzerindeki etkilerinin belirlenmesinin ardından mekanik ve

kimyasal işlem görmüş sorbent petrol sorpsiyon kapasitesi değerleri ASTM F726-12 yöntemine göre belirlenmiştir. Sorbent malzemenin durağan ve hareketli ortamdaki petrol sorpsiyon kapasitesine ait veriler Çizelge 8.7 ve Şekil 8.18’de verilmiştir. Petrol sorpsiyonu değerlerine bakıldığında yüzey kaplaması yapılmış sorbent için sorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. Çizelge 8.7’de 0W30 ve 10W30 petrol sorpsiyonunun tüm örnekler için daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebi yüksek viskozite ve özgül ağırlığa sahip petrol türevlerinin lifli malzemenin içi kısımlarına doğru daha yavaş bir biçimde ilerlemesidir. Düşük viskozite ve özgül ağırlığa sahip türevler ise her ne kadar hızlı bir şekilde lifli malzeme içerisine ilerlese de drenaj periyodunda kolayca desorbe olmakta ve daha düşük petrol sorpsiyonu değerlerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Karan vd. 2011).

Çizelge 8.7 Farklı petrol türevleri için durağan ve hareketli koşullarda maksimum sorpsiyon kapasitesi.

Petrol Türevi	15 dk durağan koşullar kısa test sorpsiyon (g/g)			15 dk hareketli koşullar kısa test sorpsiyon (g/g)		
	Mekanik İşlem	Yüzey Kaplama		Mekanik İşlem	Yüzey Kaplama	
		APS	MPS		APS	MPS
Dizel (Shell)	9,67	9,78	9,61	8,36	8,27	8,44
OW 30 (PO)	12,92	12,89	12,98	10,45	10,91	10,86
10W30 (PO)	12,84	12,31	12,52	11,69	11,23	11,51



Şekil 8.18 Dizel 0W30 ve 10W30 için maksimum sorpsiyon kapasitesi.

Atık malzeme üzerinde gerçekleştirilen mekanik ve yüzey kaplama işlemleri sonrasında petrol sorplama kapasitesinin önemli oranda arttığı belirlenmiştir. Fabrikadan alındığı hali ile 2,6g /g, el ile basit parçalama işleminin ardından 3,5g/g petrol sorplama kapasitesine sahip olan atık malzemenin petrol sorplama kapasitesi, uygulanan mekanik ön işlemler sonucunda 9,67g/g'a kadar yükseltilmiştir. Literatürde pek çok ve farklı doğal lifli malzemenin petrol sorplama özelliği araştırılmıştır. Bu malzemelerin ham olarak ve sadece kurutulmuş halde petrol sorpsiyonu ile ilgili daha önceki çalışmalara bakıldığında, doğal lifler arasında en yüksek petrol sorplama kapasitesine sahip olanlar 68-85g ham petrol/g lif olarak ham ipek lifi (Annunciado vd. 2005); 60,51g motor yağı/g lif olarak pamuksu lif (Ali vd. 2011) ve 14-20g petrol/g lif olarak bataklık keteni (Suni vd. 2004) olarak verilebilir. Bu liflerin yanı sıra Hussein ve arkadaşlarının (2008) yapmış oldukları çalışmada arpa samanının su adsorpsiyonu 3g/g ve gaz yağı sorpsiyon kapasitesi 7-8,5g/g lif arasında bulunmuştur (Hussein vd. 2008). Benzer şekilde pirinç çeltiği için sadece güneş altında kurutulması ile 3,44 g su/g lif ve 2,6 g dizel/g lif sorplama kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışma kapsamında pamuksu lif için 0,3g su/g lif, 19,35g dizel/ g lif, şeker kamışı küspesi için 8,45g su/g lif, 10,51g dizel/ g lif değerleri bulunmuştur (Ali vd. 2011). Doğal malzemelerin sorbent olarak kullanılması çalışmaları için çoğunlukla ön işlem olarak sadece kurutma yapılmıştır. Gerçekleştirilen bir çalışmada hindistancevizi kabuğunun 60 °C de 24 saat kurutulması sonucu 0,058 g motor yağı/g lif gibi çok düşük bir sorplama kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir (Khan vd. 2004). Ağaç parçacıkları ile gerçekleştirilen çalışmalarda 60 °C de 24 saat kurutulması ile 0,343g motor yağı/g lif (Khan vd. 2004) ve 2,5g motor yağı/g lif, 3,5g ağır petrol/g lif ve 2,3g gaz yağı/ g lif (Teas vd. 2001) değerleri bulunmuştur.

Doğal malzemelerin petrol sorpsiyonuna ilişkin literatür çalışmalarında belirlenen petrol sorpsiyonu değerleri bu çalışmada elde edilen değerler ile kıyaslanabilir. Oldukça değerli hammaddeler olan ham ipek lifi ve pamuksu lif yüksek petrol sorplama kapasitesine sahiptir ancak sorbent olarak kullanımının yaratacağı ekonomik faydalar tartışmaya açıktır. Kağıt fabrikası atıklarından elde edilecek olan sorbent malzeme arpa samanı, pirinç çeltiği ve şeker kamışı gibi tarım artıklarına göre daha iyi bir sorplayıcıdır.

Sorbentin petrol-su arayüzündeki davranışı

Sorbent malzemenin su ortamındaki davranışının incelenmesi ve yüzey kaplama işleminin başarısının değerlendirilebilmesi için su-petrol ara yüzünde petrol sorpsiyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Beher içerisine doldurulan su üzerine farklı miktarlarda petrol türevi

dökülerek 0,127-1 cm arasında petrol tabakası yaratılmıştır. Beher içerisine atılan sorbentin durgun ve hareketli ortamda su ve petrol sorplama kapasiteleri Çizelge 8.8, Şekil 8.19 ve Şekil 8.20’de verilmiştir.

Çizelge 8.8 Su-Petrol tabakası üzerinden su ve petrol tutma yüzdeleri.

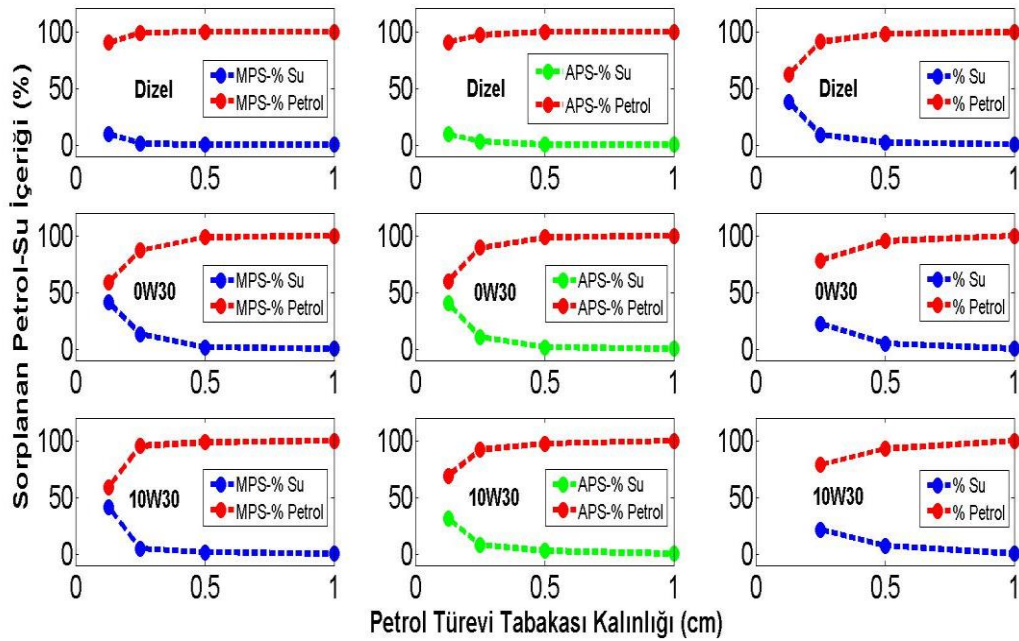
		Film Kalınlığı	Dizel		0W30		10W30		
			%Su	%Petrol	%Su	%Petrol	%Su	%Petrol	
Durgun Ortam	Mekanik İşlem	0,127	32,26	67,74	40	60,00	61,54	38,46	
		0,25	7,14	92,86	20,36	79,64	23,03	76,97	
		0,5	2,02	97,98	5,13	94,87	5,84	94,16	
		1	0,38	99,62	0,12	99,88	0,30	99,70	
		0,127	13,51	86,49	38,18	61,82	42,86	57,14	
	APS	0,25	2,50	97,50	12,21	87,79	7,89	92,11	
		0,5	0,31	99,69	1,95	98,05	3,10	96,90	
		1	0,12	99,88	0,21	99,79	0,22	99,78	
			0,127	9,38	90,63	50	50,00	52,63	47,37
	MPS	0,25	1,53	98,47	10,25	89,75	5,12	94,88	
0,5		0,40	99,60	3,47	96,53	2,03	97,97		
1		0,20	99,80	0,46	99,54	0,14	99,86		
Hareketli Ortam	Mekanik İşlem	0,127	38,24	61,76	Batıyor		Batıyor		
		0,25	8,85	91,15	21,49	78,51	21,81	78,19	
		0,5	1,94	98,06	7,49	92,51	4,67	95,33	
		1	0,43	99,57	0,13	99,87	0,14	99,86	
	APS	0,127	9,27	90,73	40,19	59,81	31,18	68,82	
		0,25	3,17	96,83	10,56	89,44	8,24	91,76	
		0,5	0,28	99,72	1,51	98,49	2,70	97,30	
		1	0,18	99,72	0,25	99,75	0,19	99,81	
	MPS	0,127	10,00	90,00	41,64	58,36	41,61	58,39	
		0,25	1,23	98,77	13,15	86,85	4,65	95,35	
0,5		0,22	99,78	1,45	98,55	1,61	98,39		
1		0,13	99,87	0,32	99,68	0,17	99,83		

Şekil 8.19 ve Şekil 8.20 incelendiğinde yüzey kaplamanın etkisinin en fazla öne çıktığı petrol filmi kalınlığı 0,127 cm’dir. Bu kalınlıkta hareketli ortamda işlem görmemiş malzeme özellikle ağır petrol türevleri için su içerisinde batma eğilimi gösterirken, yüzey kaplama yapıldığında su çekmekte fakat batmamaktadır. Sorbent malzeme en düşük film kalınlığında (0,127 cm) dizel için bünyesinde %38,24 su sorplamaktadır. Yüzey kaplama yapılmış

sorbentte ise bu oran APS ve MPS için sırasıyla % 9,27 ve 10 olarak belirlenmiştir. Diğer film kalınlıklarında da yüzey kaplama yapılmış sorbentin su sorplama yüzdelerinde önemli oranda azalma olduğu görülmektedir.

Durgun koşullarda ise, 0,127 cm dizel film kalınlığında sorbent malzeme batmasa da bünyesine %32,26 su sorplamaktadır. Yüzey kaplama yapılmış sorbentte ise bu oran APS ve MPS için sırasıyla % 13,51 ve 9,38 olarak belirlenmiştir.

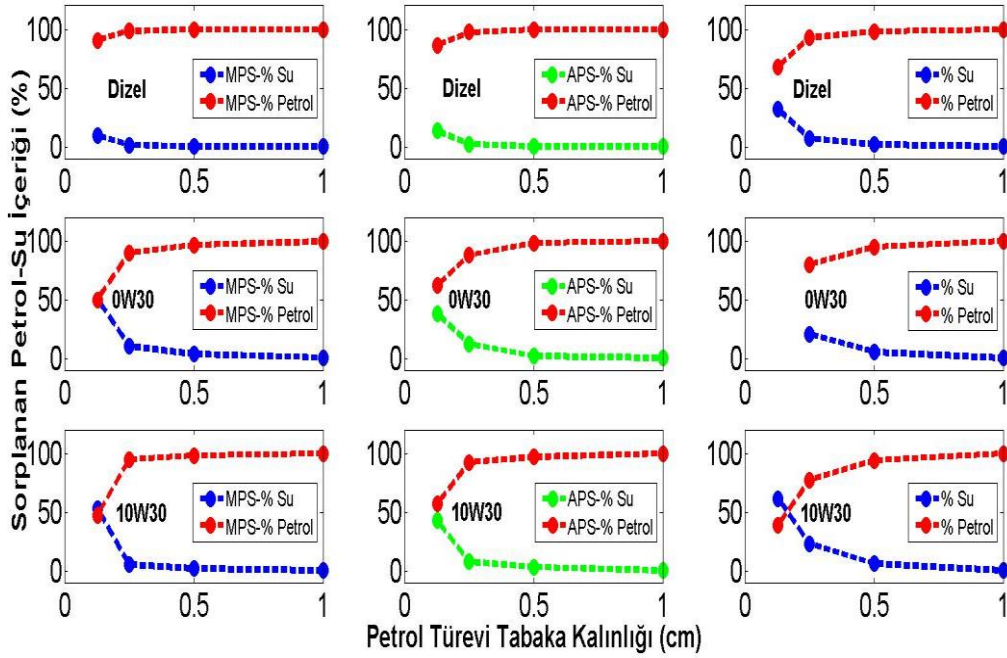
Çizelge 8.8 ve Şekil 8.19’da yüzey kaplaması yapılmış sorbent için su sorplama değerinin belirgin biçimde düştüğü açıkça görülmektedir. Hem mekanik hem de yüzey kaplama yapılmış sorbentin 1 cm petrol kalınlığında su sorplama kapasiteleri oldukça düşüktür ve % 0,12-0,50 arasında değişmektedir. Sorbentin su sorplama miktarları incelendiğinde su üzerine ağır petrol türevleri döküldüğünde su sorpsiyonu oranlarının hafif türevlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni olarak ağır petrol türevlerinin su üzerini tam kaplayacak kadar yayılmaması ve sorbent malzemenin suyla daha çok temas etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.19 Mekanik iyileştirilmiş malzeme ve yüzey kaplama yapılmış malzeme için su-petrol tabakası üzerinden petrol ve su tutma yüzdeleri (Durağan koşullar) (%).

Su üzerinde bulunan petrol tabakasının kalınlığı arttıkça sorbentin suyla teması azalmakta ve sorplanan su miktarında düşüş görülmektedir. Bu durum sorbent uygulamalarında daha kalın

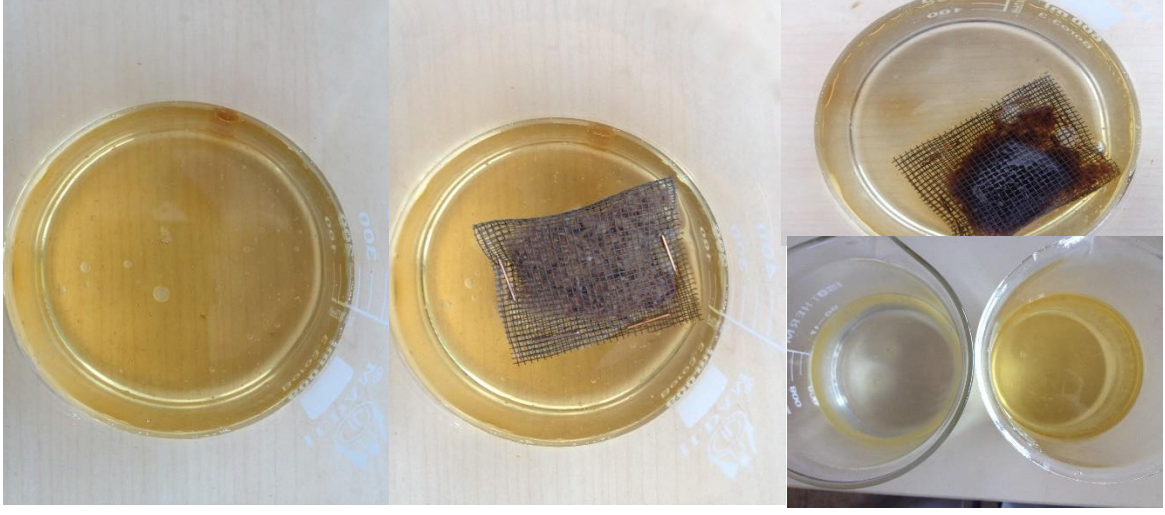
petrol türevleri için sorbentin su içerisinde batma olasılığının azalmasına ve daha başarılı sonuçlar elde edilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 8.20. Mekanik iyileştirilmiş malzeme ve yüzey kaplama yapılmış malzeme için su-petrol tabakası üzerinden petrol ve su tutma yüzdeleri (Hareketli koşullar) (%).

Abdelwahab (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada lifli malzemenin petrol sorpsiyonu için 250 ml'lik beher içerisine eklenen su üzerine dizel ve motor yağı dökülerek petrol ve su sorplama oranları hesaplanmış ve bu çalışma ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada 10 ml dizel için su ve petrol sorpsiyonu yaklaşık olarak % 27 ve %73, 20 ml dizel için %10 ve %90, 10 ml motor yağı için %21 ve %79, 20 ml motor yağı için %5 ve % 95 olarak belirtilmiştir. Ayrıca su üzerine dökülen petrol miktarı arttıkça sorbent içerisindeki su miktarının azaldığı belirtilmiştir (Abdelwahab 2013).

Su üzerinden petrol tabakasının temizlenmesine ilişkin görüntüler Şekil 8.21'de verilmiştir. Üretilen sorbent malzeme kuru ortamlarda ve su ortamında uygulama olanağı sağlamaktadır. Su ortamındaki uygulamalar için batma ve su sorplama özelliği yüzey kaplama işlemleri ile iyileştirilmiştir. Sorbent uygulandıktan kısa bir süre sonra su üzerindeki petrol filmi tabakasının temizlendiği açıkça görülmektedir. Beher kenarlarında sorbentin köşelerinin ulaşmadığı kısımlarda çok küçük miktarlarda petrol birikimi görülebilmektedir. Plastik bir file içerisine paketlenerek uygulanan sorbentin kullanımı basit ve kullanım sonrasında taşınması kolaydır.



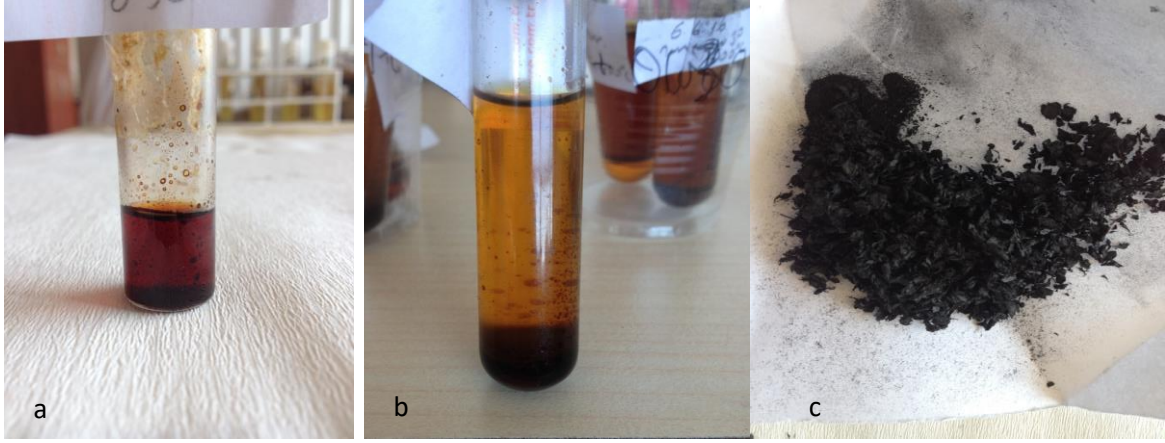
Şekil 8.21 Su-petrol tabakası üzerine sorbent madde uygulaması.

8.4 KULLANILMIŞ SORBENTLERİN BERTARAF SEÇENEKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

8.4.1 Piroliz Çalışmaları

Piroliz çalışması sorbentin kullanım öncesi ve sonrasında vakum ile alınabilecek petrol miktarı alındıktan sonra bünyesinde kalan petrol ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Sorbentin 500°C’de pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün tek bir faz halinde görülürken, farklı petrol türevi sorplamış sorbentin pirolizi sonucunda iki faz oluşmaktadır. Üst faz sorplanan petrol türünün kendisi ve alt faz sorbentin pirolizi sonucu oluşan sıvı üründür. Katı ve sıvı ürünlere ait fotoğraflar Şekil 8.22’de verilmektedir.

Farklı petrol türevi içeren sorbentin pirolizi sonucunda petrol sorplamış katı kısım, sıvı ve katı ürüne dönüşürken; sıvı kısım direk olarak sıvı ürün olarak alınmıştır. Bu yüzden petrol sorplamış ürünlerde sıvı verimleri yüksek görülmektedir. Bu numunelerde elde edilen sıvı ürünler birbirine karışmayan 2 faz halinde görülmektedir. Üstteki faz sorplanan petrol türevi fazı, alttaki faz ise sorbentin pirolizi sonucunda ortaya çıkan piroliz sıvısıdır. İki faz birbirinden ayırma hunisi yardımıyla ayrılarak analizi gerçekleştirilmiştir.



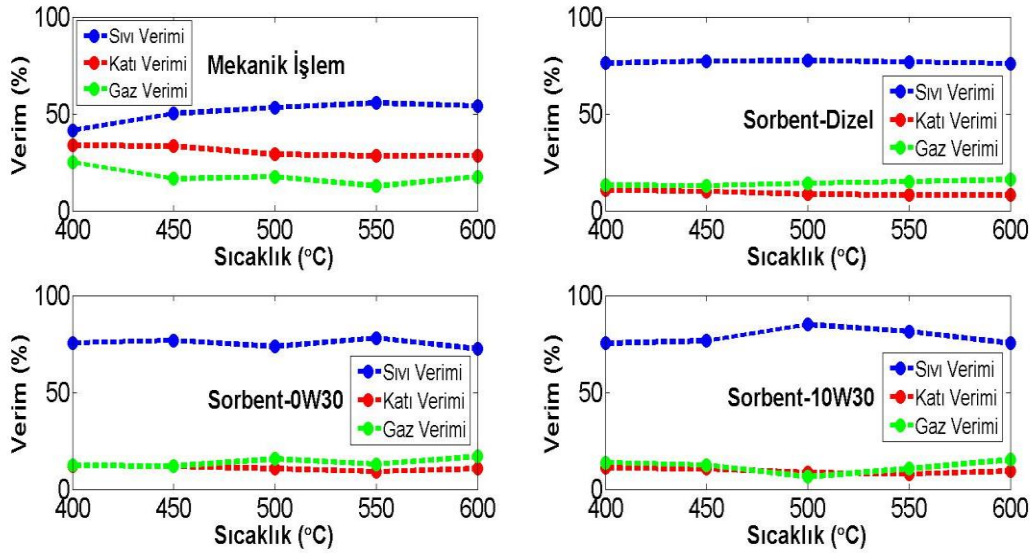
Şekil 8.22 Elde edilen katı ve sıvı ürünlere ait görüntüler a) Sorbentin direk pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün, b) Petrol türevi içeren sorbentin pirolizi sonucu oluşan 2 fazlı sıvı ürün c) Katı ürün.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz deneylerine ait ürünlerin dağılımı Çizelge 8.9 ve Şekil 8.23'te verilmektedir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek sıvı verimi; sorbentin kendisi için 500°C, sorbent- dizel karışımı, sorbent-0W30 karışımı ve sorbent-10W30 karışımı için 450 °C'de elde edilmiştir.

Sıvı ürün verimi sıcaklık artışı ile birlikte artış gösterir ve maksimum değere ulaşır. Bu safhadan sonra sıcaklığın daha fazla arttırılması ise sıvı ürün verimini engellemekte ve azaltmaktadır. Pirolizde en uygun kütle dönüşüm sıcaklığı 350-550 °C arasında olup; 350°C'den düşük sıcaklıklar dönüşüm için yeterli değildir. 550 °C'den daha yüksek sıcaklıklar ise aşırı gaz oluşumuna neden olmaktadır. Bunun sebebi ise ikincil bozunma reaksiyonlarıdır. Yüksek sıcaklıklarda sıvı verimindeki azalma ve gaz verimindeki artış, piroliz buharlarının ikincil bozunma reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Katı kısmın ikincil bozunma reaksiyonları sonucunda yoğunlaşamayan gaz bileşikleri ortaya çıkmaktadır ve bu durum yüksek sıcaklıklarda gaz miktarında artışa sebep olmaktadır (Aysu 2015).

Çizelge 8.9 Farklı piroliz sıcaklıkları için katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzdesi.

	Piroliz Sıcaklığı(°C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz(%)	Piroliz Dönüşümü(%)
Sorbent	400	33,8	41,4	24,9	66,2
	450	33,4	50,2	16,4	66,6
	500	29,1	53,3	17,6	71,0
	550	28,3	55,5	12,7	72,0
	600	28,4	54,1	17,5	72,0
Sorbent+Dizel	400	10,7	76,1	13,2	89,3
	450	9,9	77,2	12,9	90,0
	500	8,6	77,3	14,1	91,4
	550	8,1	76,9	15,0	90,6
	600	8,0	76,0	16,0	89,4
Sorbent+0W30	400	12,2	75,5	12,4	87,9
	450	11,8	76,4	11,8	88,2
	500	10,7	73,6	15,7	89,3
	550	9,1	78,1	12,8	91,0
	600	10,6	72,5	17,0	89,4
Sorbent+10W30	400	11,0	75,3	13,7	89,0
	450	10,6	76,6	12,4	88,7
	500	8,6	84,9	6,5	91,4
	550	8,0	81,5	10,6	92,1
	600	9,3	75,4	15,3	90,7



Şekil 8.23 Farklı piroliz sıcaklıkları için ürün dağılım yüzdesi.

Farklı lignoselülozik ürünlerin piroliz çalışmalarına ait literatür özeti Çizelge 8.10'da verilmektedir. Demiral ve Kul (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, kayısı çekirdeği kabuğu piroliz işleminde kullanılarak ürün dağılımı incelenmiş ve maksimum sıvı verimi 500°C'de %26,30 olarak bulunmuştur. Maksimum katı verimi ise 400°C'de %35,20 olarak belirtilmiştir (Demiral ve Kul 2014). Biswal vd (2013) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise kağıt bardaklara piroliz işlemi uygulanarak ürün verimleri incelenmiştir. Piroliz işlemi sonucunda en yüksek sıvı verimi 400°C'de ve %52,53 olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta gaz ve katı oranları ise sırasıyla %13,87 ve %33,60 olarak belirtilmiştir (Biswal vd. 2013). Başka bir çalışmada numunelerin asitle ön muamele işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen ürünlerin dağılımı incelenmiştir. 450°C'de asitle muamele edilen numunelerde biyo-sıvı verimi %46 olarak belirtilirken, işlem yapılmamış numunelerde bu değer %35,00 olarak hesaplanmıştır. Asitle işlem görmüş numune için gaz ve katı verimi sırasıyla %20,40 ve %23,00 olarak belirtilmiştir. İşlem görmemiş numune için aynı sıcaklıkta katı ve gaz verimi işlem görmüş numuneden daha yüksektir (Pittman vd. 2012).

Atık rejeptlerin SEM görüntülerinin analizi sonucunda yapısının karaçam ve sarıçam türleri ile benzerlik gösterdiği belirtilmiştir. Şensöz ve Can (2002) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada farklı çam türlerini içeren bir örneğin piroliz çalışması 300-550°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. 40°C/dk artışla ısıtılan piroliz örnekleri için en yüksek sıvı verimi 500°C'de %28,20 olarak elde edilmiştir. Gaz verimi %22-24 arasında, katı verimi ise %24 civarındadır (Şensöz ve Can 2002).

Çizelge 8.10 Farklı çalışmalarda elde edilen piroliz ürünlerinin analiz sonuçları.

Hammadde	Sıcaklık*	Verimler (%)				Elementel analiz (%)					Nem	Uçucu	Kül	Sabit karbon (%)	Isıl değer (MJ/Kg)	Kaynak
		Katı	Sıvı	Gaz		C	H	N	O	S						
Kayırsı çekirdeği						64,45	8,24	0,81	26,5						27,19	(Demiral ve Kul, 2014)
Kağıt bardak (15g)	400(15°/dk) 25ml/dk N	30,8	42,33	26,87	Katı	77,7	4,9	5,33	12,07		0	12	8	80	25,4	(Biswal vd. 2013)
KuŒe Kağıt	10-600° C(10° C/dk) 2l/dk N	53,85	11,25	34,88	Sıvı	44,11	5,92	0,02	49,35	-	31,11	63,61	0,6	4,68	1,507	(JK vd. 2012))
					Katı	36,82	-	-	0,71	-	0,01	1,2	62,47	36,32	8,248	
Atık Kağıt	450°C(10° C/dk)	35,23	47,03	17,74												(Li vd. 2005)
	420°C(30° C/dk)	34,41	49,13	16,46												
Alcea Pallida (20g)	500° C (50° C/dk)	36,18	35,69		Katı	68,34	2,51	0,23	28,92						21,52	(Aysu, 2015)
					Sıvı	64,97	4,17	0,41	30,45					22,5		
Mısır püskülü	400° C	23,5	35	32		51,59	7,19	<0,5			27,3	75,98	0,26	6,47	18,38	(Pittman vd. 2012)
Beyaz MeŒe	450° C	16,7	58,9			48,69	6,97	<0,5	43,8	<0,08			0,5		19,5	(El-barbary vd. 2009)
Günlük Ağacı		18,3	56,2			43,6	7,64	<0,5	48,7	<0,07			0,09		17	
Bu ÇalıŒma	550° C (40° C/dk)	28,3	55,5	12,7	Katı	59,8	0,4	2,94	36,7	0,24	0,76	25,3	27,9	46,04	14,5	
					Sıvı	23,53	8,68	0,53	67,11	0,089						

*En yüksek sıvı veriminin elde edildiği sıcaklık

Bu çalışma sonucunda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 8.11’de verilmektedir. Mekanik işlem görmüş sorbent malzeme için karbon, azot, hidrojen, kükürt ve oksijen içeriği sırasıyla %23,53; 0,53; 8,68; 0,089 ve 67,11 olarak belirlenmiştir. Sorbent ve petrol türevleri karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin alt fazı elementel analiz sonuçları sorbentin kendi sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Üst fazlar petrol türevinin kendisinin dönüşümü olması sebebiyle alt faza göre oldukça farklıdır. Üst fazda karbon içeriği %50 den yüksek, oksijen içeriği ise dizel, 0W30 ve 10W30 için sırasıyla %28,92; 39,81 ve 28,47 olarak değişmektedir.

Çizelge 8.11 Piroliz sıvı ürünler analiz sonuçları.

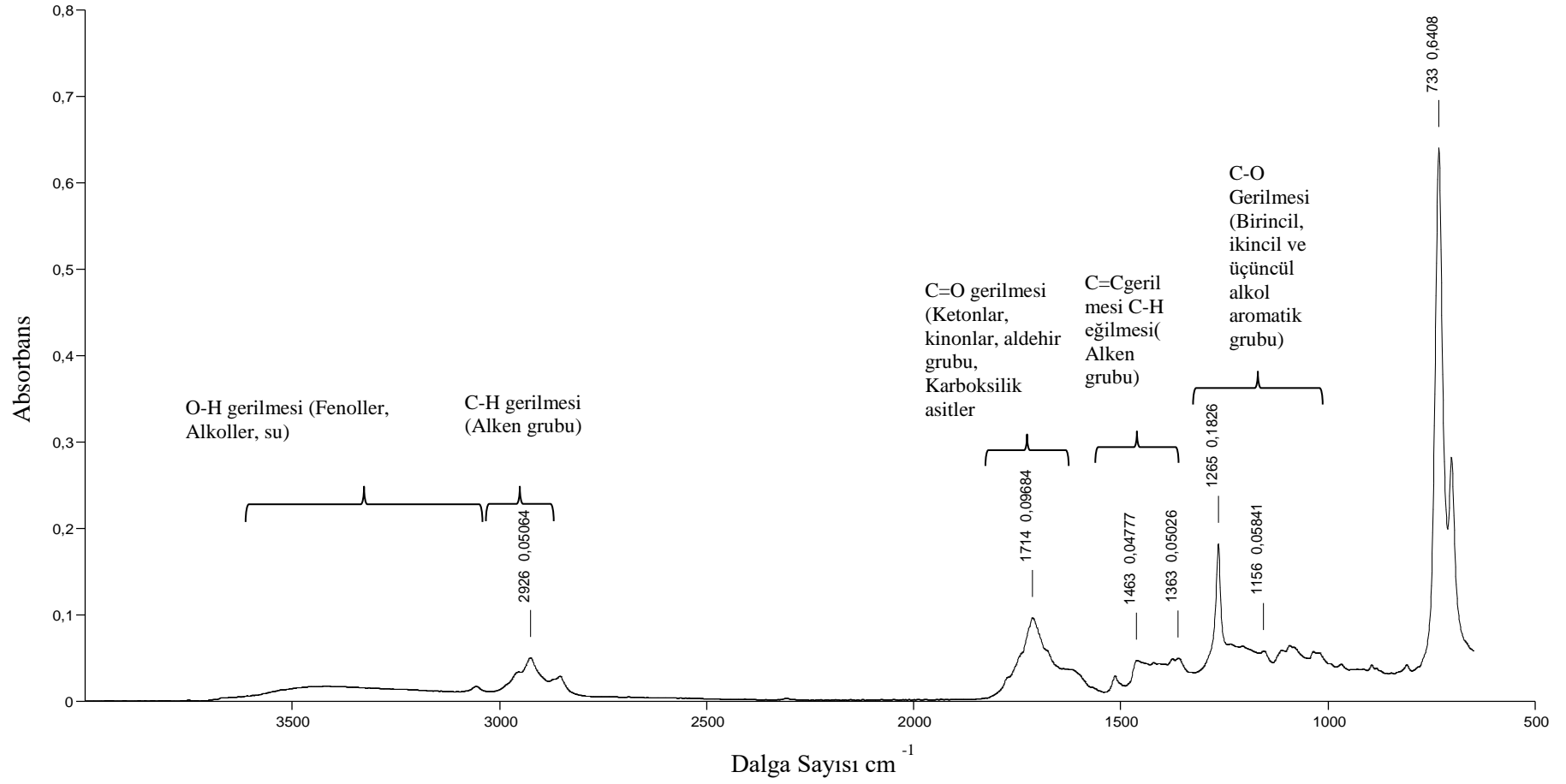
(%)	Mek. İşl.	Sorbent+Dizel		Sorbent+0W30		Sorbent+10W30	
		Alt Faz	Üst Faz	Alt Faz	ÜstFaz	Alt Faz	Üst Faz
Su içeriği	1,46	0,73	0,67	0,77	0,83	0,66	0,9
C	23,53	16,6	59,89	20,57	50,35	22,13	60,2
N	0,53	-	-	-	-	-	-
H	8,68	8,90	11,12	10,90	9,70	9,35	10,83
S	0,089	0,057	0,032	0,034	0,088	0,28	0,50
O	67,11	74,4	28,92	68,50	39,81	72,89	28,47
C/H oranı	0,57	0,56	0,45	0,46	0,51	0,53	0,46
C/O oranı	1,19	1,07	2,76	1,16	2,00	1,09	2,80
Basit Ampirik Formül	CN _{0,0076} H _{1,74} S _{0,0006} O _{0,84}	CH _{1,78} S _{0,0004} O _{0,93}	CH _{2,24} S _{0,0002} O _{0,36}	CH _{2,18} S _{0,0002} O _{0,86}	CH _{1,95} S _{0,0006} O _{0,50}	CH _{1,88} S _{0,0018} O _{0,91}	CH _{1,88} S _{0,0018} O _{0,91}
Isıl değer (Mj/kg)	10,48	7,4	31,75	12,44	25,0	10,15	31,5
pH	2,8	0,9	3,4	1,02	4,42	1,25	3,53

Çizelge 8.12’de piroliz sıvıları içerisinde görülebilen fonksiyonel grupların bir özeti verilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sıvı ürünün fonksiyonel grup yorumlanması bu tablo yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.12 Piroliz sıvılarında bulunan fonksiyonel gruplar (El-barbary vd. 2009).

Absorbans (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	İlgili bileşik
3050-3600	O-H Gerilmesi	Fenoller, alkoller, su
3000-2800	C-H Gerilmesi	Alkan grubu
1750-1650	C=O Gerilmesi	Ketonlar, kinonlar, aldehit grubu, korboksilik asitler
1680-1580	C=C Gerilmesi	Alkenler
1470-1350	C-H Eğilmesi	Alkenler
1300-950	C-O Gerilmesi	Birincil, ikincil ve üçüncül alkol aromatik gruplar
900-700	C-H Eğilmesi	Fenoller, esterler, eterler

Farklı petrol türevi içeren sorbentin 550°C’de pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlere ait alt faz FTIR spektrumları Şekil 8.24’te verilmektedir. 300-3600 cm^{-1} arasında hidroksil grubuna ait O-H titreşimleri sıvı içerisinde alkollerin, fenollerin ve suyun varlığını göstermektedir. O-H absorban pikinin, 1650-1750 cm^{-1} arasında bulunan C=O gerilme piki ile beraber bulunması karboksilik asit ve türevlerinin varlığına işaret etmektedir. Bu pikler ayrıca aldehit, keton ve kinon gruplarını da göstermektedir. 2800-3000 arasında görülen C-H gerilme piki ve 1350-1470 cm^{-1} arasındaki C-H deformasyon titreşimleri piroliz sıvısında bulunan alkan gruplarına ait metil ve metilen varlığına işaret etmektedir (El-barbary vd. 2009).



Şekil 8.24 Yapısında petrol bulunduran sorbent malzemenin piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlere ait alt faz FTIR spektrumu.

Biyo-sıvı örnekleri, biyokütlenin bozunuma uğraması sonucu oluşan yüzlerce oksijenli bileşik (karboksilik asitler, fenoller, alkoller, aldehitler, ketonlar, eterler, esterler, furanlar, şeker ve su) içeren ve oldukça karmaşık organik bir karışımdır. Biyokütle yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdesi oluşan biyo-sıvı içeriğini, oldukça fazla etkilemekte ve bu yüzden farklı biyokütlelerden farklı kimyasal bileşimde sıvılar ortaya çıkmaktadır (Staş vd. 2014). Bu amaçla piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal bileşimlerinin detaylı bir şekilde tanımlanması için alt ve üst fazlar GC-MS ile ayrı ayrı analiz edilmiştir. GC-MS analiz sonucu alt faz için Çizelge 8.13'te, üst faz için Çizelge 8.14'te verilmektedir. Petrol bulaşmış sorbentin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün alt faz içeriği, sorbentin piroliz içeriği ile yüksek oranda benzerlik göstermektedir.

Piroliz örneklerinin bileşiminde bulunan temel kimyasal gruplar: hidroksialdehitler, hidroksi-ketonlar, şeker ve susuz şekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşikler olmak üzere 5 temel gruba ayrılabilir. Daha kapsamlı bir sınıflandırma yapılacak olursa: asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, fenoller, gayakoller, syringoller, şeker türevleri, furanlar, alkenler, aromatikler, azotlu bileşikler ve başka çeşitli bileşikler olmak üzere sınıflandırılabilir (Azeez vd. 2010, Kan vd. 2016, Mohan vd. 2006).

Selüloz bozunması 240-350 °C sıcaklıklar arasında olup, ortaya levoglukosan ve anhidroselüloz çıkmaktadır. Levoglukoza, glukozan radikallerinin bir önceki monomerden oksijen bağı oluşmadan üretilmesi ile ortaya çıkmaktadır (Mohan vd. 2006). Ortaya çıkan uçucu kısım içerisinde ise 5-hidroksimetilfurfural, 5-metilfurfural, furfural ve furfuril alkol gibi pek çok furan türevi bulunmaktadır (Aysu 2015, Collard ve Blin 2014).

Çizelge 8.13' ve Şekil 8.24'te selülözün bozunması sonucu 2-furaldehit, Furan, 2,5-dihidro-3-metil-, Furan, 2,3-dihidro-4-metil-, 2(3H)-Furanone, 5-metil- 2,3,5-Trimetilfuran ve 2(5H)-Furanone, 3-metil- gibi furan furan türevleri ortaya çıkmaktadır. Levoglukoza, dizel ve 0W30 ve 10W30 ile pirolize uğrayan ürünlerin yapısında yüksek oranda görülmekte olup (sırasıyla % 52,80; 39,71 ve 48,82), sorbentin kendi piroliz ürünlerinin yapısında görülmemiştir. Sorbent piroliz sıvısı yapısında daha çok furan türevlerinin ortaya çıktığı görülmektedir. Petrol bulaşmış sorbentte furan türevleri daha az görülmektedir.

Selüloz depolimerizasyonu sonucu ortaya çıkan ana ürün olan levoglukosan farmasötik, yüzey etkin maddeler ve biyobozunur polimerlerin üretimi için kullanılma potansiyeline sahiptir. Hemiselüloz, özellikle ksilen, bozunumu sonucunda ortaya çıkan furfural ilaç üretimi, reçineler ve yakıt katkı maddesi üretiminde kullanılabilir (Collard ve Blin 2014).

Hemiselüloz yapısında pek çok polimerik monosakkarit bulunmaktadır. Bunlardan bazıları glukoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz ve galakturonik asit gibi bileşiklerdir. Hemiselüloz bozunma sıcaklığı 200-260°C arasında olup selüloza göre daha fazla uçucu, daha az katran ve daha az katı oluşturmaktadır (Mohan vd. 2006). Hemiselülozun bozunmasından çok fazla levoglukozan ortaya çıkmazken daha çok hemiselülozun deasetilasyonu sonucu oluşan asetik asit ortaya çıkmaktadır (Mohan vd. 2006). Yapısında bulunan xylose bileşiğinin piroliz ile bozunması sonucunda asetik ve propionik asit, metanol, su, 2-furfuraldehit ortaya çıkmaktadır (Azeez vd. 2010). Piroliz sırasında ortaya çıkan asetik asitin büyük kısmı hemiselüloz bozunması sonucu oluşmaktadır.

Odunun üçüncü ana bileşeni olan lignin üç boyutlu, oldukça dallı, hidroksi ve metoksi içeren fenilpropan birimlerinin düzensiz bir biçimde birbirine bağlanmasıyla oluşan polifenolik bileşiktir. 280-500°C arasında bozunmaya başlamakta olup, yapısındaki eter ve karbon-karbon bağlarının kırılmasıyla fenol gruplarının oluşmasını sağlar. Lignin pirolizi sonucunda çoğunlukla metanol, asetik asit, aseton, su ve fenolik bileşikler ortaya çıkmaktadır (Mohan vd. 2006). Metoksi fenoller, gayakoller ve syringoller ham maddenin yapısında bulunan lignin yapısına bağlı olarak ortaya çıkan bileşiklerdir (Alsbou ve Helleur 2013, Aysu 2015).

Çizelge 8.13 incelendiğinde asetik asit ve 2-furankarboksilik asitin tüm sıvı örneklerinde bulunduğu görülmektedir. Asetik asit çoğunlukla hemiselüloz yapısında bulunan asetil gruplarının uzaklaşması ve biraz da selülozun pirolizi sonucu ortaya çıkmaktadır. 2-furaldehit hemiselüloz yapısında bulunan ksiloz bileşiğinin bozunması sonucu ortaya çıkmaktadır (Alsbou ve Helleur 2013, Aysu 2015).

Çizelge 8.13 Piroiliz sıvı ürü içerisinde GC-MS ile belirlenen bileşikler (Ham numune ve Alt Fazlar).

Bileşik Sınıfı		Bileşik Adı	% Alan			
			Sorbent	Dizel alt	0W30 Alt	10W30 Alt
Non aromatik bileşikler	Alkoller	3-Buten-2-ol, 2-metil- / .alpha.,.alpha.-Dimetilalil alkol	1,23			
		2-Furanmetanol (CAS) / Furfuril alkol /	2,19		1,08	0,71
	Karboksilik asitler	Asetik asit	1,81	1,65	2,60	3,10
		2-Furankarboksilik asit	1,29	1,41	1,41	1,17
		Pentanoik asit	6,22			
		2-Propenoik asit, 2-metil-, etil ester				2,76
	Non aromatik aldehitler	Propanal / Propionaldehit	6,67	3,96		3,44
		2-Furankarboksialdehit (CAS) / Furfural / 2-Furaldehit	0,57	4,58	0,21	4,83
		3-Furaldehit / 3-Furankarboksialdehit	8,26			
		2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	0,48	1,08	2,45	9,97
		2,5-Furandikarboksialdehit		0,3		
		2-Furankarboksialdehit, 5-(hidroksimetil)-			7,60	
	Non aromatik ketonlar	2-Siklopenten-1-one, 3-etil-2-hidroksi-	0,77			
		2-Siklopenten-1-one, 2-hidroksi-3-metil-		4,14	5,61	
		2-Siklopenten-1-one, 3-metil	0,51		0,23	
		1,2-Cyclopentanedione, 3-metil-	9,26			4,12
		2-Siklopenten-1-one, 2,3-Dimetil		0,83		
		2-Siklopentene-1,4-dione			5,26	
		2-Pentanon	2	1,52		1,26
		2-Pentanon, 4-metil-			0,26	
Non aromatik esterler						
Heteroksil ikik bileşikler	Furanlar	Furan			0,31	
		2(3H)-Furanon, dihidro	0,72		1,06	1,35
		2-Furankarboksialdehit, 5-(hidroksimetil)-	7,74	10		
		Furan, 2,5-dihidro-3-metil-	3,31			
		Furan, 2,3-dihidro-4-metil-		1,03		
		2(3H)-Furanon, 5-metil-	5,39	3,62		
		2,3,5-Trimetilfuran	2,32			
		2(5H)-Furanon, 3-metil-	0,51		0,48	
		Tetrahidrofuran			0,16	0,62
	Piranlar	4H-Piran-4-one	0,47			
		4H-Piran-4-one, 3-hidroksi-2-metil	2,29	1,50	1,88	1,70
		2H-Piran-2-one			0,29	
	Pyroller pyridinler					
	Karbonhidratlar	D-Allose	1,07			
		Levoglukoza		52,8	39,71	48,82

Çizelge 8.13 (devam ediyor).

Bileşik Sınıfı		Bileşik Adı	% Alan			
			Sorbent	Dizel alt	0W30 Alt	10W30 Alt
Aromatik Bileşikler	Oksijensiz aromatik bileşikler					
	Oksijenli aromatik bileşikler	Benzen, 1,2-dimetoksi	2,24			
	Aromatik aldehytler					
	Fenoller	Fenol	1,22		0,64	0,37
		Fenol, 2,6-bis(1,1-Dimetiletıl)-4-metil	0,53			
	Benzendioller	1,2-Benzendiol	7,43			
		1,3-Benzendiol / Resorcinol		3,39	3,71	2,53
		1,4-Benzendiol / Hidroquinone	1,04	0,43	0,47	
		1,2-Benzendiol, 3-metil	0,95			0,40
		1,3-Benzendiol, 5-metil- (Orcinol)		0,41	0,32	0,54
		1,4-Benzendiol, 2-metil-	0,64		0,27	
	Metoksi, dimetoksi fenol türevleri	Fenol, 4-metoksi- (p-Guaiacol)	3,29			
		Fenol, 3-metoksi- / m-Guaiacol / 3-Metoksifenol / m-Metoksifenol	1,53	0,44	0,81	
		3-Metoksi-2-metilFenol			0,22	
		Fenol, 2,6-dimetoksi-(Syringol)	0,81			
		Vanillin	0,47			
		Vanillik asit	0,49		0,24	
		syringyl aceton	0,74		0,24	0,31
		cis-Koniferil alkol			0,40	0,54
		Siklopentasiloksan, dekametil-		0,84		
sikloheksasiloksan, dodekametil		0,8				

Piroliz sonucu elde edilen ürünler, ısı ve elektrik üretimi, sentetik gaz üretimi ve pek çok kimyasal üretimi gibi alanlarda kullanılabilir. Sıvı ürünün ısıl değeri, bileşiminde bulunan oksijenli bileşikler ve su içeriği nedeniyle fosil yakıtlara nazaran daha düşüktür. Buna rağmen ateşleme testlerinde, hızlı piroliz sıvılarının ağır ve hafif sıvı yakıtların yerini alabileceği belirtilmiştir. Sıvı ürünlerin ateşleme, viskozite, enerji içeriği, kararlılık, pH ve emisyon değerleri sıvı yakıtlara göre önemli farklılıklar gösterse de yanma karakteristikleri oldukça benzerdir (Mohan vd. 2006). Fırın ve kazanlarda, türbin ve motorlara göre yakma verimi daha düşük ve yakıt çeşitliliği daha fazla olduğu için biyo-sıvılar fırın ve kazanda yakmak için uygun yakıtlardır (Czernik ve Bridgwater 2004, Jahirul vd. 2012). Çizelge 8.14'te Chiaramonti vd (2007) tarafından piroliz sıvıları ve diğer farklı yakıt türlerinin fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Piroliz sıvıları normal yakıtlara göre asidik ve kararsız yapıdadır. Piroliz işlemi sonrasında hiçbir işlem yapmadan toplanan ve fraksiyonlara ayrılmayan sıvı ürünler basit piroliz sıvıları olarak isimlendirilmektedir. Bu tip sıvıların yakıt olarak değerlendirilebilmesi için ilk kriter homojenliktir. Su içeriği %28'i aşmamalıdır. Su içeriği

%30'un üzerinde olduğunda sıvı 2 faza ayrılmaktadır. Katı içeriği % 0,5'in altında olmalıdır (Chiaramonti vd. 2007). Çizelge 8.11'de bu çalışmaya ait piroliz sıvılarının basit değerlendirmesi yapıldığında su içeriğinin tüm ürünler için oldukça düşük olduğu görülmektedir (%0,6-2). Sorbentin kendi pirolizi sonucunda oluşan ürün tek fazlıdır. Kullanıldıktan sonra pirolizi sonucunda 2 faz oluşmakta ancak bu fazlar yapısındaki petrol türevleri nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Fazlar birbirinden ayrıldığında 2 homojen yapı elde edilmektedir.

Çizelge 8.14 Piroliz sıvıları ve diğer yakıtların fiziksel özellikleri (Chiaramonti vd. 2007).

Parametre	Piroliz Sıvıları	Hafif Sıvı Yakıt	Ağır Sıvı Yakıt	Kerosen
Su (%)	20-30	0,025	0,1	0
Katılar (%)	<0,5	0	0,2-1	0
C(%)	32-48	86	85,6	80-83
H(%)	7-8,5	13,6	10,3	10-14
N(%)	<0,4	0,2	0,6	-
O(%)	44-60	0	0,6	-
S(%)	<0,05	<0,18	2,5	<0,4
Isıl Değer (Mj/Kg)	13-18	40,3	40,7	43,2
pH	2-3	Nötr	-	-

Biyo-sıvıların elektrik üretiminde kullanılabilmesi için motorların yüksek pH değerine dayanabilecek şekilde modifiye edilmesi gerekmektedir (Mohan vd. 2006). Ayrıca belirli oranlarda karıştırılarak, standart dizel yakıtlarla da kullanılması mümkündür (Czernik ve Bridgwater 2004, Ikura vd. 2003).

Biyo sıvı içerisinde bulunan karbonil, karboksil ve fenolik fonksiyonel gruplar dikkate alındığında biyo-sıvılar pek çok farklı kimyasal üretiminde kullanılabilir. Karboksilik asit ve fenoller kireçle kolay bir şekilde reaksiyona girerek kalsiyum tuzları ve fenatları oluşturur. Bu yöntemle ortaya çıkan ürün, SO_x emisyonlarını %90-98 oranında azaltmaktadır (Czernik ve Bridgwater 2004, Oehr 1995).

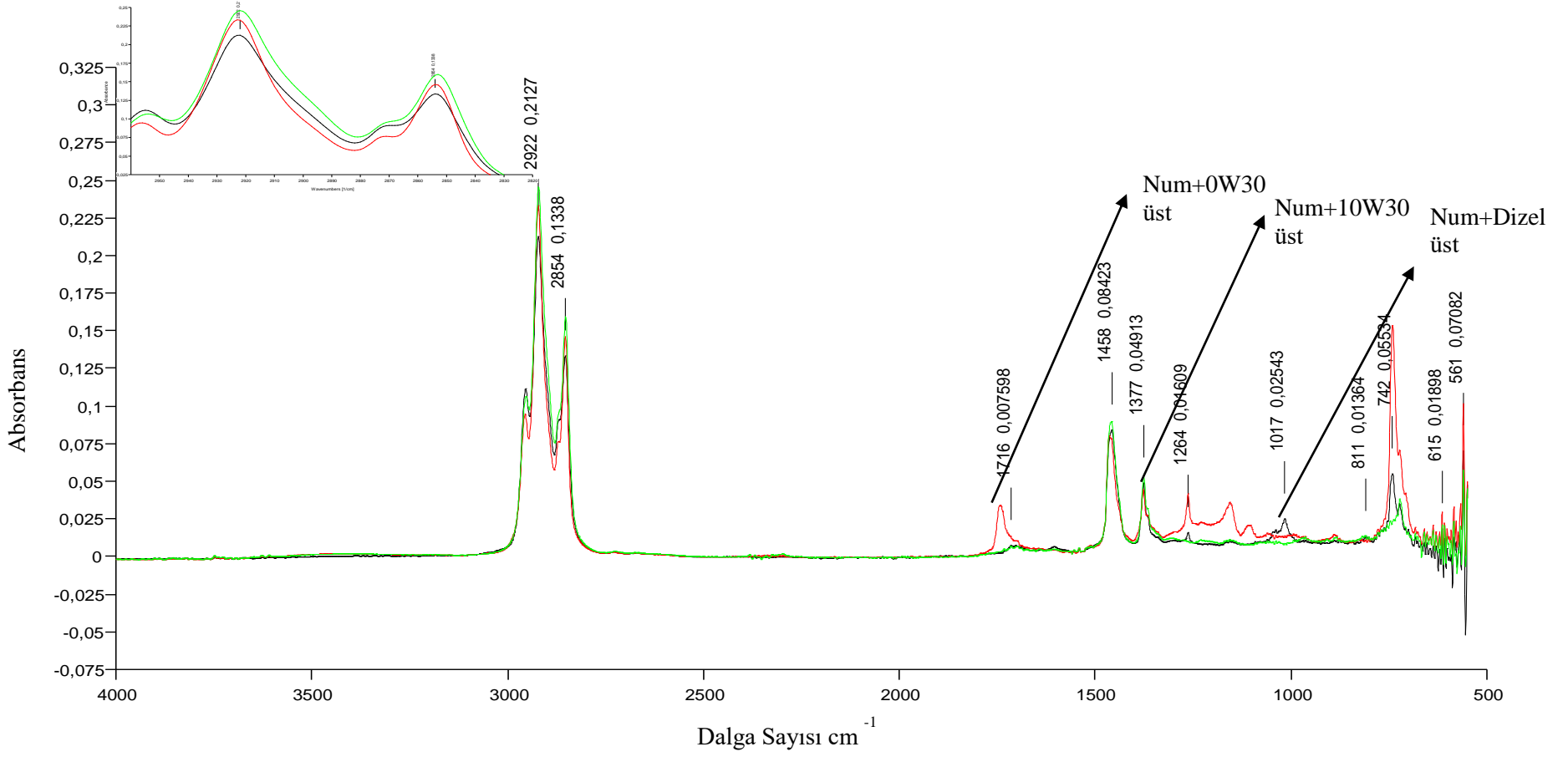
Fenolik bileşikler su geçirmez kontrplak ürünler için yapıştırıcı veya yapıştırıcı katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Biyo-sıvıların endüstrideki en önemli yeri gıda sektöründedir. Gıdalara odun aroması veya tütü aroması vermek için kullanılmaktadır. Pek çok firma biyo-sıvı içerisine su ekleyerek sos üretimi yapmaktadır. Sosis, pastırma ve balık

gibi gıdalara aroma katmak ve kahverengileştirmek için kullanılabilir (Czernik ve Bridgwater 2004, Jahirul vd. 2012).

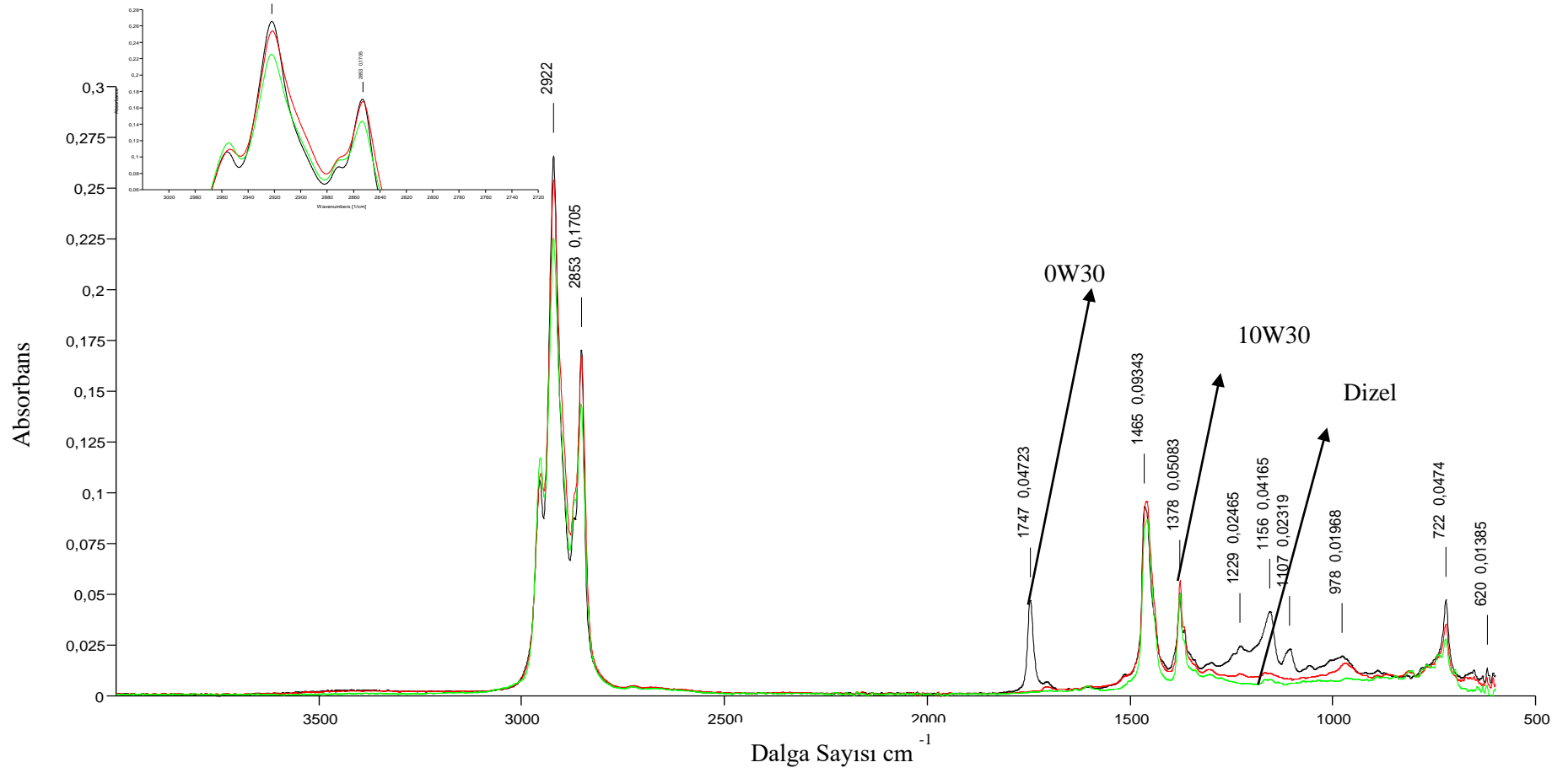
Piroliz sıvısının üst fazına ait infrared spektrumu Şekil 8.25'te verilmektedir. Şekil 8.26'da ise dizel, 0W30 ve 10W30 için infrared spektrumu verilmektedir. İki şekil incelendiğinde üst faz spektrumlarının, ham petrol türevlerinin kendi spektrumları ile oldukça fazla benzerlik gösterdiği dikkat çekmektedir. Analiz sonuçlarında parafinik, olefinik, naftenik ve oksijenli hidrokarbonların yer aldığı görülmektedir.

Dizel, 0W30 ve 10W30 sorplamış sorbentin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin üst faz GC-MS analiz sonucu farklılık göstermektedir. Çizelge 8.15'te sıvı ürün üst fazlarına ait analiz sonuçları verilmektedir.

Analiz sonucunda piroliz numunesi içerisinde hekzaadekan, tridekan, tetradekan, pentadekan, octadekan, nonadekan ve heptadekane gibi temel parafinik gruplar bulunmaktadır. Dizel yakıtı, doymuş, olefinik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşan bir karışımdır. Petro-dizelin esas bileşenini doymuş hidrokarbonlar (öncelikli olarak n, iso ve sikloparafinleri içeren parafinler) oluşturmaktadır (Khan vd. 2016, Outcalt vd. 2010). Dizel bulaşmış sorbent piroliz sıvısı üst fazında bulunan parafinlerin varlığı, dizelle büyük oranda benzerlik göstermektedir.



Şekil 8.25 Petrol türevi ile kirlenmiş sorbentin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünler üst faz FTIR spektrumları.



Şekil 8.26 Dizel, 0W30 ve 10W 30 petrol türevlerinin FTIR spektrumları.

Çizelge 8.15 Piroliz sıvı ürü içerisinde GC-MS ile belirlenen bileşikler (Üst faz).

Dizel Üst	Alan %	0W30 Üst	Alan %	10W30 Üst	Alan %
Propanal(Propionaldehit)	0,68	Propanal (Propionaldehit)	13,5	octyl- difenilamin	1,57
Dekan, 2,3,7-trimetil	0,74	2-Furankarboksialdehit (Furfural)	2,82	2-(3',4'-Dimetoksiphenyl)-3-phenyl-5,6-dimetoksibenzo[b]furan	1,20
Hezadekan / n-Hezadekan	2,17	2-Siklohekzen-1-one	1,79	2,3-bis(3',4'-Dimetoksiphenyl)benzo[b]furan	1,08
Tridekan / n-Tridekan	3,08	2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	1,31	Stigma-5(6)-ene-3.alpha.-ol	1,41
Tetradekan / n-Tetradekan	4,40	Fenol	0,28		
Pentadekan / n-Pentadekan	6,56	Cycloheksanone, 2-metil	0,18		
Dekan, 2,3,6-trimetil-	0,80	Siklotetrasiloksan, oktametil	0,74		
Pentadekan, 2-metil-	0,48	2-Siklopenten-1-one, 2-hidroksi-3-metil-	0,44		
Pentadekan, 4-metil-	0,85	Asetik asit	3,12		
E 2-(2-naphthyl)-2-butene	0,48	butyl-difenilamin	6,71		
Oktadekan / n-Oktadekan	9,43		2,27	Undekan, 2,3-Dimetil-	11,97
Sulfurous asit, pentadecyl 2-propyl ester	0,95	14-.beta.-h-pregna	0,85		
Heptadekan, 3-metil-	1,94	oktil-difenilamin	7,97		
Heptadekan / n-Heptadekan	9,63	di-t-butyl- difenilamin	10,17		
Pentadekan, 2,6,10,14-tetrametil-	4,02	butyl-octyl- difenilamin	14,17		
Nonadekan / n-Nonadekan	8,15	Nonadekan / n-Nonadekan	1,12	Nonadekan / n-Nonadekan	5,04
Pentacosane / n-Pentacosane	3,22				
Ketal	0,50				
Tricosane / n-Tricosane	5,69				
Docosane / n-Docosane	5		2,76		
				Docosane, 2,4-Dimetil- / 2,4-Dimetildocosane #	1,74
Octadekan, 2-metil-	3,66			Octadekan, 2-metil- / 2-Metiloctadekan	5,960
Tetracosane / n-Tetracosane	0,97				

Çizelge 8.16'da piroliz sonucu elde edilen katı ürünlere ait analiz sonuçları verilmektedir. Uçucu madde içeriği, sorbentin pirolize uğramasından sonra azalmıştır. Sorbent yapısındaki uçucu madde oranı %94,8 iken, piroliz katı ürünlere bu oran %50 civarında seyretmektedir. Piroliz sonrası sorbentin kül içeriği artış göstermektedir. Sorbent kül içeriği %4,3 iken, piroliz ürünlerinde %26-31 arasında değişmektedir.

Sorbent ve piroliz sonucu elde edilen katı kısım elementel analiz sonuçları birbirine oldukça yakındır. Çizelge 8.16 incelendiğinde C değerinin %40-50 arasında değişmekte olduğu, N ve

H değerlerinin ise piroliz sonrasında azaldığı görülmektedir. Biswal vd (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kağıt bardakların 400°C’de pirolizi sonucunda elde edilen katı ürün için C, H, N ve O derişimi sırasıyla %77,7; 4,9; 4,3 ve 12,1 olarak belirtilmiştir. Aynı çalışmada uçucu madde içeriği %12,0 kül %8, sabit karbon %80 bulunmuştur (Biswal vd. 2013). Başka bir çalışmada kuşe kağıdının pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünler için C ve O derişimi sırasıyla %36,8 ve 0,7 olarak belirtilmiştir. Nem içeriği %0,01, uçucu madde %1,2, kül %62,5 ve sabit karbon %36,3 olarak belirlenmiştir (J.K vd. 2012). Alcea pallida bitkisinin pirolizi sonucunda elde edilen katı ürüne ait C, H, N ve O derişimi ise sırasıyla %68,3; 2,5; 0,2 ve 28;9 olarak belirtilmiştir (Aysu 2015).

Çizelge 8.16 Piroliz katısına ait analiz sonuçları.

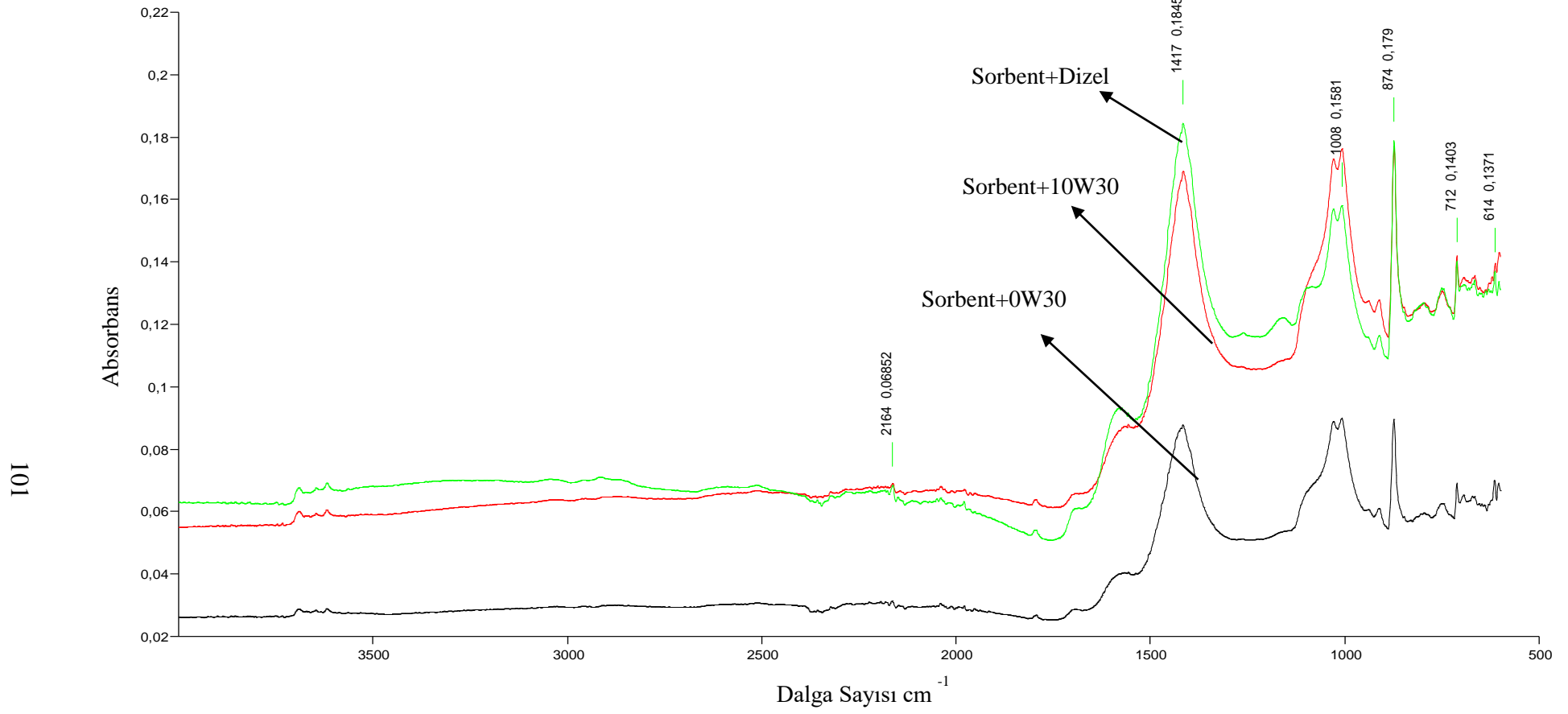
Paremetre (%)	Sorbent	Sorbent piroliz katısı	Sorbent+dizel piroliz katısı	Sorbent+0W30 piroliz katısı	Sorbent+10W30 piroliz katısı
Nem içeriği	1,785	0,260	0,893	1,294	0,579
Uçucu Madde	94,83	43,56	54,60	48,10	46,90
Kül	4,25	26,46	28,78	31,17	31,89
Sabit Karbon	-	29,72	15,72	19,43	20,64
C	43,6	59,76	56,12	43,41	54,26
N	1,16	0,40	0,24	0,43	0,38
H	6,78	2,95	3,85	3,84	3,35
S	0,18	0,24	0,22	0,8	0,77
O	48,28	36,66	39,58	51,52	41,26
C/H mol oranı	0,54	12,50	15,50	11,3	16,20
C/O mol oranı	1,21	2,17	1,51	0,84	1,32
Basit Ampirik formül	CH _{1,5} O _{0,66} N _{0,018} S _{0,00} ₁₂	CH _{0,08} O _{0,46} N _{0,042} S _{0,00149}	CH _{0,82} O _{0,53} N _{0,0036} S _{0,0014}	CH _{1,06} O _{0,89} N _{0,0084} S _{0,0070}	CH _{0,74} O _{0,57} N _{0,0059} S _{0,0053}
Isıl değer (Mj/kg)	17,28	15,35	18,59	12,64	31,5

Şekil 8.27’de katı örneklere ait FTIR spektrumları vermiştir. Sorbentin petrol sorplamadan önceki piroliz katısı spektrumu ve farklı petrol türevlerini sorpladıktan sonraki piroliz katısı spektrumları arasında bir fark görülmemiştir. Sorbentin piroliz öncesi spektrumu ile piroliz ürünü spektrumu arasındaki en büyük fark 3000-3500 cm⁻¹ bölgesinde görülen O-H gerilme pikinin kaybolmasıdır. Bu durum piroliz sırasında oksijenin uzaklaştırılması sebebiyle ortaya çıkmaktadır. Lignoselülozik malzemelerin pirolizi sonucunda parçalanmaya uğrayan fenolik ve aromatik yapılar, karbonlu katı ürün oluştururlar. 1400 ve 1600 cm⁻¹ arasında C-C gerilme titreşimleri aromatik ve alkan gruplarının varlığına işaret etmektedir. Katı ürünlerin FTIR

spektrumları biyo-katıların çoğunlukla aromatik ve alifatik yapılardan oluştuğunu göstermektedir (Aysu 2015).

Piroliz katı ürünleri üst ısıl değeri 15 ile 20 MJ/Kg arasında değişmektedir. Bu değerler fosil yakıtların yaklaşık %40-50'sine denk gelmektedir (Gollakota vd. 2016). Bu elde edilen sorbentin pirolizi sonucunda elde edilen katı ürün ısıl değeri 15,35 MJ/kg dır. Dizel, 0W30 ve 10W30 bulaşmış sorbentin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün ısıl değeri ise sırasıyla 18,59, 12,64 ve 31,5 MJ/Kg olarak bulunmuştur. Çizelge 8.17'de verilen farklı fosil yakıtlara ait ısıl değerler incelendiğinde piroliz sonucu elde edilecek katı ürünlerin odun ve talaşla kıyaslandığında daha yüksek ısıl değere sahip olduğu görülmektedir. Farklı petrol türevleri bulaşmış sorbentin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin ısıl değeri, sorbentin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün ısıl değerinden daha fazladır.

Biyokatıların mikroskobik yüzeyi, özellikle fiziksel ve kimyasal olarak aktive edildikten sonra, organik ve inorganik bileşiklerin filtrasyonu ve adsorbsiyonu için kullanılabilir niteliktedir (Kan vd. 2016, Yaman 2004).



Şekil 8.27 Katı örneklere ait FTIR spektrumları.

8.4.2 Kullanılmış Sorbentlerin Yakılması

Üretilen sorbentin malzeme kullanım sonrasında tehlikeli atık sınıfına girmekte ve depolama gerektirmektedir. Malzemenin kullanım ömrünün arttırılması ve bünyesinde barındırdığı petrolün enerji olarak kullanımının sağlanması amacıyla yakma seçeneği değerlendirilmiştir. Ortaya çıkacak ısı değerlerinin hali hazırda kullanılan yakıt türleri ile kıyaslanması sorbentin değerini arttırarak ve kullanım alanlarının belirlenmesine olanak sağlayacaktır. Günümüzde kullanılan bazı yakıt türlerine ait ısı değerleri Çizelge 8.17’de verilmiştir.

Çizelge 8.17 Enerji Kaynaklarının Alt Isıl Değerleri (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı resmi sitesi).

Yakıt Türü	Alt Isıl Değer (Mj/kg) (MJ/m ³)
Taşkömürü	25,53
Kok Kömürü	30,14
Talaş	12,56
Kabuk	9,42
Elbistan Linyiti	4,61
Hayvan ve Bitki Artığı	9,62
Odun	12,56
Ham Petrol	43,96
Fuel Oil No: 5	41,97
Doğal Gaz	34,54
LPG	113

Sorbentin ısı değerinin belirlenmesi için kullanım sonrasında sorbentten vakum veya pres yöntemi ile geri kazanılabilecek miktarda petrolün geri kazanılması sonrasında kalan petrol bulaşmış organik sorbentin kullanılmıştır. Petrol bulaşmış sorbentin elementel analizi ve kalori bombası ile ısı analizi gerçekleştirilmiştir. Sorbentin kendisi ve kullanıldıktan sonraki elementel analiz sonuçları ve kalori bombası ile belirlenen ısı değerleri Çizelge 8.18’de verilmektedir. Beklenildiği üzere petrol bulaşmış sorbentin karbon ve azot değerleri sorbente göre daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 8.18 Petrol bulaşmış sorbent elementel ve ısıl analiz sonuçları.

	Sorbent	Dizel bulaşmış (2,6 g/g)*	0W30 bulaşmış (3 g/g)*	10W30 bulaşmış (2,5 g/g)*
C	43,6	71,59	73,83	73,66
N	1,16	11,49	12,34	12,02
H	6,78	0,009	0,05	0
S	0,18	0,042	0,41	0,57
O	48,28	16,87	13,36	13,75
Ampirik Formül	$CH_{1,5}O_{0,66}N_{0,018}S_{0,0012}$	$CH_{0,002}O_{0,23}N_{0,18}S_{0,0003}$	$CH_{0,02}O_{0,18}N_{0,20}S_{0,003}$	$CO_{0,19}N_{0,19}S_{0,004}$
Üst ısıl değer (MJ/Kg)	16,33	36,06	37,65	38,27

*Sorbent bünyesinde bulunan petrol türevi miktarı

Çizelge 8.17 ve 8.19’da farklı yakıt türlerine ve biyokütlelere ait ısıl değerler verilmiştir. Petrol bulaşmış sorbentın ısıl değeri sorbentın kendi ısıl değerinin 2-2,5 katı civarındadır ve kömür ve doğalgazdan daha yüksektir. Ayrıca pekçok biyokütlenin ısıl değerinden de oldukça yüksektir. Analiz sonuçları petrol bulaşmış sorbent malzemenin yakma kazanlarında kullanıldığında oldukça yüksek ısı verimine sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8.19’da farklı biyokütlelere ait üst ısıl değerler verilmektedir. Çalışma sonucu elde edilen ısıl değerler göz önünde bulundurulduğunda petrol bulaşmış sorbent malzemenin ısıl değerinin pek çok biyokütlenin ısıl değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Petrol bulaşmış sorbentın yakılması sonucu elde edilecek ısıl değer Çizelge 8.19’da verilen tüm biyokütlelerden yaklaşık 20 Mj/kg daha yüksektir. Bu durum enerji eldesi açısından kullanım avantajı sağlayacaktır.

Çizelge 8.19 Bazı biyokütlelere ait üst ısıl değerler (Saidur vd. 2011).

Biyokütle	Üst Isıl Değer (Mj/kg) (MJ/m³)
Badem Kabuğu	19,8
Badem Çekirdeği	20
Kayın Ağacı	19,6
Fındık kabuğu	19,5
Meşe odunu	19,8
Meşe kabuğu	22
Zeytin çekirdeği	22
Zeytin kabuğu	21,8
Fıstık kabuğu	19,9
Pirinç samanı	18,7
Çam ağacı	20,5
Çimen	19,9
Buğday samanı	19,3

Biyokütlenin yakılmasının avantajları yansıra dezavantajları da mevcuttur. Yanma sonucu ortaya çıkan kükürt dioksit (SO₂) ve azot oksitler (NO_x) hava kirliliğine ve asit yağmurlarına sebep olmaktadır ve bu yüzden havaya verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Bu günkü kullanım oranlarına bakıldığında biyokütle yanması sonucu ortaya çıkacak kirletici potansiyeli diğer kaynaklara göre daha önemsiz görünse de kullanım durumunda bu faktör yine de göz önüne alınmalıdır (Demirbaş 2001).

8.5 MALİYET HESABI

Bir ürünün satışının yapılabilmesi için doğrudan ve dolaylı olarak gerçekleştirilen harcamaların tümüne maliyet ismi verilmektedir. Satışı yapılacak ürün için maliyetin belirlenmesi için gerçekleştirilen analize ise maliyet analizi denilmektedir. Üretim maliyetleri genel olarak hammadde, işçilik, elektrik ve bakım gibi giderlerden oluşmaktadır.

Üretilen sorbentin ekonomik değerinin belirlenebilmesi için gerçekleştirilen maliyet analizinde kullanılan hammadde fiyatları ve elektrik tüketim maliyetleri esas alınmıştır. Çizelge 8.20’de kullanılan kimyasalların birim maliyetleri, Çizelge 8.21’de ise kullanılan cihazların elektrik tüketim maliyetleri verilmiştir.

Çizelge 8.20 Kullanılan kimyasalların birim maliyetleri.

Ürün	Miktar	Maliyet (\$)	Maliyet (₺)
(3-Aminopropyl) triethoxysilane	1 ml	0,69	2,55
3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate	1 ml	0,13	0,47
Etil Alkol	1 lt	0,67	2,48
Su	1 lt	0,00167	0,0062

1\$=3,93 tl olarak alınmıştır

Çizelge 8.21 Kullanılan cihazların güç değerleri ve birim elektrik tüketim maliyetleri.

Cihaz	Güç	Enerji Tüketimi	Maliyet (\$)	Maliyet (₺)
Fanlı Etüv	1500W	200Wh=0,2kWh	0,023 \$/saat	0,6 ₺ saat5
	70°C			
	120°C	680Wh= 0,68	0,080 \$/saat	0,29 ₺ /Saat5
Parçalayıcı	700 W	700Wh=0,7kWh	0,082 \$/saat	0,30 ₺ /saat5
Yatay Çalkalayıcı		0,04 kWh	0,0046	0,017 ₺

1kWh = 0,12 Dolar 1\$=3,93 tl olarak alınmıştır

Birim maliyetlerin belirlenmesinin ardından kullanım miktarları ve kullanım süreleri esas alınarak Çizelge 8.22’de mekanik iyileştirme yapılmış ve Çizelge 8.24’te yüzey kaplama yapılmış sorbent için birim maliyetler hesaplanmıştır.

Çizelge 8.22 1 kg atık malzemenin mekanik olarak iyileştirilebilmesi için maliyetler.

İşlem Adımı	Kullanılan Cihaz	Süre		Birim Maliyet (\$/saat)	Toplam Maliyet (\$)	Toplam Maliyet (₺)	Açıklamalar
Kurutma	Fanlı Etüv	1,5 saat	70°C	0,022	0,035	0,13	1 kg malzeme kurutabilecek kapasitede
Kabartma	Parçalayıcı	5 dk		0,077	0,0064/10 gr 0,64 /1 kg	0,006710 gr 0,671 kg	Tek seferde 10 gr malzeme kabartabilecek kapasitede
Kurutma	Fanlı Etüv	12saat	120°C	0,075	0,9	3,54	1 kg malzeme kurutabilecek kapasitede
TOPLAM					1,57	6,17	

Çizelge 8.23 1 lt petrolün mekanik işlem yapılmış malzeme ile sorplanması için hesaplanan maliyetler.

Sorbent Miktarı	Sorplanan Petrol Türevi	Sorplanan Petrol Miktarı (kg)	Sorplanan Petrol Hacmi (lt)	Maliyet (\$/lt sorplanan petrol)	Maliyet (₺/lt sorplanan petrol)
1 kg mekanik iyileştirme yapılmış sorbent	Dizel	9,67	11,67	0,14	0,51
	0W30	12,92	15,09	0,11	0,39
	10W30	12,84	14,59	0,12	0,43

Yüzey kaplama işlemleri mekanik iyileştirme yapılmış malzeme üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden mekanik iyileştirme maliyetleri yüzey kaplama maliyetlerine eklenmiştir. MPS ve APS ile kaplanmış numuneler için maliyetler ayrı ayrı ele alınmıştır.

Şekil 8.1’de üretim aşamasında yer alan giderler verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde tüm işlemler için en yüksek maliyetlerin kurutma giderlerine ait olduğu görülmektedir. En düşük ise yüzey kaplamaçözültisi ve kaplanacak malzeme arasındaki reaksiyon sırasında gerçekleştirilen çalkalama işlemleridir.

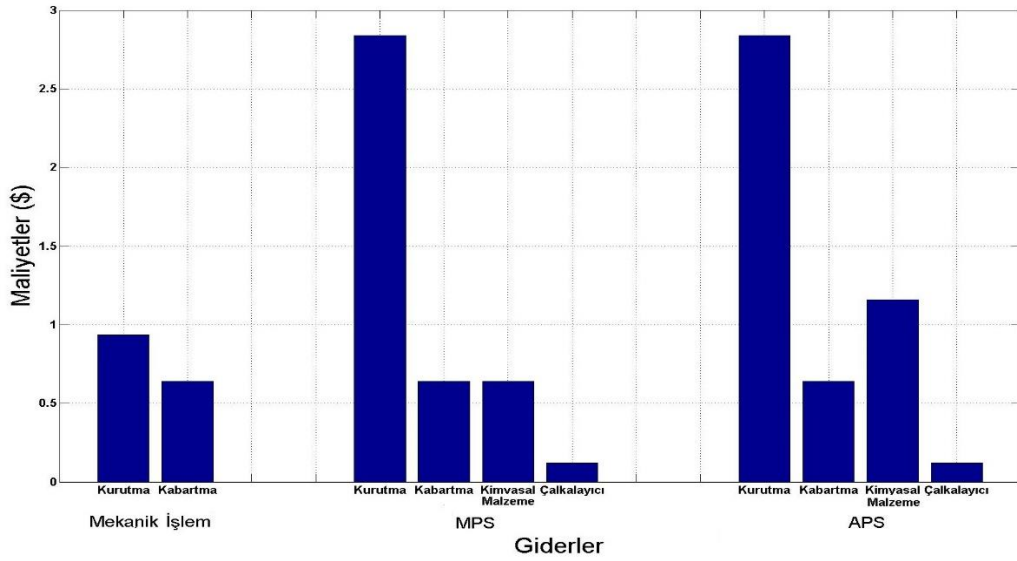
Çizelge 8.24 1 kg atık malzeme yüzey kaplama işlemleri için maliyetler.

İşlem Adımı	Kullanılan Cihaz	Süre	Birim Maliyet	Toplam Maliyet (\$)	Toplam Maliyet (₺)	Açıklama
Silan Çözültisi hidrolizi	Yatay Çalkalayıcı	24 saat	0,0044 euro/saat	0,12	0,43	1 kg malzeme için kullanılabilir durumda
	Etil Alkol	80 ml	0,63 euro/lt	0,053 \$/10 gr 5\$/ 1kg	0,20 ₺/10 gr 2 ₺/1 kg	Her seferinde 10 gr malzeme
	Su	20 ml	0,00158 euro/lt	0,0033 \$/10 gr 0,33 \$/ 1kg	0,012 1,2 ₺/1 kg	
	MPS	10µl	0,12euro /ml	0,0013 \$/10 gr 0,13 \$/ 1kg	0,0047 ₺/10 gr 0,47 ₺/1 kg	
	APS	10µl	0,65 euro /ml	0,0069 \$/10 gr 0,65 \$/ 1kg	0,026 ₺/10 gr 2,6 ₺/1 kg	
Malzeme ile reaksiyon	Mekanik işlem yapılmış malzeme	1 kg		1,57 \$/kg	6,17₺/1 kg	
	Yatay Çalkalayıcı	24 saat	0,0044 euro/saat	0,12 \$/kg	0,43 ₺/kg	1 kg malzeme için kullanılabilir durumda
	Fanlı Etüv	24 saat 120°C	0,075 euro/saat	1,91 \$/kg	7,07 ₺/kg	1 kg malzeme kurutabilecek kapasitede
MPS Toplam				7,66 \$/kg	28,41 ₺/kg	
APS Toplam				8,22 \$/kg	30,50 ₺/1kg	

Çizelge 8.25 1 lt petrolün yüzey kaplama yapılmış malzeme ile sorplanması için hesaplanan maliyetler.

Sorbent Miktarı	Sorplanan Petrol Türü	Sorplanan Petrol Miktarı (kg)	Sorplanan Petrol Hacmi (lt)	Maliyet (\$/lt sorplanan petrol)	Maliyet (₺/lt sorplanan petrol)
1 kg MPS	Dizel	9,61	11,60	0,66	2,43
	0W30	12,98	15,16	0,51	1,88
	10W30	12,52	14,22	0,54	2,00
1 kg APS	Dizel	9,78	11,81	0,70	2,59
	0W30	12,89	15,06	0,55	2,04
	10W30	12,31	13,99	0,58	2,16

Çizelge 8.25'e göre gerçekleştirilen maliyet analizi neticesinde 1 lt petrolün sorplanması için hesaplanan maliyetler mekanik işlem görmüş malzeme için 0,11-0,14 \$ arasında, yüzey kaplama yapılmış malzemeler için ise 0,51-0,70 \$ arasında değişmektedir.



Şekil 8.28 Üretim giderleri

Çizelge 8.26’da farklı ticari ürünlere ait maliyetler gösterilmektedir. Bu çizelgeye göre kuru ortamlarda ve petrol tabakasının 1 cm’nin üzerinde olduğu su ortamlarında kullanılması öngörülen mekanik işlem yapılmış malzemenin birim maliyeti ticari ürünlere göre oldukça düşüktür. Mekanik işlem görmüş malzeme özellikle kara ortamlarında ve iş yerlerinde petrol dökülme ve saçılmalarında kullanılabilecek ekonomik bir malzemedir. Yüzey kaplaması yapılmış malzemeler ticari ürünlerle ortalama aynı fiyat aralığındadır. Kağıt fabrikası atıklarından üretilmesi öngörülen sorbent malzeme, ekonomik açıdan ticari ürünlerle yarışabilecek düzeydedir.

Çizelge 8.26 Farklı ticari ürünlere ait petrol temizleme maliyetleri.

Ürün Adı	1 lt petrol sorplama maliyetleri (\$)	1 lt petrol sorplama maliyetleri (₺)	Kaynak
NewPig Mat 415 Polipropilen Oil-Only	0,53	1,97	Amazon
ESP 30WS34 poliselüloz	0,27	0,98	Amazon a
SPC ENV Maxx	0,70	2,59	Amazon b
AWPB100HS	0,47	1,73	Absorbentsonline
Bu çalışmada elde edilen sorbent türü	0,13	0,47	
	0,61	2,28	
	0,56	2,08	

BÖLÜM 9

SONUÇLAR

Kağıt fabrikalarında selüloz ve kağıt üretim işlemlerinde yüksek miktarlarda katı atık ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu atıkların bir kısmı saha içerisinde değerlendirilebilirken, bazı atıklar atık bertaraf tesislerinde depolanmaktadır. Endüstriyel atıklar, içerikleri nedeniyle zaman zaman bertaraf tesislerinde de kabul edilmemekte ve saha içerisinde sürekli olarak birikmektedir. Kaynakların hızla tükenmesi ve çevresel etkiler göz önünde bulundurulduğunda atık azaltma, geri dönüşüm ve geri kazanım süreçleri son yıllarda üzerinde titizlikle durulan konular arasına girmiştir. Fabrika ve iş yerlerinde sürdürülebilir atık yönetimi, oluşacak atık miktarını azaltılmasına ve bertaraf sahalarının en verimli şekilde kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

OYKA kağıt fabrikasında ortaya çıkan kabuk, talaş ve belt filtre atıkları biyokütle tesisinde yakılırken, atık kağıt işleme tesisinden çıkan rejektler saha içerisinde değerlendirilememektedir. Zonguldak'ta bulunan katı atık düzenli depolama tesisine gönderilen bu atıklar yüksek nem içerikleri nedeniyle zaman zaman tesis tarafından kabul edilmemektedir.

OYKA kağıt fabrikası eski kağıt işleme tesisi rejektlerinin değerlendirilmesi, fabrika içerisinde ortaya çıkan atık miktarını azaltarak değerli yeni bir ürüne dönüştürülmesini sağlayacak, hem de üretilen ürünün çevresel kirliliğinin giderilmesi amacıyla kullanılmasını sağlayacaktır. Bu amaçla fabrikadan alınan atık malzeme üzerine mekanik ve kimyasal işlemler uygulanarak petrol sorpsiyonu kapasitesi belirlenmiştir. Mekanik işlemler atık malzemenin yüzey alanının ve buna bağlı olarak petrol sorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen malzemenin su sorplama kapasitesinin ve su içerisinde batma eğiliminin azaltılması amacıyla yüzey kaplama işlemleri yapılmıştır.

Üretilen sorbent malzemenin göl, kara gibi durgun-durağan ortamlarda kullanımının yanısıra deniz gibi hareketli ortamlarda kullanımının incelenebilmesi için deneyler hareketli ve durağan ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Hareketli ortam yatay çalkalayıcı ile sağlanmıştır.

Mekanik işlemler sonrasında maksimum petrol sorpsiyonu kapasitesi, durağan koşullarda dizel, 0W30 ve 10W30 için sırasıyla 9,67; 12,92 ve 12,84 g/g olarak belirlenmiştir. APS ile yüzey kaplaması yapılmış sorbent için aynı sırayla 9,78; 12,89; 12,31 g/g ve MPS ile yüzey kaplaması yapılmış sorbent için 9,61; 12,98; 12,52 g/g değerleri elde edilmiştir. Hareketli koşullarda ise sorbent için dizel, 0W30 ve 10W30 sorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 8,36; 10,45 ve 11,69 g/g olarak belirlenmiştir. APS ile kaplanmış sorbent için aynı sırayla 8,27; 10,91; 11,23 g/g ve MPS kaplanmış sorbent için 8,44; 10,86; 11,51 g/g değerleri elde edilmiştir. Yüksek viskoziteye sahip petrol türevlerinin sorpsiyonu daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi ise malzemenin petrol içerisinden alınıp süzme işleminin gerçekleştirildiği sırada viskozitesi daha düşük petrol türevlerinin sorbent yapısından daha çabuk uzaklaşması, yüksek viskoziteye sahip türevlerin ise daha zor uzaklaşmasıdır.

Su-petrol tabakası üzerinden petrol sorpsiyonu incelendiğinde, farklı kalınlıktaki petrol filmi tabakaları için petrol ve su sorplama değerlerinin değiştiği belirlenmiştir. Yüzey kaplamasının etkisi özellikle düşük petrol tabakalarında etkisini göstermiştir. Durağan koşullarda 0,127 cm petrol tabakası kalınlığı için sorbent malzemenin su-dizel tabakası üzerinden su sorpsiyonu %32,26, APS ile kaplanmış sorbent %13,51 ve MPS ile kaplanmış sorbent için %9,38'dir. 0W30 için bu değerler sırasıyla %40, %38 ve %50 ve 10W30 için %61,54; %42,86 ve %52,63 olarak belirlenmiştir. Yoğunluğu yüksek petrol türevlerinin su üzerinde yeterince iyi dağılmaması bu petrol türevlerinde su sorpsiyonu değerlerinin yüksek çıkmasına sebep olmaktadır. Hareketli koşullarda ise 0,127 cm petrol tabakası kalınlığı için su-dizel üzerinden sorbent, APS ve MPS ile kaplanmış sorbentin su sorpsiyonu değerleri %38,24; %9,27 ve %10,00 olarak belirlenmiştir. Hareketli koşullarda yüzey kaplaması yapılmasının önemi ciddi oranda görülmektedir. 0,127 cm petrol tabakası kalınlığında sorbent 0W30 ve 10W30 tabakası içerisinden dibe batarken APS ile kaplandığında %40,19 ve %31,18, MPS ile kaplandığında %41,64 ve % 41,61 su sorplamıştır. Diğer petrol tabakası kalınlıklarında da yüzey kaplaması yapılmış sorbent daha az su sorplamaktadır.

Sorbentin, kullanım öncesi ve sonrası pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Sorbent için en yüksek sıvı verimi 550°C'de, %55,5 olarak elde

edilmiştir. Sorbent- dizel için 500 °C’de %77,3, sorbent 0W30 için 550°C’de %78,1 ve sorbent-10W30 için 500°C’de % 85 olarak elde edilmiştir.

Petrol türevi bulaşan sorbentin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün alt ve üst olmak üzere 2 fazdan oluşmaktadır. Alt faz sorbentin kendi pirolizi sonucunda ortaya çıkan sıvı kısım, üst faz ise sorbent yapısında bulunan petrolün pirolizi sonucu oluşan kısımdır. Kullanılmamış sorbentin pirolizi sonucu ortaya çıkan sıvı ürünlerin içeriği; fenol türevleri, ketonlar, aldehytler ve furanlardan oluşmaktadır. Petrol bulaşmış sorbentin alt fazında da sorbent ile benzer özellikte maddeler bulunmaktadır. Petrol bulaşmış sorbentin üst fazında ise petrol türevlerinin kendi yapısı ile uyum gösteren bileşikler bulunmaktadır.

Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanan ısı değerleri sorbent ve alt fazlar için 7,4-10,48 Mj/Kg arasında değişirken, üst fazlar için 25-31,75 Mj/Kg arasında değişmektedir. Piroliz sonucu en yüksek ısı değere sahip katı ürün 10W30 bulaşmış sorbentin pirolizi sonucunda elde edilmiştir ve 31,5 Mj/kg dır. Bu numuneyi 18,59 Mj/kg ile dizel bulaşmış sorbent, ve 15,35 Mj/kg ile sorbent ve 12,64 Mj/kg 0W30 bulaşmış sorbent takip etmektedir.

Petrol giderimi için kullanılan sorbent malzemenin ek yakıt olarak kullanım seçenekleri değerlendirildiğinde, sorbent için 16,33 Mj/kg, 2,6 g/g dizel içeren sorbent için 36,06 Mj/kg, 3g/g 0W30 içeren sorbent için 37,65 Mj/kg ve 2,5 g/g 10W30 içeren sorbent için ise 38,27 Mj/kg değerleri elde edilmiştir. Petrol bulaşmış sorbentin ısı değeri sorbentin kendi ısı değerine göre 2-2,5 kat daha fazladır. Ayrıca kömür ve doğalgazdan daha yüksektir.

Çalışma sonucunda elde edilen tüm bulgular göz önüne alındığında elde edilen sorbent malzeme, kağıt endüstrisinde oluşan, işletme içerisinde kullanımı mümkün olmayan ve bertarafında problemler olan bir atık türünün miktarını azaltacak ve bu atığın çevresel ve ekonomik açıdan fayda sağlayacak şekilde yeni bir ürüne dönüştürülmesini sağlayacaktır. Günlük 0,5 ton olarak ortaya çıkan bu atık malzemenin değerlendirilmesi ile yerli ve etkili bir sorbent üretimi sağlanacaktır. Üretilen malzemenin kara ve deniz ortamında petrol sorbenti olarak, fabrika ve iş yerlerinde, iş güvenliği malzemesi olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

Doğal yapısı gereği hidrofilik olan ve su içerisinde batma eğilimi gösteren atık malzemenin üzerine yüzey kaplaması yapılarak yeni ve daha gelişmiş bir ürün elde edilebilecektir. Ayrıca yüzey kaplama çalışmalarının geliştirilmesiyle ürünün özellikle su ortamında kullanma başarısının artacağı düşünülmektedir.

Sorbentler, kullanım sonrasında tehlikeli atık sınıfına girmekte ve güvenli depolanması ve bertarafı önem kazanmaktadır. Bünyesinde yüksek miktarda petrol içeren bu tip sorbentlerin yapısındaki petrolden faydalanılabileceği düşünülerek piroliz işlemi bir seçenek olarak değerlendirilmiştir. Pirolizi işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler kimya ve gıda endüstrisinde önemli ürünlerin üretilmesi için kullanılabilir ve ayrıca uygun iyileştirilmelerin gerçekleştirilmesiyle fırın ve kazanlarda yakıt olarak kullanılabilir. Katı ürünler ise mikroskobik yüzeyi, özellikle fiziksel ve kimyasal olarak aktive edildikten sonra, organik ve inorganik bileşiklerin filtrasyonu ve adsorpsiyonu için kullanılabilir.

Petrol sorbenti olarak kullanılacak bu ürün yüksek ısıya sahip olması sebebiyle uygun emisyon ölçümlerinin yapılmasının ardından pek çok fabrika için ek yakıt olarak kullanılabilir.

Üretilen sorbent malzemenin 1 lt petrol sorplama için birim maliyetler mekanik işlem için 0,19 \$, APS ile kaplama için 0,61 ve MPS ile kaplama için 0,56 \$'dır. Bu maliyetler ticari ürünlerle karşılaştırıldığında yüzey kaplaması yapılmış sorbentlerde piyasa ile benzer maliyetler, mekanik işlem yapılmış sorbentte ise oldukça düşük maliyetler hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M N, Duarte A P, Ben Salah A ve Gandini A** (2004) Modification of Cellulosic Fibres with Functionalised Silanes: Development of Surface Properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24: 43-54.
- Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M N, Dufresne A ve Gandini A** (2005) Modification of Cellulose Fibers with Functionalized Silanes: Effect of the Fiber Treatment on the Mechanical Performances of Cellulose–Thermoset Composites. *Journal of applied polymer science*, 98: 974-984.
- Abdelwahab O** (2013) Assessment of Raw Luffa as a Natural Hollow Oleophilic Fibrous Sorbent for Oil Spill Cleanup. *Alexandria Engineering Journal*.
- Abdullah M, Rahmah A U ve Man Z** (2010) Physicochemical and Sorption Characteristics of Malaysian< I> Ceiba Pentandra</I>(L.) Gaertn. As a Natural Oil Sorbent. *Journal of hazardous materials*, 177: 683-691.
- Abdullahzade C** (2009) Gemilerden Kaynaklanan Petrol Kirliliği: Türk Hukukundaki Son Gelişmelerin Değerlendirilmesi. *Ankara Üniversitesi Hukuk Fakültesi Dergisi*, 58: 694-710.
- Absorbentsonline** (2017) Adres: <http://www.absorbentsonline.com/oilonlypadsrolls.htm>
- Acar Ç, Bülbül S, Gümrah F, Metin Ç ve Parlaktuna M** (2007). *Petrol Ve Doğalgaz*. ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Al-Majed A A, Adebayo A R ve Hossain M E** (2012) A Novel Sustainable Oil Spill Control Technology. *Environmental Engineering and Management Journal*: 333-353.
- Ali N, El-Harbawi M, Jabal A A ve Yin C-Y** (2011) Characteristics and Oil Sorption Effectiveness of Kapok Fibre, Sugarcane Bagasse and Rice Husks: Oil Removal Suitability Matrix. *Environmental Technology*, 33: 481-486.
- Ali N, El-Harbawi M, Jabal A A ve Yin C Y** (2012) Characteristics and Oil Sorption Effectiveness of Kapok Fibre, Sugarcane Bagasse and Rice Husks: Oil Removal Suitability Matrix. *Environmental Technology*, 33: 481-486.
- Alsbou E ve Helleur R** (2013) Whole Sample Analysis of Bio-Oils and Thermal Cracking Fractions by Py-Gc/Ms and Tlc–Fid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101: 222-231.
- Amazon** (20.02.2017) Adres: <https://www.amazon.com/3M-OIL-SORBENT-17X19X3-BALE/dp/B002X6FDKQ>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Amazon a** (20.02.2017) Adres: <https://www.amazon.com/ESP-30WS34-SB-Poly-Cellulose-Absorbent-Absorbency/dp/B00BFIQOVK>
- Amazon b** (20.02.2017) Adres: <https://www.amazon.com/ENV100-Env-Maxx-Enhanced-Class-Configuration/dp/B001VXSHB4>
- Angelova D, Uzunov I, Uzunova S, Gigova A ve Minchev L** (2011) Kinetics of Oil and Oil Products Adsorption by Carbonized Rice Husks. *Chemical Engineering Journal*, 172: 306-311.
- Annunciado T R, Sydenstricker T H D ve Amico S C** (2005) Experimental Investigation of Various Vegetable Fibers as Sorbent Materials for Oil Spills. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1340-1346.
- Asadpour R, Sapari N B, Tuan Z Z, Jusoh H, Riahi A ve Uka O K** (2013) Application of Sorbent Materials in Oil Spill Management: A Review. *Caspian Journal of Applied Sciences Research*, 2.
- ASTM** (2013a). *Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal*. ASTM International.
- ASTM** (2013b). *Standard Test Method for Pyrolysis Solids Content in Pyrolysis Liquids by Filtration of Solids in Methanol*. ASTM International.
- Atıcı A E** (2013). Akrilonitril Vinil Asetat Kopolimerinin Kimyasal Modifikasyonu Ve Metal Adsorpsiyonunda Kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Aysu T** (2015) Catalytic Pyrolysis of *Alcea Pallida* Stems in a Fixed-Bed Reactor for Production of Liquid Bio-Fuels. *Bioresource Technology*, 191: 253-262.
- Azeez A M, Meier D, Odermatt J ve Willner T** (2010) Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-Gc/Ms and Fluidized Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 24: 2078-2085.
- Bayat A, Aghamiri S F, Moheb A ve Vakili-Nezhaad G R** (2005) Oil Spill Cleanup from Sea Water by Sorbent Materials. *Chemical Engineering & Technology*, 28: 1525-1528.
- Bazargan A, Tan J ve McKay G** (2015) Standardization of Oil Sorbent Performance Testing. *Journal of Testing and Evaluation*, 43: 1-8.
- Behnood R, Anvaripour B, Jaafarzade Haghghi Fard N ve Farasati M** (2013) Application of Natural Sorbents in Crude Oil Adsorption. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 2: 1-11.
- Biswal B, Kumar S ve Singh R K** (2013) Production of Hydrocarbon Liquid by Thermal Pyrolysis of Paper Cup Waste. *Journal of Waste Management*, 2013: 7.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Biswas S, Chaudhari S K ve Mukherji S** (2005) Microbial Uptake of Diesel Oil Sorbed on Soil and Oil Spill Clean-up Sorbents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80: 587-593.
- Brannon-Peppas L ve Harland R S** (2012) *Absorbent Polymer Technology*. Elsevier.
- Brochier Salon M-C, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M N ve Gandini A** (2005) Silane Adsorption onto Cellulose Fibers: Hydrolysis and Condensation Reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289: 249-261.
- Buckley T J** (1991) Calculation of Higher Heating Values of Biomass Materials and Waste Components from Elemental Analyses. *Resources, conservation and recycling*, 5: 329-341.
- Buga M-R, Zaharia C, Bălan M, Bressy C, Ziarelli F ve Margailan A** (2015) Surface Modification of Silk Fibroin Fibers with Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Tributylsilyl Methacrylate) Via Raft Polymerization for Marine Antifouling Applications. *Materials Science and Engineering: C*, 51: 233-241.
- Castellano M, Gandini A, Fabbri P ve Belgacem M N** (2004) Modification of Cellulose Fibres with Organosilanes: Under What Conditions Does Coupling Occur?, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273: 505-511.
- Chatterjee P K ve Gupta B S** (2002) *Absorbent Technology*. Elsevier.
- Chiaramonti D, Bonini M, Fratini E, Tondi G, Gartner K, Bridgwater A V, Grimm H P, Soldaini I, Webster A ve Baglioni P** (2003) Development of Emulsions from Biomass Pyrolysis Liquid and Diesel and Their Use in Engines—Part 2: Tests in Diesel Engines. *Biomass and Bioenergy*, 25: 101-111.
- Chiaramonti D, Oasmaa A ve Solantausta Y** (2007) Power Generation Using Fast Pyrolysis Liquids from Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11: 1056-1086.
- Collard F-X ve Blin J** (2014) A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms and Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38: 594-608.
- Czernik S ve Bridgwater A V** (2004) Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, 18: 590-598.
- Das N ve Chandran P** (2011) Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnology Research International*, 2011.
- Delle Site A** (2001) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30: 187-439.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Demiral İ ve Kul Ş Ç** (2014) Pyrolysis of Apricot Kernel Shell in a Fixed-Bed Reactor: Characterization of Bio-Oil and Char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107: 17-24.
- Demirbas A** (2007) The Influence of Temperature on the Yields of Compounds Existing in Bio-Oils Obtained from Biomass Samples Via Pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88: 591-597.
- Demirbas A ve Arin G** (2002) An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, 24: 471-482.
- Demirbaş A** (1998) Fuel Properties and Calculation of Higher Heating Values of Vegetable Oils. *Fuel*, 77: 1117-1120.
- Demirbaş A** (2001) Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42: 1357-1378.
- Demirbaş A** (2003) Sustainable Cofiring of Biomass with Coal. *Energy Conversion and Management*, 44: 1465-1479.
- Deschamps G, Caruel H, Borredon M-E, Bonnin C ve Vignoles C** (2003) Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents. *Environmental Science & Technology*, 37: 1013-1015.
- El-barbary M H, Steele P H ve Ingram L** (2009) Characterization of Fast Pyrolysis Bio-Oils Produced from Pretreated Pine Wood. *Applied biochemistry and biotechnology*, 154: 3-13.
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı** Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü (05/10/2016) Adres:http://www.eie.gov.tr/duyurular_haberler/document/SENVVER_15_Usul_ve_Es_aslar_Ek2.pdf
- Fabiyi J S ve Ogunleye B M** (2015) Mid-Infrared Spectroscopy and Dynamic Mechanical Analysis of Heat-Treated Obeche (*Triplochiton Scleroxylon*) Wood. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 17: 05-16.
- Fan M, Dai D ve Huang B** (2012) Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *Fourier transform–materials analysis. InTech*.
- Feng J, Nguyen S T, Fan Z ve Duong H M** (2015) Advanced Fabrication and Oil Absorption Properties of Super-Hydrophobic Recycled Cellulose Aerogels. *Chemical Engineering Journal*, 270: 168-175.
- Fingas M** (2002) *The Basics of Oil Spill Cleanup, Second Edition*. Taylor & Francis.
- Fingas M** (2010) *Oil Spill Science and Technology*. Gulf professional publishing.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gollakota A R K, Reddy M, Subramanyam M D ve Kishore N** (2016) A Review on the Upgradation Techniques of Pyrolysis Oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58: 1543-1568.
- Gong Y, Zhao X, Cai Z, O'Reilly S E, Hao X ve Zhao D** (2014) A Review of Oil, Dispersed Oil and Sediment Interactions in the Aquatic Environment: Influence on the Fate, Transport and Remediation of Oil Spills. *Marine Pollution Bulletin*.
- Guo P, Zhai S-R, Xiao Z-Y, Zhang F, An Q-D ve Song X-W** (2014) Preparation of Superhydrophobic Materials for Oil/Water Separation and Oil Absorption Using Pmhs-Teos-Derived Xerogel and Polystyrene. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 72: 385-393.
- Gündüz G** (2012) Reçineler Varlığında Asetik Asitin Farklı Alkollerle Esterleşme Reaksiyon Çalışmaları. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 116 s.
- Hameed B, Mahmoud D ve Ahmad A** (2008) Sorption Equilibrium and Kinetics of Basic Dye from Aqueous Solution Using Banana Stalk Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158: 499-506.
- Hassan E B, Abou-Yousef H, Steele P ve El-Giar E** (2016) Characterization of Bio-Oils from the Fast Pyrolysis of White Oak and Sweetgum. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38: 43-50.
- Husseien M, Amer A, El-Maghraby A ve Taha N** (2009) Availability of Barley Straw Application on Oil Spill Clean Up. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 6: 123-130.
- Husseien M, Amer A, El-Maghraby A ve Taha N A** (2008) Experimental Investigation of Thermal Modification Influence on Sorption Qualities of Barley Straw. *Journal of Applied Sciences Research*, 4: 652-657.
- Ifelebuegu A O, Anh Nguyen T V, Ukotije-Ikwut P ve Momoh Z** (2015) Liquid-Phase Sorption Characteristics of Human Hair as a Natural Oil Spill Sorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3: 938-943.
- Ifelebuegu A O ve Momoh Z** An Evaluation of the Adsorptive Properties of Coconut Husk for Oil Spill Cleanup. *Adsorption*, 6: 8pp.
- Ifuku S ve Yano H** (2015) Effect of a Silane Coupling Agent on the Mechanical Properties of a Microfibrillated Cellulose Composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74: 428-432.
- Ikura M, Stanciulescu M ve Hogan E** (2003) Emulsification of Pyrolysis Derived Bio-Oil in Diesel Fuel. *Biomass and Bioenergy*, 24: 221-232.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jahirul M I, Rasul M G, Chowdhury A A ve Ashwath N** (2012) Biofuels Production through Biomass Pyrolysis: a Technological Review. *Energies*, 5: 4952-5001.
- JK M, Namjoshi S ve Channiwala S** (2012) Kinetics and Pyrolysis of Glossy Paper Waste. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 2(2): 1067-1074
- Johnson R F, Manjreker T G ve Halligan J E** (1973) Removal of Oil from Water Surfaces by Sorption on Unstructured Fibers. *Environmental Science & Technology*, 7: 439-443.
- Julie Van Deuren T L, Shobha Chhetry, Raycharn Liou, James Peck** (2002) *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 4th Edition*; Platinum International, Inc.: Alexandria, VA 22312.
- Kan T, Strezov V ve Evans T J** (2016) Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 1126-1140.
- Karan C P, Rengasamy R ve Das D** (2011) Oil Spill Cleanup by Structured Fibre Assembly. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 36: 190-200.
- Khan E, Virojnagud W ve Ratpukdi T** (2004) Use of Biomass Sorbents for Oil Removal from Gas Station Runoff. *Chemosphere*, 57: 681-689.
- Khan R, Ahmad I, Khan H, Ismail M, Gul K, Yasin A ve Ahmad W** (2016) Production of Diesel-Like Fuel from Spent Engine Oil by Catalytic Pyrolysis over Natural Magnetite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120: 493-500.
- Kırcı H, Ateş S ve Akgül M** (2001) Selüloz Türevleri Ve Kullanım Yerleri. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4: 119-130.
- Kocaefe D, Poncsak S, Doré G ve Younsi R** (2008) Effect of Heat Treatment on the Wettability of White Ash and Soft Maple by Water. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 66: 355-361.
- Köksoy M** (1985) *Yakıtlar Jeolojisi*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye, 208.
- Köse A E** (2010) Kağıt Hamuru Fabrikalarında Ortaya Çıkan Yeşil Likör Tortusunun Susuzlaştırılabilirliğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Kujawinski E B, Kido Soule M C, Valentine D L, Boysen A K, Longnecker K ve Redmond M C** (2011) Fate of Dispersants Associated with the Deepwater Horizon Oil Spill. *Environmental Science & Technology*, 45: 1298-1306.
- Kuleli Ö** (1981) *Petrol Arıtım Teknolojisi*. Çağlayan Kitabevi.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Le Moigne N, Longerey M, Taulemesse J-M, Bénézet J-C ve Bergeret A** (2014) Study of the Interface in Natural Fibres Reinforced Poly(Lactic Acid) Biocomposites Modified by Optimized Organosilane Treatments. *Industrial Crops and Products*, 52: 481-494.
- Leacock E** (2009). *The Exxon Valdez Oil Spill*. Infobase Publishing, United States of America.
- Li X, Tabil L G ve Panigrahi S** (2007) Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15: 25-33.
- Likon M, Černec F, Švegl F, Saarela J ve Zimmie T F** (2011) Papermill Industrial Waste as a Sustainable Source for High Efficiency Absorbent Production. *Waste Management*, 31: 1350-1356.
- Lim T-T ve Huang X** (2007) Evaluation of Kapok (Ceiba Pentandra (L.) Gaertn.) as a Natural Hollow Hydrophobic–Oleophilic Fibrous Sorbent for Oil Spill Cleanup. *Chemosphere*, 66: 955-963.
- Liu C, Wang H, Karim A M, Sun J ve Wang Y** (2014) Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chemical Society Reviews*, 43: 7594-7623.
- Lu J, Askeland P ve Drzal L T** (2008) Surface Modification of Microfibrillated Cellulose for Epoxy Composite Applications. *Polymer*, 49: 1285-1296.
- Matsumoto A, Tsutsumi K, Schumacher K ve Unger K K** (2002) Surface Functionalization and Stabilization of Mesoporous Silica Spheres by Silanization and Their Adsorption Characteristics. *Langmuir*, 18: 4014-4019.
- McKendry P** (2002) Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies. *Bioresource Technology*, 83: 47-54.
- Mittal K L** (2007) *Silanes and Other Coupling Agents*. CRC Press.
- Mohan D, Pittman C U ve Steele P H** (2006) Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20: 848-889.
- Mohanty A, Misra M ve Drzal L** (2001) Surface Modifications of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposites: An Overview. *Composite Interfaces*, 8: 313-343.
- Mullen C A ve Boateng A A** (2008) Chemical Composition of Bio-Oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops. *Energy & Fuels*, 22: 2104-2109.
- Mungasatkit B** (2004) Natural Adsorbents in Oil Spill Cleanup. *Yüksek Lisans Tezi*, Mahidol University. Tayland, 168 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mwaikambo L Y ve Ansell M P** (2002) Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84: 2222-2234.
- Nguyen S T, Feng J, Le N T, Le A T T, Hoang N, Tan V B C ve Duong H M** (2013) Cellulose Aerogel from Paper Waste for Crude Oil Spill Cleaning. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 18386-18391.
- Oehr K** (1995) *Acid Emission Reduction*. Google Patents.
- Outcalt S, Laesecke A ve Fortin T J** (2010) Density and Speed of Sound Measurements of Hexadecane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42: 700-706.
- Ozdemir M, Yurteri C U ve Sadikoglu H** (1999) Physical Polymer Surface Modification Methods and Applications in Food Packaging Polymers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 39: 457-477.
- Patwardhan P R** (2010) Understanding the Product Distribution from Biomass Fast Pyrolysis. *Doktora Tezi*, Iowa State University, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Iowa, USA, 140 s.
- Peña-Alonso R, Rubio F, Rubio J ve Oteo J L** (2007) Study of the Hydrolysis and Condensation of Γ -Aminopropyltriethoxysilane by Ft-Ir Spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 42: 595-603.
- Pittman C U, Mohan D, Eseyin A, Li Q, Ingram L, Hassan E-B M, Mitchell B, Guo H ve Steele P H** (2012) Characterization of Bio-Oils Produced from Fast Pyrolysis of Corn Stalks in an Auger Reactor. *Energy & Fuels*, 26: 3816-3825.
- POAS** (2012) OMV Petrol Ofisi A.Ş., Adres: http://www.poas.com.tr/PO_pdf/madeni_yaglar/pdf/binek_aracclar/Maxima_0W30.pdf
- POAS** (2015) OMV Petrol Ofisi A.Ş., Adres: <http://petrolofisi.com.tr/docs/default-source/tds-urun-bilgi-formlari/binek-arac-motor-yaglari/maxima-10w-30.pdf?sfvrsn=10>
- Qiu H, Lv L, Pan B-c, Zhang Q-j, Zhang W-m ve Zhang Q-x** (2009) Critical Review in Adsorption Kinetic Models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10: 716-724.
- Rajakovic V, Aleksic G, Radetic M ve Rajakovic L** (2007) Efficiency of Oil Removal from Real Wastewater with Different Sorbent Materials. *Journal of Hazardous Materials*, 143: 494-499.
- Ratner B D** (1995) Surface Modification of Polymers: Chemical, Biological and Surface Analytical Challenges. *Biosensors and Bioelectronics*, 10: 797-804.
- Rengasamy R S, Das D ve Praba Karan C** (2011) Study of Oil Sorption Behavior of Filled and Structured Fiber Assemblies Made from Polypropylene, Kapok and Milkweed Fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 526-532.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Rong M Z, Zhang M Q, Liu Y, Yang G C ve Zeng H M** (2001) The Effect of Fiber Treatment on the Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-Reinforced Epoxy Composites. *Composites Science and Technology*, 61: 1437-1447.
- Saha P, Chowdhury S, Roy D, Adhikari B, Kim J K ve Thomas S** (2016) A Brief Review on the Chemical Modifications of Lignocellulosic Fibers for Durable Engineering Composites. *Polymer Bulletin*, 73: 587-620.
- Said A E-A A, Ludwick A G ve Aglan H A** (2009) Usefulness of Raw Bagasse for Oil Absorption: A Comparison of Raw and Acylated Bagasse and Their Components. *Bioresource Technology*, 100: 2219-2222.
- Saidur R, Abdelaziz E A, Demirbas A, Hossain M S ve Mekhilef S** (2011) A Review on Biomass as a Fuel for Boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 2262-2289.
- Sakthivel T, Reid D L, Goldstein I, Hench L ve Seal S** (2013) Hydrophobic High Surface Area Zeolites Derived from Fly Ash for Oil Spill Remediation. *Environmental Science & Technology*, 47: 5843-5850.
- Salon M-C B, Gerbaud G, Abdelmouleh M, Bruzzese C, Boufi S ve Belgacem M N** (2007) Studies of Interactions between Silane Coupling Agents and Cellulose Fibers with Liquid and Solid-State Nmr. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45: 473-483.
- Scott A F, Gray-Munro J E ve Shepherd J L** (2010) Influence of Coating Bath Chemistry on the Deposition of 3-Mercaptopropyl Trimethoxysilane Films Deposited on Magnesium Alloy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343: 474-483.
- Singh V, Kendall R J, Hake K ve Ramkumar S** (2013) Crude Oil Sorption by Raw Cotton. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 6277-6281.
- Sorum L ve Task I** (2001) Characterisation of Msw for Combustion Systems. *SINTEF Energy Research*.
- Spivack J L, Pohl E R ve Kochs P**, (1997) *Organoalkoxysilanes, Organosilanols, and Organosiloxanols*, in: Chandra, G. (Ed.), *Organosilicon Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 105-135.
- Staš M, Kubička D, Chudoba J ve Pospíšil M** (2014) Overview of Analytical Methods Used for Chemical Characterization of Pyrolysis Bio-Oil. *Energy & Fuels*, 28: 385-402.
- Suni S, Kosunen A L, Hautala M, Pasila A ve Romantschuk M** (2004) Use of a by-Product of Peat Excavation, Cotton Grass Fibre, as a Sorbent for Oil-Spills. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 916-921.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Şensöz S ve Can M** (2002) Pyrolysis of Pine (Pinus Brutia Ten.) Chips: 1. Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Product Yields. *Energy Sources*, 24: 347-355.
- Tansel B** (2014) Propagation of Impacts after Oil Spills at Sea: Categorization and Quantification of Local Vs Regional and Immediate Vs Delayed Impacts. *International Journal of Disaster Risk Reduction*, 7: 1-8.
- Teas C, Kalligeros S, Zanikos F, Stournas S, Lois E ve Anastopoulos G** (2001) Investigation of the Effectiveness of Absorbent Materials in Oil Spills Clean Up. *Desalination*, 140: 259-264.
- Tsuboi M** (1957) Infrared Spectrum and Crystal Structure of Cellulose. *Journal of Polymer Science*, 25: 159-171.
- USEPA** (1993) *Understanding Oil Spills and Oil Spill Response*. Office of Emergency and Remedial Response.
- Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc J M, Olayo R ve Herrera-Franco P J** (1999) Chemical Modification of Henequén Fibers with an Organosilane Coupling Agent. *Composites Part B: Engineering*, 30: 321-331.
- Vamvuka D** (2011) Bio-Oil, Solid and Gaseous Biofuels from Biomass Pyrolysis Processes—an Overview. *International Journal of Energy Research*, 35: 835-862.
- Wang J, Zheng Y ve Wang A** (2012) Superhydrophobic Kapok Fiber Oil-Absorbent: Preparation and High Oil Absorbency. *Chemical Engineering Journal*, 213: 1-7.
- Wang Z, Barford J P, Hui C W ve McKay G** (2015) Kinetic and Equilibrium Studies of Hydrophilic and Hydrophobic Rice Husk Cellulosic Fibers Used as Oil Spill Sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 281: 961-969.
- Wang Z, Fingas M ve Page D S** (1999) Oil Spill Identification. *Journal of Chromatography A*, 843: 369-411.
- Wild P** (2011) Biomass Pyrolysis for Chemicals, *Doktora Tezi*, University of Groningen, Chemical Engineering Department, Groningen, Netherlands, 151 s.
- Xie Y, Hill C A S, Xiao Z, Militz H ve Mai C** (2010) Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/Polymer Composites: A Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41: 806-819.
- Yaman S** (2004) Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45: 651-671.
- Zhang Y, Yang S, Wu J-Q, Yuan T-Q ve Sun R-C** (2014) Preparation and Characterization of Lignocellulosic Oil Sorbent by Hydrothermal Treatment of Populus Fiber. *Materials*, 7: 6733.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Zhou F, Cheng G ve Jiang B (2014) Effect of Silane Treatment on Microstructure of Sisal Fibers. *Applied Surface Science*, 292: 806-812.

ÖZGEÇMİŞ

Gülçin Demirel Bayık 1984 yılında Zonguldak'ta doğdu. Ortaöğretim ve liseyi Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi'nde tamamlayarak 2003 yılında Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü'nü kazandı. 2007 yılında mezun olarak aynı yıl Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine. 2010 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2011 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. 2009 yılından bu yana Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Tel: (+90) 543 678 08 26

E-posta: gulcindemirel7@gmail.com