

**SUDA PETROL KİRLİLİĞİNİN  
ATIK STRAFOR, ÇAYLIĞI VE POLİSTİREN KÖPÜK  
SORBENTLERİ İLE GİDERİLMESİ**

**Ebru Lale UĞURLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2013  
ANKARA**

Ebru Lale UĞURLU tarafından hazırlanan “SUDA PETROL KİRLİLİĞİNİN ATIK STRAFOR, ÇAYLIĞI VE POLİSTİREN KÖPÜK SORBENTLERİ İLE GİDERİLMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ  
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Dr. Meltem ÇUBUK  
Tez Danışmanı, Ulaştırma, Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı  
Deniz ve İçsular Düzenleme Genel Müdürlüğü

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mebeccel ERGUN .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Ayşe MURATHAN .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Asu İNAN .....  
Kazaların Çevresel ve Tek. Ar. Anabilim Dalı, G.Ü.

Dr. Meltem ÇUBUK .....  
Ulaştırma, Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı  
Deniz ve İçsular Düzenleme Genel Müdürlüğü.  
Tez Savunma Tarihi: 01/04/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU .....  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ebru Lale UĞURLU

# **SUDA PETROL KİRLİLİĞİNİN ATIK STRAFOR, ÇAYLIĞI VE POLİSTİREN KÖPÜK SORBENTLERİ İLE GİDERİLMESİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Ebru Lale UĞURLU**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Nisan 2013**

## **ÖZET**

Günümüzde, sudaki petrol kirliliklerinin temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmakta olan emici malzemelerle ilgili yapılan bu çalışmada, adsorban olarak seçilen granül strafor, çay lifleri ve polistiren köpük atıklarının su ve tuzlu sudaki Adıyaman ve Kerkük petrollerini adsorplama kapasiteleri ASTM F726-06 metodu çerçevesinde kısa ve uzun süreli testlerle, yüzey alanları ise BET metoduna göre belirlenmiştir. Yüzey alanları, straforun 461,31, çay lifinin 472,75, polistiren köpüğün 576,87 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir.

Standartta göre seçilen 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 g lık adsorbanların 200 ml’lik sudaki Adıyaman ve Kerkük petrollerinin özgül absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için yapılan kısa süreli deneylerin sonucunda; sırasıyla Adıyaman petrolünü, straforun 5,94; 5,87; 4,38 ve 3,15, çay lifinin 12,20; 10,12; 9,84 ve 9,62, polistiren köpüğün 33,01; 27,59; 26,05 ve 24,92 g emilen petrol/g adsorban olarak, Kerkük petrolünü, straforun 4,59; 3,44; 3,35 ve 3,17, çay lifinin 11,76; 11,10; 10,44 ve 9,80, polistiren köpüğün 31,50; 24,64; 23,42 ve 23,21 g emilen petrol/g olarak adsorplayabildiği tespit edilmiştir.

Test sonucunda, her bir adsorbanın en yüksek özgül absorpsiyon kapasitesinin 0,4 g’lık miktarlar ile sağlandığı görülmüştür. Bu miktarla yapılan uzun süreli

test neticesinde, adsorbanların Adıyaman ve Kerkük petrollerini özgül absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, straforun 8,06 ve 5,32, çay lifinin 15,63 ve 13,16, polistiren köpüğün 41,46 ve 39,01 g emilen petrol/g adsorban olarak bulunmuştur.

Deneyler, 0,4 g'lık adsorbanların 200 ml tuzlu suda Adıyaman ve Kerkük petrollerini özgül absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için tekrarlanmıştır. Kısa test sonucunda sırasıyla, straforun 5,01 ve 3,23, çay lifinin 11,17 ve 10,18, polistiren köpüğün 29,74 ve 26,73, uzun test sonucunda; straforun 6,94 ve 4,40, çay lifinin 12,07 ve 11,54, polistiren köpüğün 35,21 ve 32,27 g emilen petrol/g adsorban olarak belirlenmiştir. Kısa ve uzun süreli test metotlarına göre yapılan çalışmalar neticesinde, yüzey alanı en büyük olan polistiren köpüğün, çay lifi ve strafora göre özgül absorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

|                          |                                                                                                               |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Bilim Kodu</b>        | <b>: 912.1.126</b>                                                                                            |
| <b>Anahtar Kelimeler</b> | <b>: Petrol kirliliği, adsorpsiyon, adsorban malzemeler, absorpsiyon, strafor, çay lifi, polistiren köpük</b> |
| <b>Sayfa Adedi</b>       | <b>: 94</b>                                                                                                   |
| <b>Tez Yöneticileri</b>  | <b>: Prof. Dr. Metin GÜRÜ - Dr. Meltem ÇUBUK</b>                                                              |

**REMOVAL OF OIL POLLUTION IN WATER BY USING WASTE  
STYROFOAM, TEA FIBER AND POLYSTYRENE SORBENTS**

**(M.Sc. Thesis)**

**Ebru Lale UĞURLU**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**April 2013**

**ABSTRACT**

**In this study about the adsorbent materials used frequently to removing oil from water; the capacities of adsorbing Adıyaman and Kirkuk oils of granular styrofoam, tea fibers and polystyrene foam waste that are selected as adsorbents in water and in salty water have been identified through short and long duration tests within the framework of the ASTM F726-06 method, and the surface areas have been identified according to the BET method. The surface areas have been identified as; 461.31 m<sup>2</sup>/g for the styrofoam, 472.75 m<sup>2</sup>/g for the tea fibers and 576.87 m<sup>2</sup>/g for the polystyrene foam.**

**The results of the short-time tests carried out for determining the capacities for specific absorption of Adıyaman and Kirkuk oils in 200 ml water by 0.4, 0.6, 0.8 and 1 g adsorbents are respectively as follows; Adıyaman oil adsorbed by styrofoam 5.94; 5.87; 4.38 and 3.15, tea fiber 12.20; 10.12; 9.84 and 9.62, polystyrene foam 33.01; 27.59; 26.05 and 24.92 g adsorbed oil/g adsorbent, Kirkuk oil adsorbed by styrofoam 4.59; 3.44; 3.35 and 3.17, tea fibers 11.76; 11.10; 10.44 and 9.80, polystyrene foam 31.50; 24.64; 23.42 and 23.21 g adsorbed oil/g adsorbent.**

In consequence of the tests, it is observed that each of the adsorbents provided maximum specific absorbing capacity in 0.4 g. The results of the long-time tests carried out using such amount, the specific absorbing capacities of the adsorbents on Adıyaman and Kirkuk oils are found to be respectively; styrofoam 8.06 and 5.32, tea fibers 15.63 and 13.16, polystyrene foam 41.46 and 39.01 g adsorbed oil/g adsorbent.

The tests have been re-performed for determining the specific absorption capacities of 0.4 g adsorbents on Adıyaman and Kirkuk oils in 200 ml salty water. The results of the short-time tests were found to be respectively; styrofoam 5.01 and 3.23, tea fibers 11.17 and 10.18, polystyrene foam 29.74 and 26.73, and the results of the long-time tests were respectively; styrofoam 6.94 and 4.40, tea fibers 12.07 and 11.54, polystyrene foam 35.21 and 32.27 g adsorbed oil/g adsorbent. In consequence of the studies carried out according to the short-time and long-time test methods, the polystyrene foam having the largest surface area is found to have the highest specific absorbing capacity when compared with tea fiber and styrofoam.

|              |                                                                                             |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Science Code | : 912.1.126                                                                                 |
| Key Words    | : Oil pollution, adsorption, adsorbents, absorption, styrofoam, tea fiber, polystyrene foam |
| Page Number  | : 94                                                                                        |
| Advisers     | : Prof. Dr. Metin GÜRÜ - Dr. Meltem ÇUBUK                                                   |

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana yeni ufuklar kazandıran, emeğini, zamanını esirgemeyen değerli bilgileri, görüş ve önerileri ile yol gösteren, Danışmanım Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye, ayrıca yine tezimin her aşamasında yardımlarını, güvenini, bilgisini, öneri ve desteğini esirgemeyen II. Danışmanım Sayın Dr. Meltem ÇUBUK'a saygı ve sevgiyle teşekkür ederim.

Tez yazım süresince, bana desteğini yardımını esirgemeyerek paylaşan başta Mahmut GÜRCAN ve Tülay DURUKAN olmak üzere tüm mesai arkadaşlarıma, hiç şüphesiz yüksek lisans sürecinin gizli kahramanı olan ailemin tüm fertlerine, anneme, ablama, teyzeme ve anneanneme manevi katkıları ve yardımları için teşekkürler.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                                     |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                                                           | iv   |
| ABSTRACT.....                                                                                       | vi   |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                       | viii |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                   | ix   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                                           | xiii |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....                                                                            | xiv  |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                                                            | xv   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                                        | xvi  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                       | 1    |
| 2. HAM PETROL, ÖZELLİKLERİ VE DENİZ KİRLİLİĞİ.....                                                  | 3    |
| 2.1. Ham Petrolün Tanımı .....                                                                      | 3    |
| 2.2. Petrolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....                                                | 4    |
| 2.2.1. Petrolün fiziksel özellikleri.....                                                           | 4    |
| 2.2.2. Petrolün kimyasal özellikleri.....                                                           | 8    |
| 2.2.3. Petrolün yanıcılık özellikleri .....                                                         | 8    |
| 2.3. Petrolün Sınıflandırılması .....                                                               | 9    |
| 2.4. Dünyada ve Türkiye’de Ham Petrol.....                                                          | 10   |
| 2.4.1. Enerji kaynakları arasında ham petrolün önemi.....                                           | 11   |
| 2.5. Denizde Petrol Kirliliği ve Sebepleri .....                                                    | 12   |
| 2.5.1. Deniz yolu taşımacılığı.....                                                                 | 13   |
| 2.5.2. Denizlerdeki faaliyetlerden kaynaklanan petrol kirliliği.....                                | 18   |
| 2.5.3. Denizde petrol kirliliğinin etkileri .....                                                   | 18   |
| 2.6. Denize Dökülen Petrolün Meteorolojik Koşullar (Rüzgâr, Akıntı vb.)<br>Altındaki Hareketi ..... | 24   |

|                                                                                          | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.6.1. Yayılma .....                                                                     | 25           |
| 2.6.2. Buharlaşma .....                                                                  | 25           |
| 2.6.3. Dispersiyon oluşturma .....                                                       | 25           |
| 2.6.4. Emülsiyon oluşturma .....                                                         | 25           |
| 2.6.5. Çözünme .....                                                                     | 26           |
| 2.6.6. Biyolojik ayrışma .....                                                           | 26           |
| 2.6.7. Oksidasyon .....                                                                  | 26           |
| 2.7. Petrol Döküntüsüne Müdahale Yöntemleri .....                                        | 27           |
| 2.7.1. Yükü hafifletme .....                                                             | 27           |
| 2.7.2. Bariyer ile yayılımı önleme .....                                                 | 27           |
| 2.7.3. Sıyırıcı Ekipmanlar .....                                                         | 29           |
| 2.7.4. Emici malzemeler .....                                                            | 29           |
| 2.7.5. Kimyasal dispersantlar .....                                                      | 31           |
| 2.7.6. Biyolojik ayrıştırma .....                                                        | 31           |
| 2.7.7. Yerinde yakma .....                                                               | 32           |
| 2.8. Denizlerde Meydana Gelen Kaza Sonucunda Petrol Kirliliğini Temizleme Maliyeti ..... | 33           |
| 3. ADSORPSİYON .....                                                                     | 35           |
| 3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri .....                                                         | 36           |
| 3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon .....                                                        | 36           |
| 3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon .....                                                        | 36           |
| 3.1.3. Değişim adsorpsiyonu .....                                                        | 37           |
| 3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler .....                                               | 37           |
| 3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı .....                                                      | 37           |
| 3.2.2. Adsorbanın gözenek büyüklüğü .....                                                | 38           |

**Sayfa**

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.3. Adsorbanın parçacık boyutu.....                                     | 38 |
| 3.2.4. Adsorbatın çözünürlüğü .....                                        | 38 |
| 3.2.5. Adsorbatın molekül büyüklüğü .....                                  | 38 |
| 3.2.6. Adsorbatın iyon yükü .....                                          | 39 |
| 3.2.7. Adsorbatın diğer özellikleri .....                                  | 39 |
| 3.2.8. Ortam sıcaklığı .....                                               | 39 |
| 3.2.9. Çözeltinin pH değeri.....                                           | 39 |
| 3.2.10. Çözelti karışımları .....                                          | 40 |
| 3.2.11. Karıştırma hızı .....                                              | 40 |
| 3.2.12. Temas süresi .....                                                 | 40 |
| 3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....                                             | 41 |
| 3.3.1. Langmuir izotermi .....                                             | 41 |
| 3.3.2. Freundlich izotermi .....                                           | 43 |
| 3.3.3. BET İzotermi .....                                                  | 44 |
| 4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....                                                 | 46 |
| 5. MATERYAL VE METOT.....                                                  | 54 |
| 5.1. Malzeme ve Cihazlar.....                                              | 54 |
| 5.2. Metot .....                                                           | 55 |
| 5.2.1. Adsorbanların yüzey alanlarının belirlenmesi.....                   | 56 |
| 5.2.2. Adsorbanların su emme kapasitelerinin belirlenmesi.....             | 56 |
| 5.2.3. Adsorbanların petrol emme kapasitelerinin belirlenmesi.....         | 57 |
| 5.2.4. Adsorbanların tuzlu su emme kapasitelerinin belirlenmesi.....       | 57 |
| 5.2.5. Adsorbanların tuzlu suda petrol emme kapasitelerinin belirlenmesi . | 58 |
| 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....                                               | 59 |

**Sayfa**

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.1. Adsorbanların Yüzey Alanlarının Belirlenmesi .....                      | 59 |
| 6.2. Adsorbanların Su Emme Kapasiteleri .....                                | 59 |
| 6.3. Adsorbanların Petrol Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi .....            | 61 |
| 6.4. Adsorbanların Tuzlu Su Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi .....          | 71 |
| 6.5. Adsorbanların Tuzlu Suda Petrol Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi ..... | 72 |
| 7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER .....                            | 76 |
| KAYNAKLAR .....                                                              | 79 |
| EKLER .....                                                                  | 85 |
| EK-1. BET metodu ile yüzey alanı ölçümü .....                                | 86 |
| EK-2. ASTM F726-06 Standardına göre yapılan deneysel çalışmalar .....        | 90 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                               | 94 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| <b>Çizelge</b>                                                                                                   | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 2.1. Petrolün özgül ağırlığına ve API derecesine göre çeşitleri .....                                    | 5            |
| Çizelge 2.2. Petrol içerisinde yer alan elementlerin dağılımı .....                                              | 8            |
| Çizelge 5.1. Adıyaman ve Kerkük ham petrollerinin özellikleri. ....                                              | 54           |
| Çizelge 5.2. Adsorban malzemelerin yoğunluğu .....                                                               | 55           |
| Çizelge 6.1. Adsorban malzemelerin yüzey alanı değerleri.....                                                    | 59           |
| Çizelge 6.2. Adsorban malzemelerin özgül su emme kapasiteleri.....                                               | 60           |
| Çizelge 6.3. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünü adsorban malzemelerin<br>özgül emme kapasiteleri ..... | 62           |
| Çizelge 6.4. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünü adsorban malzemelerin özgül<br>emme kapasiteleri.....    | 66           |
| Çizelge 6.5. Uzun süreli (long) test, adsorban malzemelerin petrol özgül emme<br>kapasiteleri .....              | 70           |
| Çizelge 6.6. Adsorban malzemelerin tuzlu su emme değerleri.....                                                  | 71           |
| Çizelge 6.7. Kısa süreli (short) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol özgül<br>emme kapasiteleri.....   | 72           |
| Çizelge 6.8. Uzun süreli (long) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol özgül<br>emme kapasiteleri.....    | 74           |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                      | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Petrol döküntüsünün suda davranışı .....                                                                        | 24    |
| Şekil 3.1. Adsorplanan ve adsorplayan katı .....                                                                           | 35    |
| Şekil 3.2. BET İzoterminin şematik gösterimi. ....                                                                         | 44    |
| Şekil 5.1. Polistirenin kimyasal yapısı .....                                                                              | 55    |
| Şekil 6.1. Adsorban malzemelerin su emme kapasiteleri .....                                                                | 60    |
| Şekil 6.2. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünün strafor miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı .....          | 62    |
| Şekil 6.3. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünün çay lifi miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı .....         | 63    |
| Şekil 6.4. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünün polistiren köpük miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı ..... | 63    |
| Şekil 6.5. Kısa süreli (short) test; adsorban miktarına bağlı Adıyaman petrolünün emilim değişimi .....                    | 64    |
| Şekil 6.6. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünün strafor miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı .....            | 66    |
| Şekil 6.7. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünün çay lifi miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı .....           | 67    |
| Şekil 6.8. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünün polistiren köpük miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı .....   | 67    |
| Şekil 6.9. Kısa süreli (short) test; adsorban miktarına bağlı Kerkük petrolünün emilim değişimi .....                      | 68    |
| Şekil 6.10. Uzun süreli (long) test; adsorban malzemelerin petrol özgül emme kapasiteleri .....                            | 70    |
| Şekil 6.11. Adsorban malzemelerin tuzlu su emme kapasiteleri .....                                                         | 71    |
| Şekil 6.12. Kısa süreli (short) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol emme kapasiteleri .....                      | 73    |
| Şekil 6.13. Uzun süreli (long) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol emme kapasiteleri .....                       | 74    |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                                                                                                                                    | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 2.1. Petrol döküntüsünün bariyer ile çevrelenmesi .....                                                                                                                            | 28    |
| Resim 2.2. Sıyırıcılar .....                                                                                                                                                             | 29    |
| Resim 2.3. Sorbentler .....                                                                                                                                                              | 30    |
| Resim 2.4. Nehirde petrol kirliliğine örnek .....                                                                                                                                        | 30    |
| Resim 2.5. Kimyasal dispersant uygulaması .....                                                                                                                                          | 31    |
| Resim 4.1. Ham ipek lifi petrol emilim testi (oda sıcaklığında), farklı emilim sistemleri (a) statik sistemi, (b) dinamik sistem (500 rpm manyetik karıştırıcı) ve (c) kuru sistem ..... | 46    |
| Resim 4.2. % 0, 1,5, 10 ve 30'luk CF <sub>3</sub> -aerogelleri ile Prudhoe Bay ham petrolü ve kütlece % 3 NaCl içeren su karışımları .....                                               | 47    |
| Resim 4.3. Farklı tip petrollerde (HO, LCO, ILCO) sodyum oleat (SO) ile modifiye edilmiş ve edilmemiş uçucu külün (AD) petrol emme davranışı.....                                        | 49    |
| Resim 4.4. PCC kullanılarak mazotun sudan ayrılması (A) PCC ilave edilmeden önce, (B) PCC ilave edildikten hemen sonra, (C) Ayırmadan sonra yakıt-su karışımı .....                      | 51    |
| Resim 5.1. Çalışmada kullanılan adsorbanlar, (a) Strafor, (b) Çay lifi, (c) Polistiren köpük.....                                                                                        | 54    |
| Resim 6.1. Su emilim testleri sonucunda süzülen adsorban örnekleri; (a) strafor, (b) çay lifi, (c) polistiren köpük .....                                                                | 61    |
| Resim 6.2. Adıyaman petrolü kısa süreli (short) test görüntüleri; (a) test sonrası, (b) süzöntü, (c) süzme suyu .....                                                                    | 65    |
| Resim 6.3. Kısa süreli (short) test sonucu; Adıyaman petrolünün süzme suları.....                                                                                                        | 65    |
| Resim 6.4. Kerkük petrolü kısa süreli (short) test görüntüleri; (a) test örnekleri, (b) süzme öncesi, (c) süzöntü.....                                                                   | 69    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış olan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda yer almaktadır.

| <b>Simgeler</b>    | <b>Açıklama</b>                                                |
|--------------------|----------------------------------------------------------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | Sıcaklık birimi (Celsius)                                      |
| $^{\circ}\text{F}$ | Sıcaklık birimi (Fahrenheit)                                   |
| $a_{\text{CS}}$    | 77 K'de Azot için yüzey kesit alanı                            |
| $a_{\text{L}}$     | Langmuir sabiti (L/mg)                                         |
| $\text{atm}$       | Atmosfer                                                       |
| $b$                | Birim adsorbant üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı       |
| $c$                | BET sabiti                                                     |
| $\text{cc}$        | Santimetreküp                                                  |
| $c_e$              | Çözeltide adsorblanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)  |
| $\text{cP}$        | Dinamik viskozite birimi (Centipoise )                         |
| $c_s$              | Çözeltinin doyumluk konsantrasyonu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) |
| $\text{cSt}$       | Kinematik viskozite birimi (Centistokes)                       |
| $\text{dwt}$       | Deadweight long tons veya metric tons                          |
| $\text{K}$         | Sıcaklık birimi (Kelvin)                                       |
| $k$                | Enerji ile ilgili sabit ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ )            |
| $k_{\text{F}}$     | Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi              |
| $k_{\text{L}}$     | Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)             |
| $M$                | Adsorplanan gazın molekül ağırlığı                             |
| $n$                | Adsorpsiyon yoğunluğu                                          |
| $N$                | Avagadro sayısı                                                |
| $P$                | Adsorpsiyonun ölçüldüğü andaki buhar basıncı                   |
| $P/P_0$            | Bağıl denge basıncı                                            |
| $P_0$              | Doygun buhar basıncı                                           |



| <b>Simgeler</b>             | <b>Açıklama</b>                                                       |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| <b><math>P_d</math></b>     | Denge basıncı                                                         |
| <b><math>q_e</math></b>     | Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban) |
| <b><math>q_{max}</math></b> | Adsorbanın maksimum adsorblama kapasitesi (mg/g)                      |
| <b><math>rpm</math></b>     | Dakikada dönme hızı                                                   |
| <b><math>S_0</math></b>     | Test öncesi kuru adsorban ağırlığı                                    |
| <b><math>sg</math></b>      | Spesifik gravite                                                      |
| <b><math>S_s</math></b>     | Tutulan net petrol miktarı                                            |
| <b><math>S_{ST}</math></b>  | Test sonrası adsorbanın ağırlığı                                      |
| <b><math>S_w</math></b>     | Tutulan net su miktarı                                                |
| <b><math>S_{WT}</math></b>  | Test sonrası adsorbanın ağırlığı                                      |
| <b><math>w</math></b>       | $P/P_0$ basıncında adsorplanan gaz kütlesi                            |
| <b><math>w_m</math></b>     | Katı numunenin yüzeyinde tek tabaka olarak adsorplanan gazın kütlesi  |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                        |
|--------------------|----------------------------------------|
| <b>API</b>         | Amerikan Petrol Enstitüsü              |
| <b>ASTM</b>        | Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu |
| <b>BDT</b>         | Bağımsız Devletler Topluluğu           |
| <b>BET</b>         | Brunauer Emmet Teller                  |
| <b>IEA</b>         | Uluslararası Enerji Ajansı             |
| <b>PCC</b>         | Kalsiyum Karbonat Tozu                 |
| <b>PIB</b>         | Bütıl Kauçuk                           |

## 1. GİRİŞ

Enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olan petrol, yerini alabilecek alternatif bir enerji kaynağı bulunmadığı sürece 21. yüzyılda da stratejik önemini sürdürmeye devam edecektir. Türkiye, jeopolitik konumu itibariyle dünyada ispatlanmış petrol ve doğal gaz rezervlerinin dörtte üçüne sahip bölge ülkeleriyle komşu olmasına rağmen, yerli rezervin yetersiz kalması sebebiyle enerji alanında dışa bağımlı bir durumdadır. Üç tarafı denizlerle çevrili olan Türkiye, enerji zengini Hazar, Orta Asya, Orta Doğu ülkeleri ile Avrupa'daki tüketici pazarları arasında doğal bir "Enerji Koridoru" konumundadır. Özellikle Hazar Denizi ve Orta Asya Petrolleri dünya pazarlarına denizlerimiz üzerinden tankerlerle sevk edilmektedir. Bu durum İstanbul Boğazı, Çanakkale Boğazı ve Marmara Denizi'nde deniz trafiğini arttırmakta ve buna paralel olarak da petrol taşıyan bu tankerlerin yol açacağı deniz kazaları riskini de yükseltmektedir. Geçmişte Boğazlarda meydana gelen ve canlıların sağlığını, çevresel değerleri ve ekolojik dengeyi tehlikeye sokan Independenta, Volganefit gibi büyük tanker kazalarının yaşanması bu riskin bir göstergesidir.

Dünya deniz ticaret hacminin her geçen yıl artması, beraberinde petrol taşımacılığında yaşanabilecek tanker kazalarının, dolayısıyla kirlilik boyutlarının artmasına yol açmış, bu durum petrol taşımacılığında daha emniyetli olan boru hatları ile taşımacılığa yönelinmesine neden olmuştur.

Olası petrol döküntülerine, mümkün olan en kısa süre içerisinde müdahale edilmesi, yayılmasının önlenmesi ve toplanması, sorunun daha fazla büyümeden çözülmesi hususunda önemli bir adımdır. Müdahale yönteminde petrol bariyerleri ile petrol döküntüsünün yayılmasının önlenmesi ve sonra da sıyrıcılar vasıtasıyla petrolün toplanarak temizlenmesi tercih edilmektedir. Sahillerde, dar koylarda, nehirlerde ve petrolün enkaz parçalarıyla karıştığı durumlarda, temizleme işlemi için emici malzemelerden (sorbentler) yararlanılmaktadır.

Günümüz teknolojisinde, yüzen petrol tabakalarının küçük olması, sığ sular ya da sızıntı kaynağına ulaşamama gibi durumlarda, petrol döküntülerinin toplanmasında ve ortamdan giderilmesinde yüksek yağ emme ve tutma kapasitelerine sahip suni veya doğal sorbent malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Petrol döküntülerinin temizlenmesinde araştırmacılar tarafından çeşitli sorbentler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, yaprak küspesi, karışık testere talaşı, kenevir, hindistan cevizi lifi, sünger-kabak, ham ipek lifleri, sol jeller ve pamuk otu lifi gibi malzemeler kullanılarak bunların petrolü adsorbe/absorbe etme kabiliyetleri/kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada; adsorban malzeme olarak strafor plakaların kesimi sırasında oluşan ve geri kazanılamayan atık durumundaki granül strafor, ülkemiz Doğu Karadeniz Bölgesi çay fabrikası atığı olan atık çay lifleri ve yerleşik köpük paketleme sistemlerinde kullanılan polistiren köpük atığı kullanılarak petrolü adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. Petrol örnekleri olarak Adıyaman ve Kerkük ham petrolü seçilmiştir. Çalışmalar, ASTM F726-06 (Adsorbanların Sorbent Performansı Standart Test Metodu)'na göre yürütülmüştür.

## **2. HAM PETROL, ÖZELLİKLERİ VE DENİZ KİRLİLİĞİ**

### **2.1. Ham Petrolün Tanımı**

Yeraltı katmanları içerisindeki organik materyallerin milyonlarca yıl süren başkalaşımı ile oluşmuş ve gözenekli kayalarda depolanmış sıvı haldeki hidrokarbonlara ham petrol adı verilmektedir. Ham petrol yeraltından çıkarıldığı haliyle kullanılmadığı için rafinerilerde bileşenlerine ayrıştırılmak (damıtılmak) suretiyle günlük yaşamımızda kullandığımız pek çok ara madde ve akaryakıt ürünleri elde edilmektedir.

Hidrokarbonların ve dolayısıyla petrol ve doğal gazın yeraltında nasıl oluştuğu kesin olarak bilinmemekle birlikte, 20. yüzyılın başından beri süregelen bilimsel araştırmaların sonucunda; ham petrolün, deniz canlılarından geriye kalan organik (hayvansal ve bitkisel) artıkların yüksek basınç altında ve oksijensiz ortamda değişime uğraması sonucunda oluştuğu ortaya konulmuştur.

Bu organik artıklar çok uzun bir zaman sürecinde, kum, kil ve mineral taneciklerinden oluşan tortularla karışmakta ve dibe çöken yeni tabakalarla üstleri örtülmektedir. Isı, basınç ve zaman faktörleri ile birlikte moleküler değişimler geçirerek sıvı ya da çoğunluğu hidrokarbonlardan oluşan bir macun haline gelmektedir. Bu oluşumda, hidrokarbonların dışında değişken oranlarda kükürt, azot, oksijen ve çeşitli metallerin izleri de bulunmaktadır. Macun yapısındaki bu oluşum zaman içerisinde petrol haline dönüşerek yeryüzüne doğru hareket etmeye başlamakta ve petrol yataklarının oluştuğu gözenekli ve geçirgen “hazne kayaları” içerisinde birikmektedir. Ham petrol, kayaç gözenekleri içerisinde sıkışıp, bir başka kayaç içine göç edemediği zaman petrol artık kapanlanmış demektir. Bu oluşumda yoğunluğu en düşük olan gaz üstte, altında petrol ve onun altında su olmak üzere kayaç gözenekleri içerisinde, sıralanırlar. Bu şekilde gözenekleri içinde petrol ve gaz kapanlamış bir kayaç parçasına petrol rezervuarı, sadece gaz kapanlamış bir kayaç parçasına ise

doğal gaz rezervuarı denilmektedir. Ham petrolerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, sadece farklı rezervuarlar arasında değil aynı rezervuarın farklı derinliklerinde bile değişkenlik gösterebilirler.

Petrol sektöründe kullanılan “hafif”, “orta” ve “ağır” sözcükleri bir ham petrolün yoğunluğunu ve akmaya karşı direncini yani viskozitesini tanımlamaktadır. Hafif petroler açık kahve, sarı veya yeşil renkli, ağır petroler ise koyu kahve veya siyah renklidir. Günümüzde, dünya petrol talebinin %90’nı, kolay üretilmesi, taşınması ve işlenmesi nedeniyle, hafif ve orta petroler oluşturmaktadır [1, 2].

## **2.2. Petrolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Petrolün temel fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi, döküntü durumunda müdahale yöntemlerinin belirlenmesi için önemlidir. Petrol ve petrol ürünleri, su içinde ve üstünde farklı davranışlar ve farklı petrol-çevre etkileşimi göstermektedir. Denize petrol sızıntısı olduğu durumlarda, suyun yoğunluğundan daha büyük yoğunluğa sahip olan ve bu yüzden batan petroler gibi birkaç istisna dışında, petrol su yüzeyinde yüzecek ve yayılmaya başlayacaktır. Petrol özellikleri, petrolün hem deniz yüzeyindeki davranışı hem de doğal işlemler ile dağılma oranı açısından çok önemlidir.

### **2.2.1. Petrolün fiziksel özellikleri**

Dünyada üretilen petrolün sınıflandırılmasında dikkate alınan en önemli faktörler; petrolün yoğunluğu, viskozitesi ve içerdiği kükürt miktarı gibi özellikleridir.

#### *Yoğunluğu*

Petrolün yoğunluğu su üzerinde yüzebilmeye özelliğini taşımaktadır. Yoğunluk, 60 °F (15,6 °C) sıcaklık ve 1 atm basınç altında ölçülen değer ile ifade edilmekte olup, bu değerler genellikle 0,6 - 1 g/cm<sup>3</sup> arasında değişmektedir.

Düşük yoğunluklu petrolerin viskozitesi düşük, uçucu bileşenleri fazla ve dolayısıyla fiyatları da daha yüksektir [3, 4].

### API derecesi

Uluslararası anlaşmalarda genellikle petrol yoğunluğu olarak, API (Amerikan Petrol Enstitüsü) gravitesi kullanılmakta ve Eş. 2.1’de yer alan formülle ifade edilmektedir.

$$\text{API} = \frac{141,5}{\text{Yoğunluk}} - 131,5 \quad (2.1)$$

Spesifik Gravite, sıcaklık aynı olmak koşuluyla bir maddenin belirli bir hacminin ağırlığının aynı hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır (Eş. 2.2). Yoğunluğu  $1 \text{ g/cm}^3$  olan suyun API değeri 10 olarak kabul edilmektedir [1, 5].

$$\text{SG} = \frac{\text{Ağırlık}}{\text{Hacim}} \quad (2.2)$$

API derecesi ile petrol yoğunluğu arasında ters bir orantı mevcuttur. Hafif petrolün, API gravite değeri daha büyük olurken, petrolün yoğunluğu arttıkça API gravite değeri küçülmektedir. Dolayısıyla, API gravite değeri büyüdükçe, petrolün kalitesi ve piyasa değeri artmaktadır. Çizelge 2.1’de görüleceği üzere ham petrol API derecelerine göre üç grupta toplanabilir [6].

Çizelge 2.1. Petrolün özgül ağırlığına ve API derecesine göre çeşitleri

| Petrol Çeşidi | Özgül Ağırlık ( $\text{g/cm}^3$ ) | API Derecesi |
|---------------|-----------------------------------|--------------|
| Hafif         | <0,85                             | >30          |
| Orta          | 0,85-0,90                         | 20-30        |
| Ağır          | 0,9-1,0                           | 10-20        |

Dünya petroleri genellikle 27-35 gravite arasındadır. Dünyada bulunmuş en ağır petrol 5-7 API ve en hafif petrol ise 57 API olarak kayıtlara geçmiştir [1]. Yüksek

graviteli petrolün rafinasyonundan çoğunlukla jet yakıtı, benzin, gazyağı ve motorin gibi hafif ve beyaz ürünler, düşük graviteli petrolün rafinasyonundan ise daha çok fuel oil, kalorifer yakıtı ve asfalt gibi ağır ve siyah ürünler elde edilmektedir [7].

#### Petrolün viskozitesi

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirençtir, yani akışkanlığın tersidir. Düşük viskoziteli petroller, yüksek viskoziteli petrollere göre suda daha fazla yayılırlar. Yüksek viskoziteli petroller daha yavaş hareket ettiği için sudan mekanik olarak giderilmesi daha zordur. Sıcaklığın yükselmesi viskozitenin düşmesine neden olacağından, su ve hava sıcaklığı petrolün sudaki yayılım hızını önemli derecede etkilemektedir [3]. Düşük viskoziteli petrollerin üretimi, taşınması ve işlenmesi kolay ve ekonomik olduğundan dünya ticaretinde bu tür petroller tercih edilmektedir [7].

#### Petrolün akma noktası

Ham petrolün jel kıvamına geldiği yani akmaya son verdiği sıcaklıktır. Petrol, bu sıcaklıktan daha düşük ortam sıcaklığında katı davranışı göstermeye başlar, su yüzeyinde film tabakası oluşturmaz ve katı parçacıklar halinde kalır [3].

#### Damıtma özellikleri

Çok sayıda ve değişik yapıda hidrokarbon karışımı olan ham petrol yeraltından çıkarıldığı haliyle kullanılamaz. Ulaşım ve sanayi sektörü gibi alanlarda kullanılabilmesi için bir rafineride damıtılarak türevlerine ayrılması gerekmektedir. Damıtma sürecinde rafineriye getirilen ham petrol içerisindeki çamur ve tuzdan arındırılabilmesi için öncelikle petrol tanklarında dinlendirilir. Buradan borular vasıtasıyla damıtma fırınına alınan ham petrol, bünyesindeki metan gazının alınması işleminden sonra farklı kaynama sıcaklıklarına sahip hidrokarbon türevlerine ayrıştırılması için rafine edilir [8]. Ham petrolden üretilebilecek damıtma ürünlerinin

oranları, o petrolün uçuculuğu hakkında bilgi vermektedir. Petrol ısıtıldıkça kaynama sıcaklığına göre değişik bileşenler buharlaşır ve ayrılır [3].

#### Dirençlilik özellikleri

Denize döküldüğünde yavaş ayrışan, uçuculuğu az olan ve diğer özellikleri nedeniyle temizlenmesi güç olan daha kalıcı petroller için dirençli terimi kullanılır. Fuel oil, yağlama yağları dirençli, benzin, kerosen gibi uçucu petrol ürünleri ise dirençsiz olarak nitelendirilir [3].

#### Asfelten içeriği

Ham petrolün bünyesindeki asfelten oranı %0,5'ten fazla olduğu durumlarda, hacimce %80'e varan oranda su içerebilen, daha kararlı emülsiyonlar oluşabilmektedir [3].

#### Kükürt içeriği

Ham petrol, içerdiği kükürt miktarına göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma da belirlenmiş kesin sınırlar mevcut olmamakla birlikte, kükürt yüzdesinin %0,5'in altında olması durumunda ham petrolün genelde kükürtsüz olduğu kabul edilir. Yüksek kükürt içeriğine sahip yakıtlar çevreye zarar veren SO<sub>2</sub> oluşumuna sebep olduğu için ham petrolde yüksek kükürt içeriği istenmez ve azaltmak için rafinasyon sırasında ek işlemlerin uygulanması gerekir [3].

#### Petrolün rengi

Petrolün rengi yansıyan ışıktaki yeşilimsi, içinden geçen ışıktaki ise açık sarı, kırmızı ve nadiren siyahtır. Petrolün özgül ağırlığı arttıkça rengi koyulaşır [4].



### 2.2.2. Petrolün kimyasal özellikleri

Ham petrol esas itibariyle birçok hidrokarbonun karışımından meydana gelmekte ve belirli bir kimyasal bileşimi bulunmamaktadır. Petrolde, hidrokarbonların yanı sıra düşük miktarda azot, kükürt ve oksijen de bulunmaktadır. Ağır hidrokarbonların yapısında olan oksijen ağırlıkça %2'yi geçmez. Azot ise hemen hemen bütün petrol türlerinde %0,1'den daha azdır. Ağırlığı %0,5 ile %5 arasında değişen kükürt, yandığı zaman çevreye vereceği zehirli gazlar göz önünde bulundurularak petrolden uzaklaştırılır.

Petrol oluşum biçiminden dolayı deniz suyunda bulunan metal elementlerin çoğu dahil, birçok metal elementi yapısında bulundurulur. Petrolde en çok vanadyum ve nikel elementleri mevcuttur. Petroldeki vanadyum ve nikel miktarının (5-40 g/ton) petrolün asfalten içeriğinin artması ile arttığı bilinmektedir [9]. Ağır petrollerde karbon, azot, kükürt ve oksijen miktarı yüksek, hidrojen ise az orandadır. Çizelge 2.2'de petrol içerisinde yer alan elementlerin dağılımı görülmektedir [6].

Çizelge 2.2. Petrol içerisinde yer alan elementlerin dağılımı

| Element          | %         |
|------------------|-----------|
| Karbon (C)       | 82,2-87,7 |
| Hidrojen (H)     | 11,7-14,7 |
| Azot (N)         | 0,1-1,5   |
| Kükürt (S)       | 0,1-5,5   |
| Oksijen (O)      | 0,1-4,5   |
| Diğer Elementler | 0,1-1,2   |

### 2.2.3. Petrolün yanıcılık özellikleri

Ham petrolün parlama noktası, bileşenlerin oranına bağlı olarak değişmektedir. Parlama noktası, petrol üzerinde açık ateş kaynaklarına maruz kaldığında tutuşabilen buhar/hava karışımı oluşturmaya yetecek kadar ısıtıldığı sıcaklıktır. Deniz kazalarında meydana gelen petrol yangınları, gemilerin çarpışması sırasında tanklara

hava girmesi ve metallerin birbirine sürtünmesi neticesinde oluşan kıvılcımlardan kaynaklanmaktadır.

Deniz yüzeyinde yayılan petrolün tutuşması başlangıçta tehlikeli görünse de, rüzgarlı havalar, akıntılı denizler petrol tabakasındaki yanmayı kendiliğinden söndürebilir veya petrolün yanmasına engel olabilir. Özellikle yanma ve yayılma sonucunda incelen petrol tabakası 2-3 mm altına düştüğünde denizin soğutma etkisi ile bir süre sonra söner [3]. Petrolün yayılmasında, özellikle ortam sıcaklığı yüksekse, hava durgun ve petrol kontrollü alana girmişse yangın ve patlama riski taşıdığı varsayılarak gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

### 2.3. Petrolün Sınıflandırılması

Petrolün akma noktası ve petroldeki uçucu bileşenlerin oranı sınıflandırmada önemli rol oynamaktadır. Kerosen ve benzin gibi uçucu bileşenleri fazla olan ham petroler denize döküldükten birkaç saat sonra tamamen buharlaşabilmektedir. Bu petroler döküldükten sonraki ilk gün %40 hacim kaybedebilirken ağır petrolerde bu oran oldukça sınırlıdır [3].

İçerdikleri hidrokarbonların cinsine göre ham petroler üç sınıfta toplanır [9];

Parafinik Ham Petroller: Parafinik hidrokarbonlardan oluşmakta ve mum ihtiva etmektedirler. Asfaltik maddeler yok denecek kadar azdır. Bu tür petrollerden mum ve yüksek dereceli yağlama yağları elde edilir.

Naftenik Ham Petroller (Asfaltik Ham Petroller): Naftenik hidrokarbonlardan oluşurlar ve büyük miktarda asfaltik madde içerirler. Hemen hemen hiç mum ihtiva etmezler. Parafinik ham petrolden elde edilen yağlama yağlarına göre, bu tür petrolden elde edilen yağlama yağları sıcaklığa karşı daha hassastır. Ancak özel rafinasyon metotları sayesinde parafinik esaslı ham petrolden elde edilen yağlama yağlarına eşdeğer hale getirilir.

Karışık Ham Petroller: Bunlar hem parafinik hem de naftenik hidrokarbonlar ile bir miktar aromatik hidrokarbonlardan oluşurlar. Mum ve asfaltik maddeler içerirler.

#### **2.4. Dünyada ve Türkiye’de Ham Petrol**

Ham petrolün rezerv ömrünün; dünyadaki mevcut enerji kaynakları, ispatlanmış rezervler ve yıllık üretim miktarları açısından bakıldığında 44 yıl olacağı tahmin edilmektedir. Petrol rezervinin 102 milyar tonu Orta Doğu Ülkelerinde, 16,9 milyar tonu Afrika’da, 16,7 milyar tonu BDT (Rusya ve Bağımsız Devletler Topluluğu)’nda bulunmaktadır.

Türkiye, jeopolitik konumu itibariyle dünyada ispatlanmış petrol ve doğal gaz rezervlerinin yaklaşık dörtte üçüne sahip bölge ülkeleriyle komşu olup, dünyada üretilebilir petrol ve doğal gaz rezervlerinin yaklaşık %72’lik bölümü bu coğrafyada bulunmaktadır. Enerji zengini Hazar, Orta Asya ve Orta Doğu ülkeleri ile Avrupa’daki tüketici pazarları arasında doğal bir "Enerji Koridoru" olan Türkiye, söz konusu enerjinin taşınmasında uluslararası pek çok projede önemli bir yer almaktadır.

2030 yılına kadar %40 oranında artması beklenen dünya birincil enerji talebinin önemli bir bölümünün içinde bulunduğumuz bölgenin kaynaklarından karşılanması öngörülmektedir [10].

2008-2010 döneminde daralan dünya petrol ticareti, 2010 yılında tekrar artışa geçmiş ve 2011 yılında dünya enerji talebinin %33,1’i bulunduğumuz bölgenin kaynaklarından karşılanmıştır. 2011 yılında dünya petrol üretimi günlük 88 milyon varile ulaşırken bu miktarın yarısından fazlası belirli limanlardan tankerlerle taşınmıştır. 2009 yılında İstanbul ve Çanakkale Boğazları’ndan gerçekleşen, Rusya ve Eski Sovyet Birliği ülkeleri için önem arz eden günlük 2,9 milyon varillik petrol ticaretinin 2,5 milyon varillik kısmı ham petrol olarak taşınmıştır. 2004 yılında Türk Boğazları’ndan petrol ticareti günlük 3,4 milyon varille en yüksek seviyeye

ulaşırken, 2006 yılında Rusya'nın ticareti Baltık limanlarına kaydırmasıyla birlikte günlük 2,6 milyon varile kadar gerilemiş, ancak Azerbaycan ve Kazakistan'da üretim ve ihracatın artması petrol ticaret trafiğini tekrar hareketlendirmiştir. Halen Hazar Denizi ve Karadeniz'i batıya bağlayan alternatif bir rota bulunamazken, yeni boru hatları yapımına yönelik proje çalışmaları devam etmektedir.

2016 yılına kadar bölgeler arası petrol ticaretinin, günlük 1 milyon varil artarak günlük 35,8 milyon varile ulaşması beklenmektedir. Orta Doğu bölgesinin ise en büyük petrol ihracatçısı olmayı sürdüreceğı, Afrika'da (özellikle Angola ve Nijerya'da) ihracatın günlük 1,6 milyon varilden günlük 8,8 milyon varile çıkarak en yüksek ihracat artışının gerçekleşeceğı ve Eski Sovyetler Birliğı ülkelerinde ihracat rakamının sabit kalması ve Dünya petrol ticaretinin Pasifik kıyılarına yönelmesi beklenmektedir [11].

#### **2.4.1. Enerji kaynakları arasında ham petrolün önemi**

Enerji kaynakları öncelikle, birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak iki grup altında toplanabilir. Birincil enerji kaynakları da kendi içerisinde; petrol, doğal gaz, kömür vb. gibi yenilenemeyen enerji kaynakları ve hidroelektrik, rüzgar ve güneş enerjisi vb. gibi yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere iki grup altında toplamak mümkündür. İkincil enerji kaynağı ise elektrik enerjisidir.

Ulaşım, ısıtma, elektrik enerjisi üretimi vb. gibi alanlarda kullanılan petrolün mutlak bir alternatifi bulunmamaktadır. Isıtmada ve elektrik enerjisi üretiminde petrolün yerini alternatif enerji kaynakları ve teknoloji kısmen doldursa da, ulaşım sektöründe kullanılan petrolün yakın bir gelecekte yerini alabilecek büyük çapta bir enerji kaynağı gözükmemektedir.

Günümüzde dünya enerji tüketimi içerisinde, ulaştırma sektörü payının %20 olduğı ve bu payın 3/4'ünü karayolu taşımacılığının oluşturduğı görülmektedir. Karayollarında taşıtların temel yakıt olarak petrol ürünleri kullandıkları dikkate alındığında, petrolün yerine geçecek ekonomik bir alternatif yakıt bulunamadığı

sürece petrol önemini sürdürmeye devam edecektir. IEA (Uluslararası Enerji Ajansı) tarafından 2001 yılında hazırlanan ve 2000-2020 dönemini kapsayan enerji projeksiyonunda; Dünya’da enerji kullanımının değiştirilemez biçimde artacağı, fosil yakıtların (petrol, doğalgaz, kömür) enerji kaynakları arasında yine önemini sürdürmeye devam edeceği ve gelecek 20 yıllık dönemde de artan talebi karşılamaya yeterli olacağı belirtilmektedir.

Dünyada yoğun olarak kullanılmakta olan fosil kaynak rezervlerinin Ülkemizde yeterli düzeyde bulunmaması nedeniyle enerji alanında dışa bağımlı bir duruma gelinmiştir. Türkiye’de neredeyse tamamı ithal edilen doğalgazın %67’si elektrik üretiminde, %90’ı ithal edilen petrolün de %52’si ulaştırma sektöründe kullanılmaktadır. Bu süreçte enerji tüketiminde ilk sırada yer alan petrolün sektörlere göre kullanım oranları sıralandığında; %43’lük pay ile ulaşım sektörü birinci, %21’lik pay ile sanayi sektörü ikinci, %10’luk pay ile konut sektörü üçüncü ve %9’luk pay ile tarım sektörü dördüncü sırada yer almıştır [12].

Türkiye’nin 2011 yılındaki ham petrol üretimi 16,2 milyon varil olarak gerçekleşmiş olup, bu üretimin %46’sı Batman, %23’ü Diyarbakır, %30’u Adıyaman ve %1’i ise Trakya Bölgesinden karşılanmıştır [13].

## **2.5. Denizde Petrol Kirliliği ve Sebepleri**

Son yıllarda, denizlerin kirlenmesi uluslararası alanda büyük önem taşır hale gelmiştir. Deniz kirliliğinin önemli bölümünün karasal ve endüstriyel kaynaklı olduğu, ancak önemli bir kirletici kaynağının da deniz taşımacılığı olduğu bilinmektedir. Deniz taşımacılığından kaynaklanan kirliliğin önemli bir kısmını petrol kirliliği, bu olayın da en önemli nedeni olarak tanker kazaları gösterilmektedir.

### 2.5.1. Deniz yolu taşımacılığı

Bir ürünün, üretim noktasından tüketim noktasına mümkün olan en kısa sürede ve en ucuz şekilde hasarsız olarak taşınması, ürünün kalitesi ve fiyatı kadar önemli bir unsur haline gelmiştir [14].

Uluslararası alanda, insan ve/veya ürünlerin taşınabilmesi için,

- Deniz yolu taşımacılığı,
- Karayolu taşımacılığı,
- Demiryolu taşımacılığı,
- Havayolu taşımacılığı,
- Boru hatları taşımacılığı

kullanılmaktadır.

Deniz yolu taşımacılığının diğer taşımacılık yöntemlerine göre daha fazla tercih edilmesinin sebepleri;

- Taşıma maliyetinin, havayoluna göre 22, karayoluna göre 7, demiryoluna göre 3,5 kat, yakıt tüketimi bakımından da karayolundan 4, demiryolundan 2 kat daha ucuz olması,
- Çok büyük hacimli yük taşınabilmesi,
- Daha güvenli olması,

olarak özetlenebilir [15].

1950 yılında 500 milyon ton olan dünya deniz ticaret hacmi bugün 18 kat artarak 9 milyar tona ulaşmıştır. Hacim olarak dünya ticaretinin %74,7'si deniz yoluyla, %16'sı demiryolu ve karayoluyla, %9'u boru hattı ile ve %0,3'ü havayoluyla gerçekleştirilmektedir. Bugün dünya ticaretinin yaklaşık %80'i, ülkemiz ticaretinin de yaklaşık %90'ı deniz yolu taşımacılığı ile yapılmaktadır [16].

Dünya deniz ticareti, 2011 yılında 1,5 milyon dwt'luk deniz filosuyla, 8,8 milyon ton yük taşıma miktarı ve yıllık 400 milyar ABD dolarlık geliri ile çok büyük bir sektördür. Bununla birlikte petrol taşımacılığının %60'ı ve doğalgaz taşımacılığının %25'i deniz yoluyla yapılmaktadır [17].

Gelişen teknoloji ve büyüyen deniz ticaret hacmine paralel olarak gemilerin boyutları ile tonajlarındaki artış, yoğun deniz trafiği nedeniyle kazaların sıklaşmasına dolayısıyla kirlenmenin tehlikeli boyutlara ulaşmasına sebep olmaktadır.

Ulaşım kolaylığı bakımından deniz kıyılarında ve limanlara yakın yerlerde kurulan petrol depolama tesislerinde ve ayrıca denizdeki petrol platformlarında meydana gelebilecek kazalar da kirliliğin artmasına neden olabilecek etmenler arasında yer almaktadır.

#### *Türk Boğazlarının konumu ve önemi*

İstanbul ve Çanakkale Boğazları ile Marmara Denizinden oluşan Türk Boğazları, coğrafi konumu gereği Karadeniz'de kıyısı olan ülkeler için tek denizyolu kapısıdır. Özellikle, Sovyetler Birliği'nin dağılmasından sonra Karadeniz'de ortaya çıkan devletlerin ekonomilerinin gelişmesi, bu ülkelerdeki ticaret hacminin artmasına, özellikle Hazar Denizi ve Orta Asya Petrolleri'nin dünya pazarlarına Boğazlar üzerinden sevk edilmesine, bunun sonucunda da Boğazlardaki deniz trafiğinin artmasına neden olmuştur. Boğazların önemi, sadece Karadeniz'in dünyaya açılan kapı olmasında değil aynı zamanda Avrupa ile Asya kıtaları arasında bir köprü konumunda olmasıdır.

Siyasi ve ekonomik öneme sahip olan Boğazlarımızdan;

Marmara Denizi; Karadeniz'i, Ege ve Akdeniz'e bağlayan bir iç deniz olup, Karadeniz'e İstanbul Boğaz'ı, Ege Denizi'ne Çanakkale Boğazı ile bağlanmaktadır. Marmara Denizinde her iki Boğazdan geçen deniz trafiğinin kullanıldığı birçok önemli liman bulunmaktadır [18].

İstanbul Boğazı; Dünya’da en yoğun deniz trafiğine sahip olan bölgelerden biridir. İstanbul Boğazında aynı anda dört yönlü deniz trafiğinin bulunması ve Boğazın yüzeyinde ve dibinde iki ana akıntının mevcut olması deniz trafiğini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle dip akıntısı, su çekimi fazla olan büyük tonajlı gemilerin seyrini ve manevralarını zorlaştırmaktadır [19, 20].

Çanakkale Boğazı; İstanbul Boğazı kadar olmasa da dar ve kavisli bir su yoludur. Çanakkale Boğazı’nda derinlik İstanbul Boğazı’na göre daha fazladır. Boğazın tabanında gelişigüzel dizilmiş elips şeklindeki çukurlukların yanısıra yer yer düzgün olmayan keskin kaya sırtları ve engebeler bulunmaktadır [21].

Uluslararası taşımacılıkta, İstanbul ve Çanakkale Boğazları aynı oranda kullanılmamaktadır. Karadeniz ve Türkiye arasında yapılan seferlerde kullanılan yükleme ve boşaltma limanlarının çoğu Marmara Denizi kıyılarında olduğu için bu seferlerde İstanbul Boğazı, benzer şekilde Avrupa, Akdeniz ve diğer ülkeler ile yapılan taşımacılıkta yine Marmara Denizindeki limanlar kullanıldığından sadece Çanakkale Boğazı geçilmektedir [18].

#### *Boğazlarımızdaki deniz trafiği*

Dünyanın en önemli su yolları arasında yer alan “Türk Boğazları”ndan İstanbul Boğazı, Panama Kanalı’nın 4, Süveyş Kanalı’nın 3 katı yoğunluğunda deniz trafiğine sahiptir [22].

1936 yılında İstanbul Boğazından günde yalnız 17 gemi geçmekte iken, 2009 yılında İstanbul Boğazından geçen gemi sayısı 51 422’ye ulaşmıştır. Bu rakam günde ortalama 140 gemiye karşılık gelmektedir. Diğer bir ifadeyle, Montrö Sözleşmesi’nin imzalandığı 1936 yılından bu yana Türk Boğazlarından geçen gemi sayısı yaklaşık 8 kat artmıştır.



Buna ilave olarak, İstanbul Boğazı'nda yoğun yerel deniz trafiği de mevcuttur. Bir günde İstanbul şehrinin iki yakası arasında karşılıklı sefer yapan şehir hatları gemileri, deniz otobüsleri ve botlarının sayısı 2 500'ü aşmaktadır. Ayrıca çok sayıda balıkçı teknesi ile özel deniz vasıtaları da bu su yolunu sürekli kullanmaktadırlar.

Geçtiğimiz yıllar içerisinde sadece gemi trafiği artış kaydetmemiş, ayrıca teknolojik gelişmeler sonucu gemi boyutları büyümüş, taşıdıkları kargonun niteliği değişmiştir. Türk Boğazlarından geçen gemilerin önemli bir kısmı zehirli, tehlikeli ve patlayıcı madde (ham petrol, amonyak, sıvılaştırılmış gaz, radyoaktif maddeler, tehlikeli atıklar gibi) taşımaktadır. Özellikle 1990'lı yıllardan itibaren, Karadeniz'deki limanlara akan petrolün artışına paralel olarak, Türk Boğazlarından tehlikeli madde ve petrol taşıyan gemilerin sayısındaki artış katlanmıştır. 1996-2009 yılları arasında Boğazlardaki tanker trafiği %218, tehlikeli madde miktarı ise yaklaşık %240 oranında artış göstermiştir. Kısacası bugün Türk Boğazlarından, en çok petrolün taşındığı boru hattından daha fazla tehlikeli madde taşınmaktadır. Taşınan tehlikeli madde miktarı her yıl artmaya devam etmektedir [23].

#### *Boğazlarımızdaki riskler*

İstanbul ve Çanakkale Boğazı ile Marmara Denizi'nden oluşan Türk Boğazları Bölgesi, ulusal ve uluslararası deniz trafiğinin yoğun olması nedeniyle can, mal ve çevre güvenliği açısından büyük risk taşımaktadır. Bu bölgede tehlikeli yük taşıyan gemilerin sebep olacağı bir deniz kazası;

1. Boğazın iki kıyısında yaşayan binlerce insanın hayatının tehlikeye girmesine,
2. Boğazlarda yangınların çıkmasına ve bu yangınların karaya sıçraması neticesinde de kıyıların ve yapıların hasara uğramasına,
3. Çevre tahribatına ve çevre kirliliğine,
4. Denize dökülecek petrol ve petrol türevlerinin deniz ekosistemi üzerinde olumsuz etkiler yaratarak denizde yaşayan organizmaların zarar görmesine,
5. Şehrin tarihi dokusunun yok olmasına,

6. Boğaz trafiğinin belirsiz süreler için durmasına, ticaretlerini Boğazlar üzerinden yapan bölge ülkelerinin ekonomik çıkarlarının zarar görmesine,
7. Denizlerimizin kapalı deniz olması nedeniyle su yenileme zamanının uzun olmasına dolayısıyla denize giren atıkların ortamda uzun süre kalmasına,

neden olacaktır [23].

#### *Boğazlarımızda meydana gelen kazalar*

İstanbul Boğazı'nın kendine özgü yapısı ve seyir açısından oluşturduğu zorluklar nedeni ile meydana gelmiş bir çok petrol kazası mevcuttur. Çevre felaketine yol açan bu kazalara örnekler aşağıda verilmiştir;

Yunan bandıralı M/T World Harmony ve Yugoslav bandıralı M/T Peter Zoranic adlı petrol tankerleri 14 Aralık 1960'ta çarpışmış, iki geminin mürettebatından aralarında kaptanların da bulunduğu toplam 20 kişi hayatını kaybetmiştir. Çarpışma, çevre kirliliğine ve birkaç hafta boyunca söndürülemeyen petrol yangınına yol açmıştır.

M/T Lutsk ve M/T Cransky Oktiabr adlı iki Sovyet gemisi 1 Mart 1966'da çarpışmış ve dökülen binlerce ton petrol Boğaz'ı kirletmiştir. Karaköy vapur iskelesi ve buradaki bir vapur yanmıştır.

15 Kasım 1979'da, ham petrol taşıyan Romanya bandıralı Indepenta tankeri ile çelik yük taşıyan Yunan bandıralı kargo gemisi Evriyalı İstanbul Boğazı Marmara girişinde çarpışmış, çarpışma sonucunda da deniz ve hava kirliliği büyük boyutlara ulaşmıştır. Yangınla birlikte havada bulunan partikül oranı 1 000 mg/m<sup>3</sup> olmuştur. Bu miktar insan sağlığı için izin verilenin 4 kat üzerinde bir orandır. 283 m boyunda, 147 631 dwt kapasitede ve 1 yaşında olan Indepenta gemisinde bulunan ham petrolün çarpışma sonucunda yaklaşık 34 000 tonunun yandığı, kalan 64 000 tonunun ise denize döküldüğü tahmin edilmektedir. Hafif bileşiklerin buharlaşması ile birlikte denize dökülen petrol hızla dibe çökmüş ve 5,5 km<sup>2</sup>'lik bir alanda 46 g/m<sup>2</sup>

kalınlıkta petrol tabakası oluşturmuştur. Kaza sonucunda birçok deniz canlısı zarar gormuştur. Dünyanın en büyük petrol dökülmesi kazalarından biri olan bu olayda 43 mürettebat hayatını kaybetmiş, oluşan sıcaıktan dolayı Haydarpaşa garının vitrayları erimiş, tankerin enkazı ise ancak yedi yıl sonra tamamen ıkarılabilmiiştir [24].

1994 yılında Anadolukavağı nnde Nassia tanker kazası meydana gelmiş, kaza sonucunda binlerce ton midye, karides ve diğerkabuklu su canlısı yok olmuş ve 20 000 ton petrol Karadeniz, İstanbul Boğazı ve Marmara Denizi'ne yayılmıştır. Boğazın kendini temizleme kapasitesinin düşük olması sebebiyle bir çok koy ve sahil petrolle kaplanmıştır. 1992'de kazadan önce toplam 59 000 ton balık avcılığı yapılırken bu kazadan sonra bu miktar 19 000 tona inmiştir. Ayrıca, 1 500 kadar deniz kuşunun petrole bulaşarak öldüğü tahmin edilmektedir [24].

### **2.5.2. Denizlerdeki faaliyetlerden kaynaklanan petrol kirliliğı**

Denizde bulunan petrol yataklarından petrolün araştırılması, üretilmesi ve işletilmesi amacıyla kurulan platformlarda meydana gelebilecek kazalar da deniz kirliliğıne neden olmaktadır. Bunun en büyük örneğı, 2010 yılında Meksika Körfezi'nde Transocean şirketi'ne ait Deepwater Horizon platformunda meydana gelen patlama ve yangının ardından platformun batması sonucunda oluşan petrol sızıntısıdır [25, 26].

### **2.5.3. Denizde petrol kirliliğinin etkileri**

Canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde bulundukları biyolojik, fiziksel, sosyal, ekonomik ve kültürel ortama evre, evre de meydana gelen ve canlıların sağılığını, çevresel değerkleri ve ekolojik dengeyi bozabilecek her türlü olumsuz etki de evre kirliliğı olarak tanımlanmaktadır [27].

Çevre kirliliğini hava, toprak ve su kirliliği olarak üç sınıfa ayırmak mümkündür. Hayatımızın kaynağını oluşturan ve dünya yüzeyinin %71'ini kaplayan suyun kirlenmesi çevre kirliliğinin en önemli bölümleri arasında yer almaktadır.

Birleşmiş Milletlerin Deniz Kirliliğinin Bilimsel Yönleri Uzmanlar Grubu (United Nations Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution), deniz kirlenmesini,

“İnsanlar tarafından haliçler de dahil olmak üzere deniz ortamına doğrudan veya dolaylı olarak, canlı kaynaklarına zarar veren, insan sağlığını bozan, balıkçılık da dahil olmak üzere, denizlerdeki faaliyetleri engelleyen, denizin kullanımı ile ilgili kalitesini etkileyen ve değerini azaltan madde veya enerji bırakılmasıdır”

şeklinde tanımlamaktadır [28].

Deniz kirliliğini “iradi kirlenmeler” ve “kazalardan kaynaklanan kirlenmeler” olarak sınıflandırmak mümkündür. İradi kirlenmeler sintine basmak, balast işlemleri, çöp ve atıkların denize bırakılması gibi sebeplerden meydana gelirken, kazalardan kaynaklanan kirlenmeler, hidrokarbon veya diğer zararlı maddeleri taşıyan gemilerin başka gemilerle çarpışması, karaya oturması, denizdeki üretim tesislerinde oluşan kazalar gibi nedenlerle bu maddelerin denize dökülmesi sonucunda oluşmaktadır [28].

Deniz yatağında yapılan petrol arama ve çıkarma çalışmalarından, petrolün nehirler vasıtasıyla taşınmasından ve denizlerdeki gemilerden kaza sonucu petrolün ortama dökülmesinden dolayı dünyada 2-28 milyon ton/yıl petrol ürünü deniz kirliliğine yol açmaktadır [29].

Herhangi bir nedenden dolayı petrolün deniz ortamına karışması durumunda, deniz ekosisteminde ve kıyıda, kısa, orta ve uzun vadede birçok olumsuz etkiler görülmektedir. Bu olumsuz etkilerin en aza indirilmesi, uygun temizleme ve koruma yöntemleri uygulanarak, petrol döküntüsünün denizden alınmasına bağlıdır.

Petrol döküntüsünün olumsuz etkilerinde aşağıda belirtilen hususlar önemli rol oynamaktadır:

- Petrolün miktarı ve tipi,
- Tankerlerin kaza mevkii,
- Mevcut çevresel hassasiyetler,
- Mevcut müdahale imkanları,

Döküntünün deniz ortamında yarattığı etkinin boyutunu, büyük ölçüde petrolün miktarı ve türü belirlemektedir. Örneğin; denize dökülen bir ağır yakıt döküntüsü ham petrol döküntüsünden, düşük buharlaşma özelliğine sahip olan bir döküntü ise buharlaşma özelliği yüksek olan bir döküntüden, daha fazla zarar vermektedir. Döküntünün gerçekleşme süresi de önemli rol oynamaktadır. Küçük bir bölgedeki ani ve şiddetli sızıntı, uzun ve yavaş bir sızıntıdan daha etkili olabilmektedir [2].

Döküntünün gerçekleştiği mevkii de, yarattığı etki açısından önemli rol oynamaktadır. Açık denizde meydana gelen bir döküntü uzun süren ama sınırlı bir etki yaratırken, kıyıda gerçekleşen bir döküntü daha küçük bir bölgede büyük bir etkiye sebep olabilecektir. Kıyı şeridinde çıplak dik kayalık sahiller büyük miktarlarda petrolün yapışabileceği ideal yüzeyleri oluşturmaktadır. Çakıllı, çakıllı ve iri taneli kumla kaplı kumsal ise yoğun kirlilik açısından yüksek risk taşımaktadır. Çoğu hidrokarbonlar kolayca boşluklara girerek derine inebilirler. Tortusal alt katman içinde yaşayan canlılara zarar vermeden ortamdan temizlenemezler. İnce taneli kumla kaplı kumsal ise sıkı yapısı sayesinde, petrolü genelde yüzeyde tutarlar [2].

Sular çekildikten sonra ortaya çıkan kayaların ve kumların petrolle kaplanması halinde, bunları temizlemek için kullanılan yöntemler de bazen doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Örneğin, Alaska'da petrol kaplı kayaları temizlemek için kullanılan sıcak suyun kıyıda yaşayan küçük organizmaları haşlayarak zarar verdiği bilinmektedir. Ayrıca, meydana gelen bir petrol döküntüsü sonucunda, sıcak

bölgelerin, yaşam alanlarının normal düzenine dönmesi ve küçülen popülasyonların eski büyüklüklerine tekrar ulaşması, soğuk bölgelere göre daha hızlı olacaktır [3].

#### *Petrol kirliliğinin biyolojik hayat üzerindeki etkileri*

Denizdeki biyolojik hayatın verimliliği ve sürekliliği, sudaki oksijen miktarına, su ısısına ve fotosenteze bağlıdır. Bu üç fiziksel durumu belirleyen en kritik bölüm ise, yüzeyin ilk milimetreleridir.

Sudaki oksijenin çoğunluğu direkt olarak atmosferden gelmektedir. Atmosferdeki oksijen miktarı; sudaki oksijen miktarından daha fazla olduğu için atmosferdeki oksijen, deniz suyu içinde yavaş yavaş çözülür ve akıntılar sayesinde denizin farklı derinliklerine dağılır.

Deniz suyu ısısı da eko-denge açısından çok önemli bir unsurdur. Deniz suyu ısını, güneş ışığından ve atmosferden alır. Atmosferle temas eden deniz yüzeyi atmosferin ısını emir. Bu ısı alışverişinin miktarı ise deniz yüzeyinin ilk milimetrelerindeki temizliğe bağlıdır. Denizlerdeki kirlenme ise yoğun olarak deniz yüzeyinde görülür.

Denizdeki biyolojik hayatın verimliliği ve sürekliliği için gerekli olan üçüncü fiziksel unsur fotosentezdir. Fotosentez için ise güneş ışığı gereklidir. Denize giren güneş ışığı ne kadar az engel ile karşılaşır, o kadar daha derine inebilir.

Su yüzeyinin petrolle kaplanması, yüzücü ve dalıcı kuşların kanatlarına petrolün yapışıp, uçuş yetenekleri ile soğuğa karşı dirençlerinin yok olmasına ve ölümlerine neden olmaktadır. Petrol kirlenmesi, suyun rekreasyon (yenileme) amacı ile kullanılmasını da engeller [30].

Deniz bitkileri ve hayvanları birbirlerinden ayrı yaşayamazlar. Petrol döküntüsünden, kuşlar, balıklar, yosun, bakteri, memeliler ve omurgasızlar gibi tüm organizma grup üyeleri etkilenirler. Sadece bir grubun bireylerine gelen zarar, tüm biyolojik

topluluğun yapısında ve işleyişinde değişikliğe sebep olabilir. Dolaylı etkilerin vereceği zararları;

- Gıda kaynakları kirlenen ve alternatif kaynakları olmayan organizmaların açlıktan ölmesi,
- Belli türlerin azalması ya da yok olmasından dolayı türler arasındaki etkileşimlerin azalması,
- Çevredeki diğer türler tarafından tüketilen yiyeceklerle beslenen organizmaların geniş çaplı çoğalması,
- Deniz yosunu gibi ana türlerin yok olması, alt katmanın değişmesi ya da yok olması veya temizleme çalışmalarının neticesinde yaşam alanlarının değişmesi,

olarak sıralayabiliriz. Sıralanan etkiler geçici olmakla birlikte yeni bir kirlilik oluşmaz ise dayanıklı organizmaların çoğalması, dengesizliğin düzelmesinden sonra tekrar sağlanacaktır. Ancak, ekolojik dengenin tekrar eski haline dönmesi uzun zaman alacaktır [2].

Bir petrol döküntüsünün ardından deniz ürünlerinin tat ve kokusunda değişiklik gözlemlenebilir. Suyu dökülen hidrokarbonların deniz hayvanlarının deri ya da solungaçlarıyla teması, tüketicilerin hoşuna gitmeyen bir tat ve koku vermesine neden olabileceği gibi petrolü oluşturan bazı bileşiklerin kanser yapıcı etkisi nedeniyle insan sağlığı da tehlikeye girebilecektir.

İstiridye ve midye gibi yumuşakçalar, suda bulunan hidrokarbonların büyük miktarını filtreleyerek yutabilmektedir. Örneğin 20 g'lık bir istiridye günde 48 litre deniz suyunu filtreleyebilir, civar çevre ile ilişkili olarak kirleticinin yoğunluğunu dokularında 70 000 kat arttırabilir [2].

Petrol, eski zamanlarda her derde deva bir ilaç gibi görülse de yapılan araştırmalar sonucunda toksik etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Fareler üzerinde yapılan

deneylerde, deney hayvanları deri yoluyla petrole maruz bırakıldığında embriyonda toksik etki yaptığı, ayrıca embriyonun kas ve iskelet sisteminde gelişme bozukluğuna neden olduğu tespit edilmiştir. Deney hayvanları deri yoluyla ve solunumla petrole maruz kaldığında deride ve akciğerde kansere yol açtığı saptanmıştır.

Yangın ve patlama sırasında oluşan dumanlar yüksek oranda yanmamış hidrokarbonlar, CO<sub>2</sub> ve CO içerirler. Ayrıca, yüksek kükürt içeriği olan hidrokarbonlar yandıklarında ortama zehirli H<sub>2</sub>S gazı verirler. [3].

#### Petrol kirliliğinin ekonomik etkileri

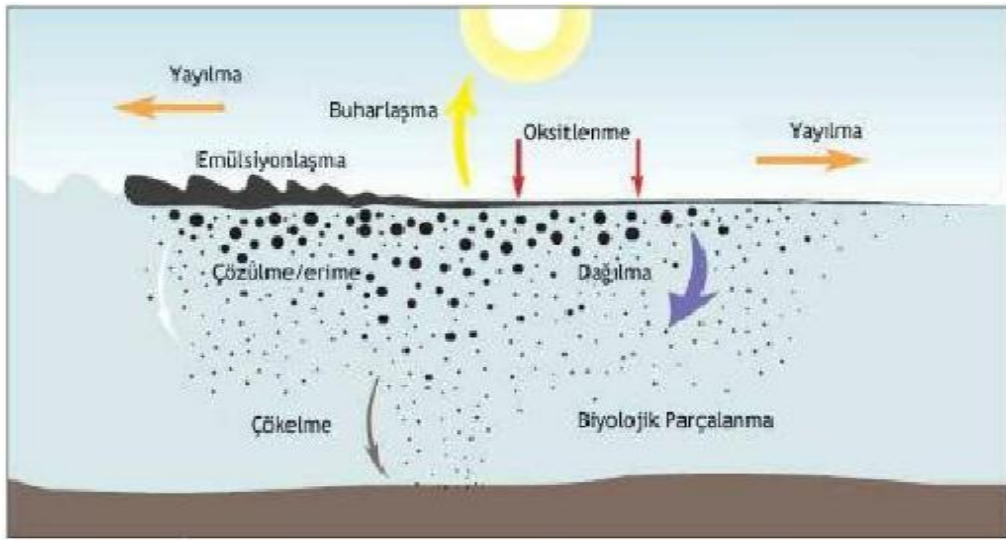
Ulusal ekonomiye büyük getiri sağlayan turizm sektöründe çok önemli etkisi olan görsel temizliğe ve ekolojik çeşitliliğe vereceği zarar petrol dökülmelerinin istenmeyen çevresel facialardandır [3]. Petrol döküntüsünün, balıkçı gemilerini ve ekipmanlarını, su ürünleri çiftliklerindeki su giriş alanlarını ve kıyıdaki endüstriyel tesisleri kirletmesi sonucunda, bu kirliliğin temizlenmesi sürecinde ekonomik faaliyetlerin durması ve buna bağlı olarak da zaman ve maddi kayıplar söz konusu olacaktır. Diğer taraftan döküntünün temizlenmesi için kullanılacak kimyasallar da bölgedeki balıklara zarar verebilmektedir. Bu nedenle, balıkların petrol döküntüsünden etkilenip etkilenmediğine bakılmaksızın döküntünün gerçekleştiği bölgedeki ürünlere karşı gerek insanlarda oluşabilecek güvensizliği önleyebilmek gerekse de balıkçılık ekipmanlarını koruyabilmek için balıkçılığı bir süre yasaklamak gerekebilir [3].

Ayrıca, deniz yüzeyindeki döküntü tabakalarının denetlenmesi, bunların denizden ve/veya karadan giderilmesi için yapılacak müdahalelerde kullanılacak uçak, tekne vb. vasıtaların yanı sıra kullanılacak diğer özel ekipmanlar ve bu ekipmanları kullanacak insan gücü petrol döküntülerinin temizlenmesinde büyük maliyet getiren diğer önemli unsurlardır [2].



## 2.6. Denize Dökülen Petrolün Meteorolojik Koşullar (Rüzgâr, Akıntı vb.) Altındaki Hareketi

Petrol deniz ortamına döküldükten sonra uğradığı fiziksel ve kimyasal değişikliklere genel olarak havalanma (weathering) denir. Petrolün bu sürecini ve buna etkileyen etmenleri bilmek, denize dökülen petrole müdahale planlarını hazırlamakta büyük rol oynamaktadır. Petrolün yoğunluğu, viskozitesi, akma noktası gibi özellikleri petrolün deniz ortamındaki davranışını etkilemektedir (Şekil 2.1) [3]. 1 tonluk ham petrol döküntüsü 10 dakika içinde deniz yüzeyinde 50 m çapında ve 10 mm kalınlığında bir yağ tabakası oluşturabilecektir. Yayılma devam ettikçe bu tabaka, kalınlığı 1 mm'nin altında 12 km<sup>2</sup>'lik bir alan kaplayabilmektedir.



Şekil 2.1. Petrol döküntüsünün suda davranışı

Genellikle 24 saat içinde ham petrol bünyesindeki uçucu ve suda çözünebilen bileşenler ayrılacak, geriye kalan yüksek viskoziteli komponentler, yayılma hızını azaltacaktır. Özellikle rüzgar yönü ve hızı, dalgalar ve akıntılar gibi meteorolojik ve hidrolojik faktörlerin birleşik etkisiyle petrol tabakası, kritik kalınlık olan 0,1 mm'ye ulaştığında, parçalanmalar meydana gelerek daha uzak ve geniş alanlarda yayılım izlenebilecektir.

### **2.6.1. Yayılma**

Petrolün, deniz yüzeyindeki yatay hareketidir. Petrol denize dökülür dökülmez yayılmaya başlar. Bu olay, deniz yüzeyinin petrolle kaplamasına ve petrolün karaya ulaşmasına neden olmaktadır. Petrolün viskozitesi, petrolün yayılma alanını ve yüzeydeki petrol tabakasının kalınlığını belirlemektedir. Birkaç saat içerisinde rüzgar hızı, dalga hareketi, su türbülansı, akıntı hızı, sıcaklık gibi etmenler petrol döküntüsünün rüzgar yönünde şeritler halinde uzamasına neden olacaktır [3]. Suyun soğuk oluşu yayılma hızını azaltmaktadır.

### **2.6.2. Buharlaşma**

Petrolün hafif bileşenleri kolayca buharlaşıp, atmosfere karışabilir. Yayılma ile yüzey alanının artması, yüksek rüzgar hızı, sıcaklık, dalgalı deniz buharlaşmayı arttıran faktörlerdir [3].

### **2.6.3. Dispersiyon oluşturma**

Petrolün su kütlesi içinde küçüküklü büyüklü damlacıklar halinde asılı kalması olayına “dispersiyon oluşturma” denir. Bu olay, petrolün hafif, denizin dalgalı ve türbülanslı olması durumunda daha hızlı gerçekleşir. Petrol döküntüsü ince ise dispersiyon oluşturma hızı yüksektir. Dispersiyon oluşturma buharlaşmayı azaltır, fakat damlacıkların suyla temas eden yüzey alanları artacağından, biyolojik ayrışma, çözünme ve çökelme süreçlerini hızlandırır [3].

### **2.6.4. Emülsiyon oluşturma**

Birçok petrol türü, deniz yüzeyindeki türbülansın yarattığı fiziksel karışma sayesinde suyu absorbe ederek, suyun petrol içinde asılı damlacıklar halinde kaldığı emülsiyonlar oluşturma eğilimindedir.

Asfalten oranı %0,5 üzerinde olan petroller hacimce %60-80 su içeren stabil emülsiyonlar oluştururlar. 3-5 kat daha fazla hacime ve çok yüksek viskoziteye sahip olan bu yarı katı emülsiyonlar diğer doğal süreçlerin etkisi azaldığından aylarca yok olmayabilir. Böyle emülsiyonlara, benzerliklerinden ötürü çikolatalı krema denilir. Emülsiyon geliştikçe siyah petrolün rengi kahverengiye veya turuncuya dönüşür [3].

#### **2.6.5. Çözünme**

Petrolün ağır bileşenleri deniz suyunda çözünmezler. Oysa benzen ve toluen gibi hafif aromatik hidrokarbon bileşenler, özellikle petrol suda iyice dispersiyon oluşturmuşsa kolaylıkla çözünür. Ancak buharlaşma, çözünmeden 10-100 kat daha hızlı bir süreç olduğu için petrolün deniz yüzeyinden giderilmesinde çözünme genellikle daha önemsiz kalmaktadır [3].

#### **2.6.6. Biyolojik ayrışma**

Denizde bulunan bazı mikroorganizmaların petrol içindeki çoğu bileşiği ayrıştırma yeteneği mevcuttur. Bu türlerin tüm mikroorganizmalara oranı normalde %1 civarında iken, petrol dökülen bölgede %10'a kadar yükselebilmektedir. Biyolojik ayrışmayı etkileyen etmenler, sudaki azot ve fosfor seviyeleri, sıcaklık ve çözünmüş oksijendir. Biyolojik ayrışma, petrol damlacıklarının sadece yüzeylerinde meydana gelmektedir. Dolayısıyla, petrolün yüzey alanı biyolojik ayrışmayı arttıran bir etkidir [3].

#### **2.6.7. Oksidasyon**

Petrol döküntüsü, olduğu ilk günden itibaren kimyasal değişim göstermeye başlayacaktır. Güneş ışığının ultraviyole dalgaları etkisiyle fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oksidasyon başlayacaktır. Bu reaksiyonlar, ortamda bulunan vanadyum gibi elementlerin de katalitik etkisiyle hızlanacak, kükürt bileşikleriyle de yavaşlayacaktır. Oksidasyon sonucunda oluşacak hidroperoksitler, fenoller,

karboksilik asitler, ketonlar, aldehitler vb. deniz suyunda kolayca çözünebilmektedir. Sonuçta yağdaki en kompleks moleküllerin parçalanmasına, yağın viskozitesinin artmasına ve agregatların (katı petrol döküntüsü) oluşumuna neden olacaktır. Bunların kimyasal bozunumu ise temizlenmedikçe yıllarca sürebilmektedir.

## **2.7. Petrol Döküntüsüne Müdahale Yöntemleri**

Petrol döküntülerine müdahale de ilk birkaç saat ve ilk çalışmalar oldukça önemlidir. Bunun için, öncelikle gemilerde ve kıyılarda teknik emniyetten sorumlu, acil müdahale ve haberleşme görevlerini yapacak birimlerin oluşturulması gerekmektedir. Zira, petrol taşımakta olan dolu bir tankerin çarpışma gibi bir tehlikeye maruz kalması durumunda, tanklarındaki maksimum seviyedeki petrolün denize dökülmeden ve sızdırmadan tankın içinde tutulabilmesi için bu konudaki teknik yöntemleri uygulamak, petrolün yayılmasını önleyen bariyerleri etkili bir şekilde ve zamanında yerleştirmek, denizde ve karada donanımlı ekiplerin zamanında müdahalesini sağlamak vb. çalışmaların etkin bir şekilde yapılması gerekmektedir.

### **2.7.1. Yüğü hafifletme**

Kaza geçiren petrol yüklü bir geminin yükünü başka bir gemi ya da mavnaya naklederek “hafifletmek”, kirliliği önleme ya da azaltmanın en iyi yöntemlerinden birisidir [2].

### **2.7.2. Bariyer ile yayılımı önleme**

Petrol döküntüsünün yayılımını durdurmak veya muhafaza etmek için bariyer kullanılmaktadır. Döküntünün özelliğine göre kullanılacak bariyerin tipi ve yayılım şekli değişmektedir. Kirliliğe müdahale operasyonlarında kullanılacak bariyerlerin seçiminde; dalga boyu ve yüksekliği, deniz derinliği, kirlilik tabakasının kalınlığı, petrolün cinsi, akıntı ve rüzgar gibi koşullar göz önüne alınmalıdır.

Bariyerler, çevresi sarılarak tutulan petrol döküntülerinin, dalgalarla üst kısmından aşmasını önleyecek şekilde geniş ve yüksek bir yapıya, alt kısmında da kaçmasını önleyecek şekilde bir eteğe sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, bariyerlerin su üzerinde iyi bir yüzebilme özelliğine, boylamasına oluşabilecek gerilmelere dayanma kabiliyetine, kolay uygulanabilir özelliğe sahip, güvenilir ve düşük maliyetli olmalıdır.

Petrol birikintilerinin bariyerlerle etkin bir şekilde çevresi sarılarak tutulabilmesi için hava ve deniz koşullarının uygun (sakin) olması gerekmektedir. Kuvvetli rüzgar, akıntı ve dalga hareketi gibi meteorolojik koşullar, bariyerin etkin kullanımını engelleyebilmektedir.

Bariyer kullanımında öncelikli amaç, petrolün hassas bölgelere yayılımını önlemek ve petrolü en kalın olduğu yerlerden çekip almaktır. Resim 2.1’de, bir petrol döküntüsünün, uzunluğu birkaç yüz metre civarında olan bir bariyer kullanılarak iki özel tekne tarafından U şeklinde çekilmesi suretiyle çevrelendiği görülmektedir [3].



Resim 2.1. Petrol döküntüsünün bariyer ile çevrenmesi

### 2.7.3. Sıyırıcı Ekipmanlar

Sıyırıcı ekipmanlar, petrolü denizden çekip ayıran ekipmanlardır. Bir tekne vasıtasıyla taşınan sıyırıcılar, bariyerler ile toplanan petrolü pompa yardımıyla depolandığı yere gönderirler. Ayrıca, petrolü vakumla emerek veya adhezyon kuvvetiyle fırçalı, çıkıntılı disk gibi dönen parçalara yapıştırarak toplayan sıyırıcılar da mevcuttur. Bunlardan, emerek toplayan sıyırıcılarda toplanan sıvının yaklaşık %90'ı sudur. Dönen diskli sıyırıcılarda ise, düşük viskoziteli petroler yüzeylere kolayca yapışmadıklarından, aşırı viskoz petroler de yapıştıkları yerden kolayca ayrıştırılamadığından toplama verimi düşmektedir.

Sıyırıcılar teknik olarak dar ağızlı oldukları ve çalışırken yavaş hareket ettikleri için, hafif veya orta petrol kilometrelerce alana yayılmakta ve sıyırıcılar ile dökülen petrolün ancak %10-15'i toplanabilmektedir [3].



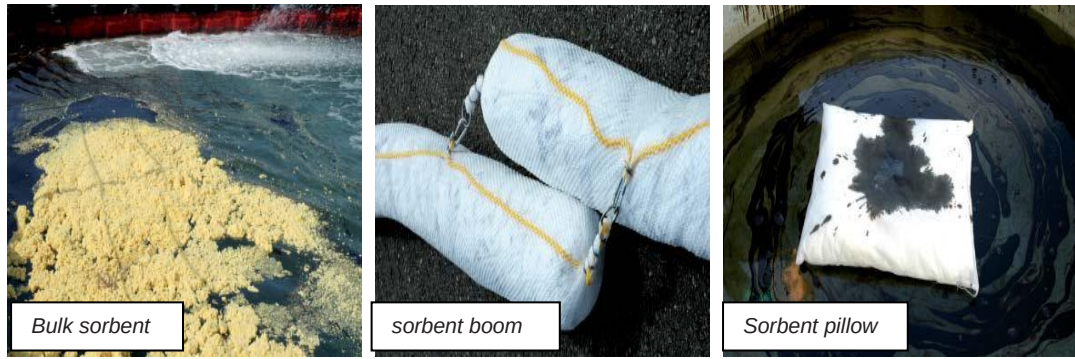
Resim 2.2. Sıyırıcılar

### 2.7.4. Emici malzemeler

Emici malzemeler (sorbentler), yüzen petrol tabakalarının küçük olması, sığ sular ya da sızıntı kaynağına ulaşamama gibi nedenlerden dolayı, geliştirilmiş aletlerle petrol toplama çalışmaları yapılamayan yerlerde kullanılan alternatif veya yardımcı kirlilik kontrol malzemeleridir (Resim 2.3, 2.4 [31]). Sorbentlerin yüksek emme etkinliğinin

olması, emme sonrası kolay toplanması ve toplanmadan sonra kolay işlenmesi gerekmektedir. Günümüzde petrol kirliliğini toplamada kullanılan üç çeşit sorbent vardır. Bunlar;

- İnorganik malzemeler (aerojel, vb.)
- Sentetik organik malzemeler (polipropilen lifleri, vb.)
- Doğal organik malzemeler (bataklık kömürü, karışık maden tozu, pamuk, çam kabuğu, vb.)



Resim 2.3. Sorbentler

Piyasada bulunan çoğu sentetik sorbent, polipropilen liflerinden yapılmış olup silindir ve bariyerlerle kullanılmaktadır. Ayrıca, poliüretan köpük gibi maddelerden yapılmış pedler denize, nehirlere, v.b. atılarak, petrolün pede yapışması sağlanır. Pedler daha sonra toplanır.



Resim 2.4. Nehirde petrol kirliliğine örnek

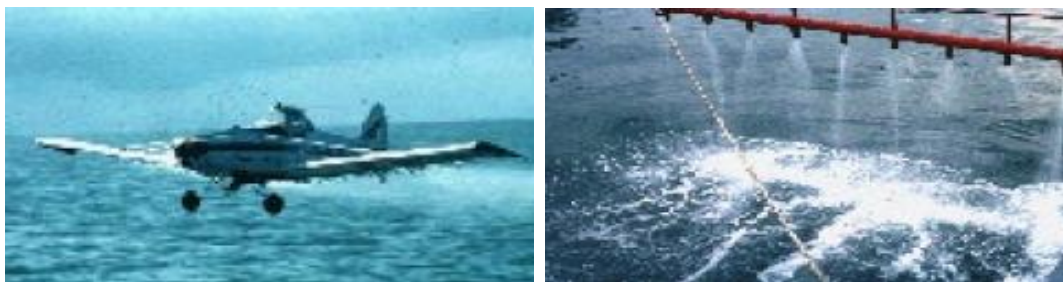


### 2.7.5. Kimyasal dispersantlar

Dispersantlar, petrolün su yüzeyinden su kolonuna geçmesini sağlayan ve petrolün biyolojik olarak parçalanma sürecini hızlandıran kimyasallardır. İçerdikleri hidrokarbon çözücü oranına veya alkol veya glikol çözücü içermelerine göre sınıflandırma yapılabilir. Bazı dispersantlar seyreltilerek bazıları da konsantre olarak kullanılabilir.

Dispersant, özellikle hafif ve orta petrol uygulamalarında kullanılmakta olup, petrol ile su arasındaki yüzey gerilimini azaltıcı etkisiyle petrolün, küçük damlacıklar halinde suya karışmasını sağlar. Bu yöntem; yüksek viskoziteli petrol ve emülsiyonlarda kullanılamamaktadır.

Resim 2.5’de de görüldüğü gibi bazı dispersantlar verimli olabilmesi için yağmur damlası büyüklüğünde olmak üzere, tekne, uçak veya helikopter vasıtasıyla püskürtülmektedir. Dispersant kullanımının denize ek bir kirletici katıyor olması nedeniyle kullanımı resmi makamların izni ile yapılabilir. Bu nedenle dispersantlar zorunlu hallerde, özel şartlar ve izinle kullanılabilir [3].



Resim 2.5. Kimyasal dispersant uygulaması

### 2.7.6. Biyolojik ayrıştırma

Petrol döküntülerinin, doğadaki mikroorganizmaların biyolojik ayrıştırma etkisiyle daha hızlı bir şekilde ortadan kaldırılabilmesi için, ayrıştırmayı hızlandırıcı iki yöntem geliştirilmiştir.



Birinci yöntem; mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu azot ve fosfor miktarının arttırılmasıdır. Bakteriler, tek hücreli algler ve mantarlar gibi mikroorganizmaların petrol ürünlerini ayrıştırma hızları; sıcaklık, organizma miktarı, besinlerin varlığı, oksijen seviyesi ile petrolün kimyasal yapısı gibi parametrelere bağlıdır. Petrolün dökülmesiyle karbon lehine değişen ortamdaki C:N:P oranını, ortama azot ve fosfor içeren gübreler ekleyerek dengelemek, mikrobiyolojik aktiviteyi hızlandırmaktadır.

İkinci yöntem; petrolün döküldüğü ortama, petrol ürünlerini tüketen daha elverişli mikroorganizmalar ve besin maddeleri eklenerek, doğal ayrışma hızının arttırılmasıdır. Ancak, ortamda mevcut olarak bulunan mikroorganizmalar ile daha sonra ilave edilen mikroorganizmaların birbiriyle girebilecekleri rekabetin de dikkate alınması gerekmektedir.

Yapılan araştırmalar neticesinde, biyolojik ayrıştırmayı hızlandırıcı yöntemlerin deniz yüzeyine uygulanması durumunda, eklenen besin maddelerinin seyreltiği ve ayrıca bu ayrışma işleminin çok uzun sürmesi nedeniyle de etkili olmadığı gözlemlenmiştir. Bu yöntemin kıyılarda başarılı olup olmadığı konusu da henüz netlik kazanmamıştır [3].

#### **2.7.7. Yerinde yakma**

Genellikle deniz yüzeyine dökülen büyük miktardaki petrolün kısa bir sürede bertaraf edilebilmesi için yerinde yakma metodu tercih edilmektedir. Bu metodun başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için dökülen petrol kalınlığının en az 2-3 mm civarında ve pek yayılmamış olması gerekmektedir. Şayet, dökülen petrol kalınlığı bu miktardan daha az ise yanmaz bariyerler kullanılarak kalınlık arttırılabilir. Ancak bu işlem oldukça zor ve zaman kaybettiricidir. Diğer taraftan bu metodun uygulanması sırasında daha verimli bir yanma için sakın bir deniz ve hava şartı gerekmektedir. Zira, denizdeki dalgalar yangının veriminin düşmesine hatta sönmesine neden olabilmektedir. Yanmanın devam ettiği süreçte, petrolün buharlaşması ile birlikte su yüzeyindeki petrol tabakası incelmekte, deniz ve havanın

soğutma etkisiyle de yanma kendiliğinden sona ermektedir. Yanmanın erken sönmesi durumunda, deniz yüzeyinde büyük miktarda petrol yanmadan kalmaktadır.

Ağır petrollerin yerinde yakma metodu ile temizleme çalışmaları neticesinde denizden veya kıyı şeridinden giderilmesi oldukça zor olan karamela benzer kalıntılar oluşmaktadır. Bu kalıntıların, deniz dibine çökerek bentik<sup>1</sup> yaşamın üzerini örtmesi ve onları zehirlemesi gibi olumsuz etkileri de göz önüne alınması gereken önemli bir husustur.

Ayrıca bu metodun kullanımında; petrol döküntüsünün bir yerleşim bölgesine veya hasarlı gemiye olan uzaklığı, yanma neticesinde oluşacak zehirli dumanın büyüklüğü ve yerleşim bölgelerine olan mesafesi, petrolün yapısı, yanmanın verimli olup olmayacağı vb. durumlar dikkat edilmesi gereken dezavantajlardır [3].

## **2.8. Denizlerde Meydana Gelen Kaza Sonucunda Petrol Kirliliğini Temizleme Maliyeti**

Bir tanker kazası sonucunda oluşan petrol kirliliğinin yaratmış olduğu çevresel etkinin büyüklüğüne, temizlik faaliyetlerinin zorluğuna ve maliyetinin yüksekliğine en büyük örnek 29 Aralık 1999 günü İstanbul’da meydana gelen tanker kazasıdır.

Marmara Denizi Florya açıklarında Rusya Bayraklı 4 000 ton kalorifer yakıtı yüklü Volgoneft-248 adlı tanker şiddetli lodos nedeniyle batmıştır. İkiye bölünen tankerin batık kısmında bulunan yakıt sızmaya ve deniz suyuna karışmaya başlamış ve 2000 yılının yaz ayları süresince de devam etmiştir. İlk aşamada denize dökülen yaklaşık 1 300 ton yakıt, 5 km’lik bir kıyı şeridini kirletmiştir. Kıyı şeridinde yer alan binalar, yollar, balıkçı barınakları, sahiller ve kıyı tesisleri denize dökülen yakıttan etkilenmiştir. Ayrıca, birçok canlı türü ve deniz bitkisinin bu kirlenme sonucunda yaşamını yitirmesi deniz ekolojisi açısından telafisi imkansız sonuçlar doğurmuş,

---

<sup>1</sup> bentik: tatlı ya da tuzlu sularda kıyıdan itibaren güneş ışığının girebildiği derinliklere kadar olan zeminlerde yaşayan alg toplulukları.

evre rgtleri bölgenin eski haline gelmesi için en az kırk yılın geçmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Kirlenme görülen yerlerde yüzey tarayıcıları ile temizlik yapılmış, tankerin etrafı bariyerlerle çevrilmiş, ilave olarak kıyıda petrolün tekrar denize karışmaması için kıyı boyunca 1 km uzunluğunda bariyer yerleştirilmiştir. Temizleme faaliyetleri yalnızca deniz yüzeyi ve kıyı şeridi ile sınırlı kalmamış, bu süreçte deniz dibi temizleme faaliyetleri de sürdürülmüştür. Kaza sonrası yapılan incelemeler neticesinde, yaklaşık 160 000 m<sup>2</sup>'lik alanda deniz dibine çökmüş 700 ton dolayında fuel-oil varlığı tespit edilmiştir. Aylar süren kıyı temizliğine rağmen şiddetli lodos ve dalgalar nedeniyle dipteki petrol, kıyı şeridini yeniden kirlletmiştir. Dolayısıyla, temizlik faaliyetleri yaklaşık iki yıldan fazla sürmüştür. Söz konusu temizleme faaliyetleri için yaklaşık olarak 10 milyon ABD doları harcama yapılmış, bu giderler geminin sigortalı olması nedeniyle sigorta şirketince karşılanmıştır. Kirlletici nitelikte yük taşıyan ve sigortası olmayan bir geminin yaratacağı kirlilik durumunda ise bu gider resmi kuruluşlar tarafından karşılanmak zorundadır [22].

Mevcut istatistikler, genel olarak tanker kazalarında denize dökülen petrol miktarının kaza başına ortalama 8 175 ton olduğunu, tankerin batma durumunda ise ortalama 6 790 ton petrolün denize yayıldığını göstermektedir.

Avrupa istatistiklerine göre bir ton petrolün temizlenmesinin maliyeti 2005 yılı verileriyle 10 807 ABD doları olduğu belirtilmektedir.

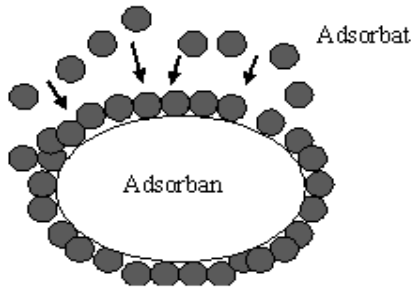
Ağır petrol, hafif petrolden daha yüksek maliyetlerle temizlenebilmekte, genellikle denize yayılan petrolün %10-20'si geri kazanılabilmektedir. Kaybedilen petrolün her varilinin 130-150 ABD doları arasında bir değeri olduğu da dikkate alındığında, bir kaza halinde milyonlarca dolarlık maliyet ortaya çıkmaktadır.

### 3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir yüzey üzerinde bir maddenin birikmesi ve konsantrasyonunun artması olarak tanımlanır. Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında denge oluşuncaya kadar devam eder.

Genel olarak, katı maddelerin yüzeyleri mikroskopik olarak incelendiğinde, düzensiz bir yapıya sahip oldukları ve bu düzensizliğin yüzeyde çeşitli kuvvet alanlarını oluşturduğu tespit edilmiştir. Katı içindeki iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenirken, yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetler, gaz ya da sıvı ortamındaki düzensiz olan partikülleri katı yüzeyine doğru çekerek tutunmalarını dolayısıyla daha düzenli hale gelmelerini sağlar [32].

Adsorpsiyonda, adsorplayan katıya adsorban, adsorban üzerinde biriken maddeye de adsorbat denilmektedir.



Şekil 3.1. Adsorplanan ve adsorplayan katı

İyi bir adsorban; yüksek adsorplama kapasitesine, yüksek seçiciliğe, miktarına bağlı olarak adsorpsiyon hızını kontrol edebilir özelliğe, iyi bir kararlılığa ve dayanıma sahip olmalıdır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip

olsun yada olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama özelliğine sahiptir. Adsorbanlar genellikle granüler tabletler veya küresel formlarda bulunmaktadır [33].

### **3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri**

Adsorblayan madde yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

#### **3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa ve adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmadan sadece yüzey üzerinde hareketli durumda ise bu tür adsorpsiyona Fiziksel Adsorpsiyon denir. Bununla birlikte adsorban yüzeyinde biriken adsorbat gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilmekte, bu da katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesini mümkün kılmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur [32].

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ( $<10$  kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalmaktadır.

#### **3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bir bağ ile tutunması halidir. Bu kimyasal bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan daha kuvvetli olup kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklılık göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda yalnızca bir tabaka oluşabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon da bir veya daha fazla tabaka oluşabilmektedir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyon olayına dönüşmektedir [32].

### 3.1.3. Değişim adsorpsiyonu

Adsorbat maddenin iyonları, adsorban yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucunda birikmesi ile değişim adsorpsiyonu oluşmaktadır. Aynı konsantrasyonda, iki iyonik adsorbatın zıt elektrik yüküne sahip olması ve yük değerleri, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktör olmaktadır. Ortamdaki bir ve üç değerlikli iyonlardan, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilmektedir.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur [34].

## 3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Adsorpsiyon olayının, adsorban ile adsorbat molekülleri arasında meydana gelmesi ve yüzeyi ilgilendirmesi nedeniyle, adsorban ve adsorbat moleküllerinin yapıları, adsorbanın miktarı, partikül boyutları ve gözenek yapısı gibi özellikler adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır [35].

### 3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğu için, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanmaktadır.

Adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe, adsorbanın adsorbat ile temasının fazla olmasını sağlayacaktır. Dolayısıyla yüzey alanı genişledikçe adsorblanan madde miktarı da artacaktır [36].

### 3.2.2. Adsorbanın gözenek büyüklüğü

Adsorpsiyon, adsorbatın, adsorban üzerinde tutulması olayı olduğu göz önüne alındığında, adsorbanın gözenek büyüklüğü arttıkça, adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şansı artacak, dolayısıyla, adsorpsiyon da artacaktır [32].

### 3.2.3. Adsorbanın parçacık boyutu

Adsorban numunenin büyüklüğü, adsorblama hızını etkilemektedir. Adsorblama işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacak dolayısı ile adsorblama hızı ve miktarı da artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbanın adsorblama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbanın adsorblama hızından daha büyüktür [36].

### 3.2.4. Adsorbatın çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyonda o kadar düşük olmaktadır. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacak, dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktır [32].

### 3.2.5. Adsorbatın molekül büyüklüğü

Adsorbe edilecek maddenin (adsorbatın) boyutu küçüldükçe adsorpsiyon işlemi daha kolaylaşacağı için, büyük parçacık halindeki adsorbatların küçük parçacıklar haline dönüştürülmesi adsorblamayı daha elverişli hale getirecektir.

Adsorblama işlemi saf bir madde için yapılmayacaksa, farklı maddeleri içeren farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin karışımından oluşan herhangi bir sıvı saflaştırılacaksa, sıvının içerisindeki parçacıkların boyutu adsorblamayı etkilemektedir. Büyük boyutlu tanecikler, adsorbanın gözeneklerini tıkayabilir ve

küçük boyutlu taneciklerin bu gözeneklere girişini engelleyebilir. Fakat küçük boyutlu parçacıklar, diğer parçacıklara göre daha hızlı hareket edeceklerinden, büyük boyutlu parçacıkların giremeyeceği gözeneklere girebilmektedirler [36].

### **3.2.6. Adsorbatın iyon yükü**

Yüklü olan moleküllerin adsorpsiyon oranı, nötral moleküllere göre daha küçüktür. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini itecek, bu da adsorbatın, adsorbanın üzerine bağlanmasını zorlaştıracaktır. Birden fazla adsorbat maddenin aynı çözeltiliden adsorpsiyonu söz konusu olduğunda, bu durumda iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalmaktadır [32].

### **3.2.7. Adsorbatın diğer özellikleri**

Adsorbatın, suda çözünebilen (hidrofilik), ya da suda daha az çözünen (hidrofobik) bir madde olması da adsorpsiyonu etkilemektedir. Hidrofilik adsorbat madde, hidrofobik adsorbat maddeye göre daha az adsorbe olmaktadır [32].

### **3.2.8. Ortam sıcaklığı**

Adsorpsiyon reaksiyonları genelde egzotermiktir. Bu nedenle adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artmaktadır. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır [32].

### **3.2.9. Çözeltinin pH değeri**

Adsorblama olayının meydana geldiği çözeltinin pH değeri adsorblama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Çözeltinin pH değerinin nötr olduğu durumda adsorpsiyon hızı artmaktadır. Bunun nedeni, hidrojen ( $H^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda hidrojen ve hidroksil



iyonları fazla ise, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına girecek, bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanmasına neden olacaktır [32, 36].

### **3.2.10. Çözelti karışımları**

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan farklı adsorbat maddeler, saf olarak bulundukları çözeltideki durumlarına göre daha az adsorbe olurlar. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [32].

### **3.2.11. Karıştırma hızı**

Adsorblama hızı, adsorblama işleminin gerçekleştiği ortamın (çözeltinin) karıştırma hızına ve çözelti içerisinde hareket eden veya yayılan moleküllerin adsorbanın gözeneklerine ulaşma hızına bağlı olarak değişmektedir. Adsorblama sırasında çözeltinin karıştırılmaması halinde, çözelti içerisindeki adsorban ve adsorbat moleküllerin sabit durması çökmeye/çökelmeye yol açmakta ve adsorblama hızını ve miktarını azaltabilmektedir. Yüksek hızda ve devamlı olarak karıştırılan çözeltinin içerisindeki moleküllerin, adsorbanın yüzeyine temas etme oranları ve gözeneklerine girme olasılıkları artmaktadır [36].

### **3.2.12. Temas süresi**

Adsorblama hızına ve miktarına etki eden etkenlerden bir diğeri de temas süresidir. Adsorblama ile temas süresi arasındaki ilişki incelendiğinde; başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı nedeniyle adsorblama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe (emilim ilerledikçe) adsorban yüzeyinin ve adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranı düşmektedir. Gözeneksiz olan adsorbanlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorblama hızı kısa

bir süre içerisinde düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da gözenek sayısı fazla olan adsorbanlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır [36].

### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti, belirli bir miktardaki adsorbanla temas ettirildiğinde, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar adsorpsiyon işlemi devam eder. Çözeltiler için konsantrasyon kütle birimi olarak verilirken, gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarını değiştiren etkenlerden biri de sıcaklık olduğu için, ölçümler genellikle sabit sıcaklıkta yapılır. Sabit sıcaklıkta, adsorbanın birim ağırlığında adsorpladığı madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı grafiğe geçirildiğinde, adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilmektedir.

Konu üzerinde çalışma yapan birçok araştırmacı, Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulmuş genel bir formülden yararlanarak farklı izoterm denklemlerini ortaya koymuşlardır. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon işlemi için bu eşitliklerden biri veya birkaçı daha uygun olmaktadır. En genel kullanım gören izoterm Freundlich ve Langmuir denklemleridir [32, 37, 38].

#### 3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir İzoterm Denklemi; yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında türetilmiştir. Langmuir'in teorisine göre; adsorpsiyon homojen bir yüzeyde ve tek tabaka şeklinde oluşmaktadır. Yani, yüzeyde adsorbe edilmiş tek tabaka üzerine ikinci bir adsorpsiyon söz konusu değildir. Maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan adsorbat moleküllerinin hiç birinin hareket etmediği ve doymun bir tabaka oluşturduğu anda gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon hızı, adsorbat

konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [32, 38].

Yukarıda yer alan açıklamalara göre modelin matematiksel eşitlikleri Eş. 3.1, Eş. 3.2 ve Eş. 3.3’de verilmiştir

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (3.1)$$

$$\text{---} \quad (3.2)$$

$$\text{---} \quad (3.3)$$

Bu eşitliklerde;

$q_e$  : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban)

$C_e$  : Çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$K_L$  : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

$a_L$  : Langmuir sabiti (L/mg)

$Q_{\max}$  : Adsorbanın maksimum adsorblama kapasitesi (mg/g)

$C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi  $a_L/K_L$  sabitinin değerini verirken kesim noktası da  $1/K_L$  sabitinin değerini verecektir. Bu izoterm, tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu net olarak açıklamamaktadır [39].

### 3.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich'in teorisine göre; bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojen olup, farklı türdeki adsorblama alanlarından oluşmaktadır. Deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyonlar için kullanılabilir. Freundlich, çözeltide adsorpsiyonu açıklamak için Eş. 3.4'ü türetmiştir [40].

(3.4)

Burada;

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$  : Birim adsorban üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

$K_F$  : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu

Eş. 3.4'de,  $K_F$  ve  $n$  sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorblanan madde miktarına bağlıdır. İzoterme göre  $n$  değerinin 1'den büyük olması gerekmektedir. Eğer,  $n > 1$  ise adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Eşitliğin logaritması alınıp doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

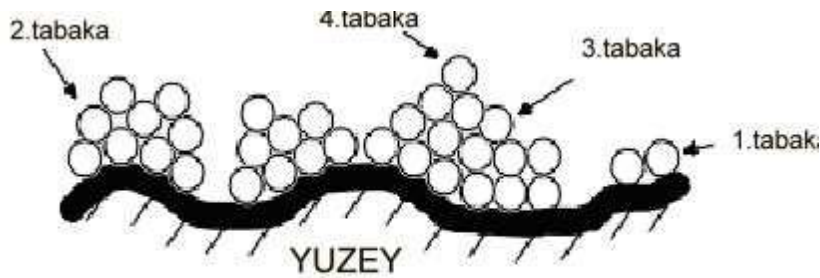
–

(3.5)

$\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası,  $\log K_F$ 'yi ve eğimi de  $-\frac{1}{n}$ 'i vermektedir.

### 3.3.3. BET İzotermi

1938 yılında BET (Brunauer, Emmett ve Teller) tarafından geliştirilen bu Teoriye göre; adsorban yüzeyinde, adsorbat moleküllerinin birden fazla tabaka oluşturduğu ve çok tabakalı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilmektedir. Ayrıca, Langmuir izoterminde olduğu gibi yüzeyin uniform olduğu varsayılmaktadır. BET İzotermi, Langmuir İzoterminin her bir tabakaya uygulanmış halidir. Bu İzotermde, bir sonraki tabakanın adsorblamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolması gerekmemektedir [36]. BET İzotermine ait şematik bir gösterim Şekil 3.2’de yer almaktadır [41].



Şekil 3.2. BET İzoterminin şematik gösterimi.

BET adsorpsiyon izoterminin matematiksel ifadesi Eş. 3.6’da verilmektedir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C}{C+1} \frac{P/P_0}{1 - P/P_0} \quad (3.6)$$

Bu denklemi doğrusal hale getirirsek;

$$\frac{V}{V_m} \frac{C+1}{C} = \frac{P/P_0}{1 - P/P_0} \quad (3.7)$$

denklemi elde edilir. Burada;

$C_e$  = Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg/dm}^3$ )

$q_e$  = Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )

$K$  = Enerji ile ilgili sabit ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ )

$b$  = Birim adsorbant üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı

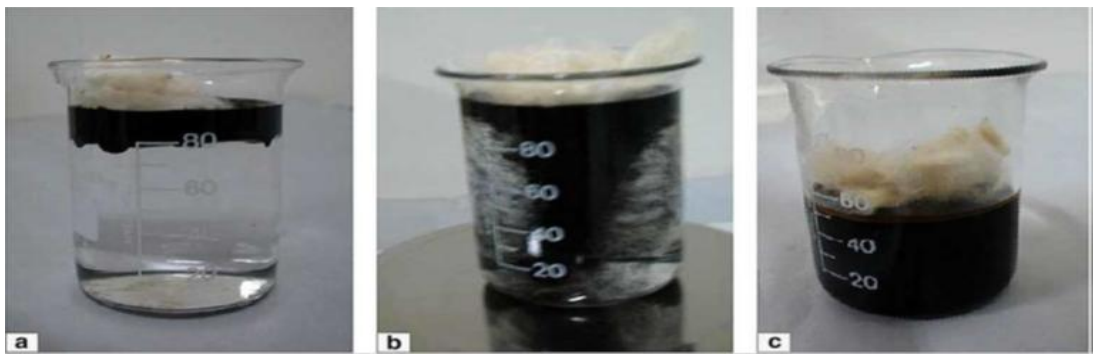
$C_s$  = Çözeltinin doyum konsantrasyonu ( $\text{mg/dm}^3$ )

$C_e/C_s$  'ye karşılık  $C_e/(C_s - C_e)$   $q_e$  grafiği çizilirse, grafiğin eğimi  $(K-1)/K.b$  ve kesim noktası da  $1/K.b$  olur. Buradan  $K$  ve  $b$  sabitleri bulunabilir.

#### 4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Denize dökülen petrolün toplanmasında önemli bir yeri olan emici malzemelerin petrolü adsorplama özelliklerinin araştırılması, geliştirilmesi ile ilgili olarak, yerli ve yabancı araştırmacılar tarafından günümüze kadar çeşitli çalışmalar yapılmış olup bunlardan bazılarına aşağıda yer verilmiştir:

T.R Annunciado ve arkadaşları, yaprak küspesi, karışık testere talaşı, sisal (kenevir), hindistan cevizi lifi, sünger-kabak ve ham ipek lifinin ham petrolü emme kapasitelerini araştırmışlardır. Çalışmada yoğunluğu  $0,90 \text{ g/cm}^3$  ( $25,8^\circ \text{ API}$ ) ve viskozitesi  $20^\circ \text{C}$ 'de 34 cP olan Brezilya petrolü seçilmiştir. Ham ipek lifleri hariç, diğer malzemeler öğütülmüş ve elek boyutlarına getirilmiştir. Emilim deneyleri için; ham petrol, içerisinde 80 ml su ( $\text{pH} = 7,0$ ) bulunan 100 ml'lik beherlere dökülmüş ve üzerine sorbent numune olarak seçilen ham ipek lifi, iri yapısı nedeniyle 0,1 g, diğer numuneler ise 0,5 g olarak hafifce ve eşit olarak yerleştirilmiştir. Tüm testler  $20 \pm 1^\circ \text{C}$ 'de ve 5, 20, 40, 60 dakika ve 24 saat sürelerde yürütülmüş, her bir süre sonunda kağıt filtreden 5 dakika süresince süzme işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi sabit hızla (500 rpm) gerçekleştirilmiştir.

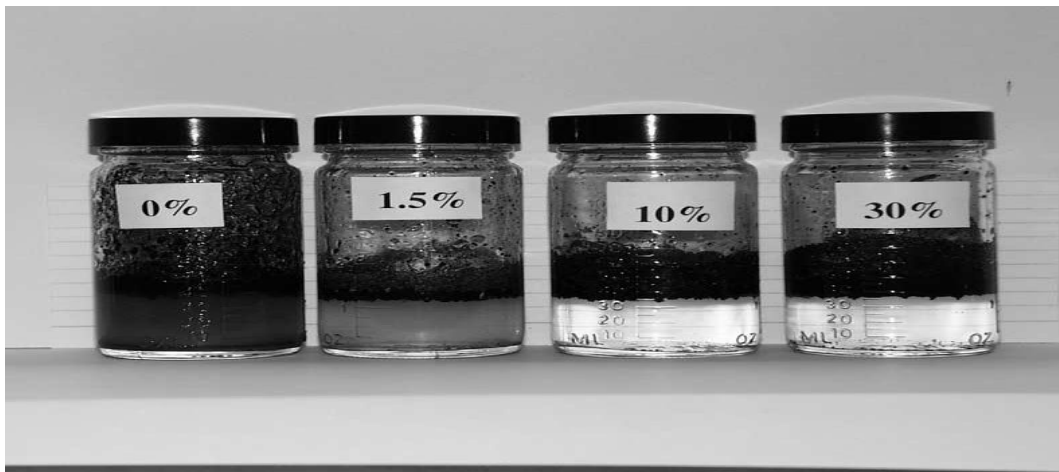


Resim 4.1. Ham ipek lifi petrol emilim testi (oda sıcaklığında), farklı emilim sistemleri (a) statik sistemi, (b) dinamik sistem (500 rpm manyetik karıştırıcı) ve (c) kuru sistem

Deniz şartlarını simüle edebilmek için aynı testler ASTM D1141- 90 standardına uygun okyanus suyu kullanılarak tekrarlanmıştır. Liflerin petrol emme kapasiteleri

eğilimi; ham ipek lifi > kenevir ve testere talaşı> hindistan cevizi lifi > sünger-kabak> yaprak küspesi olarak tespit edilmiştir. Çalışmalar sonucunda, ham ipek lifinin, yüksek hidrofobik derecesi ve düşük su çekimi özelliğinden dolayı hızlı ve çok yüksek kapasitede petrol emme özelliği gösterdiği (yaklaşık 85 g petrol/g - 24 saatte) diğer taraftan, kenevir, sünger-kabak ve testere talaşının, su – yağ döküntüsü ortamında yetersiz olduğu rapor edilmiştir [42].

John G. Reynolds ve arkadaşlarının, nominal olarak sentezlenen %1,5, 10 ve 30'luk  $\text{CF}_3$ -aerogellerin petrol emilim kabiliyeti üzerinde yapmış oldukları deneysel çalışmada, 26,2° API graviteli ve 14,4° API graviteli rafine karışımı petrol kullanılmıştır. Kütlece %3 NaCl içeren su, petrol ve sentezlenen aerogeller ile gerçekleştirilen deneylere ilişkin Resim.4.2'de; %30 ve %10'luk numunelere ait şişelerin dip tarafında, berrak ve renksiz suyun, üst tarafında ise tüm petrolü emen aerogellerin yer aldığı, %1,5'luk numuneye ait şişede ise yine tüm petrolün emildiği, ancak suda biraz renklenme ve katı malzemenin kaldığı görülmektedir. Ayrıca araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar neticesinde %0'luk numune hariç kuru olan aerogellerin petrolün tamamını emdiği, yüksek gözenekli, düşük yoğunluklu, hidrofobik ve ağırlıklarının 237 katı petrol emebilen aerogellerin sentezlendiği rapor edilmiştir [43].



Resim 4.2. % 0, 1,5, 10 ve 30'luk  $\text{CF}_3$ -aerogelleri ile Prudhoe Bay ham petrolü ve kütlece % 3 NaCl içeren su karışımları

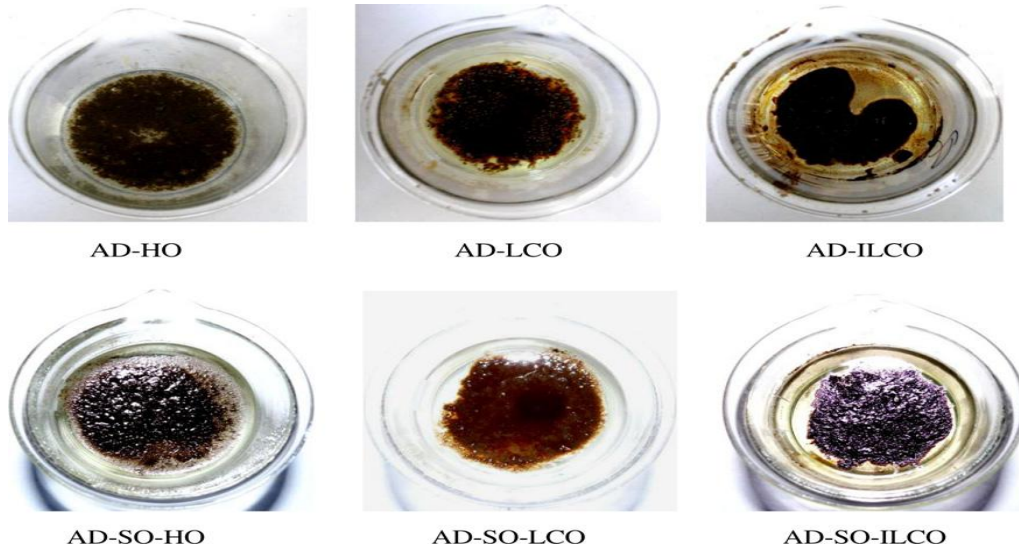


Onuma Carmody ve arkadaşları tarafından sorbent malzemelerin yüzey karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda, sorbent malzeme olarak organik kil, ham pamuk elyafı ve ince kum, hidrokarbon olarak ise dizel (viskozitesi 38 °C’te 1,2–4,6 cSt ve spesifik gravite 0,84), hidrolik yağ (viskozitesi 40 °C’te 68 cSt ve spesifik gravite 0,88) ve motor yağı (viskozitesi 40 °C’te 120 cSt ve spesifik gravite 0,89) kullanılmıştır. Deneyde, BET izotermi ile sorbentlerin spesifik yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımı, daha sonra temas açıları belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucunda; bu üç emici malzemenin mikro gözeneklerde adsorpsiyon süreci için düşük yüzey alanına ve sınırlı gözenek hacmine sahip oldukları, elyaf malzemede ana adsorpsiyon mekanizmasının elyaf yüzeyinde değil elyaflar arasındaki kılcal borularda gerçekleştiği kanaatine varıldığı rapor edilmiştir. Araştırma neticesinde, organik kilin nispeten hidrofobik, pamuk elyafının ise tamamen hidrofobik olduğu, ayrıca, pamuk elyafının, hidrofobik olması, iyi hidrokarbon afinitesi, temas anında hızlı emme ve elyaflar arasındaki kılcal borucuklarla hızlı emme ve tutma gibi birçok önemli özelliğe sahip ve uygun sorbent malzeme olduğu sonucuna varıldığı belirtilmiştir [44].

S. Suni ve arkadaşlarının sentetik ve sentetik olmayan beş farklı pamuk otu lifinin petrol emme kapasiteleri üzerinde yapmış oldukları araştırmada; 0,75 kg/dm<sup>3</sup> yoğunluklu petrol, 0,84 kg/dm<sup>3</sup> yoğunluklu dizel, 0,89 kg/dm<sup>3</sup> yoğunluklu mineral yağ, 0,86 kg/dm<sup>3</sup> yoğunluklu sentetik yağ ve 0,89-0,99 kg/dm<sup>3</sup> yoğunluklu ağır fuel oil kullanılmıştır. Deneyde kullanılan sorbentlerin su yüzeyinden yağ emme kapasiteleri, bir beher içerisindeki 100 ml’lik su yüzeyinde yüzen ve miktarı bilinen petrol üzerine, tartılmış sorbentin ilave edilmesi ile ölçülmüştür. Çalışmada, adsorpsiyona bir saat süreyle devam edilmiş, bu süre sonunda sorbentler beherden çıkarılarak tartılmış, sorbentlerin yağ ile birlikte suyu absorbe edip etmediğini incelemek üzere beher içerisinde kalan sıvı, bir ölçüm silindiri içine dökülerek belirlenmiştir. Bu araştırma neticesinde; emme kapasitesi testlerine dayanılarak, her türlü pamuk otu lifinin veya paspaslarının, her türlü sentetik malzemeye göre daha fazla ve daha hızlı yağı absorbe ettiği, tüm sorbentlerin maksimum kapasitelerinde, iki saniyeden kısa süre içerisinde petrolü ve dizeli emdiği, polyesterli pamuk otu

sorbentinin, hem mineral hem de sentetik yağı, sentetik sorbentten yaklaşık üç katı hızla emdiği ve hiçbir sorbentin, hiçbir testte gözlemlenebilir miktarda suyu absorbe etmediği saptanmıştır. Ayrıca, araştırmacılar, sentetik sorbent ile doğal sorbentin, ağır fuel oili absorbe etme yeteneğini kıyasladıklarında kayda değer bir fark olmadığını gözlemlediklerini, 1,5 g yağ/g sorbent (pamuk otu), 1,3 g yağ/g sorbent (ısıtmalı pamuk otu) ve 1,5 g yağ/g sorbent (sentetik) olarak belirlediklerini, yağı absorbe kabiliyetinin her iki pamuk otu sorbenti için %89, sentetik sorbent için ise %94 olarak tespit ettiklerini rapor etmişlerdir [45].

O. Karakasi ve arkadaşları, deneysel çalışmalarında adsorban olarak yüksek kalsiyum içerikli uçucu külü kullanmışlar ve uçucu külün suda yüzebilme özelliğinin iyileştirilmesi için sodyum oleat ile modifiye etmişlerdir. Deneylerinde numune olarak; kalorifer yakıtı-heating oil, hafif çevrimli petrol-light cycle oil, İran hafif ham petrolünü seçmişlerdir.



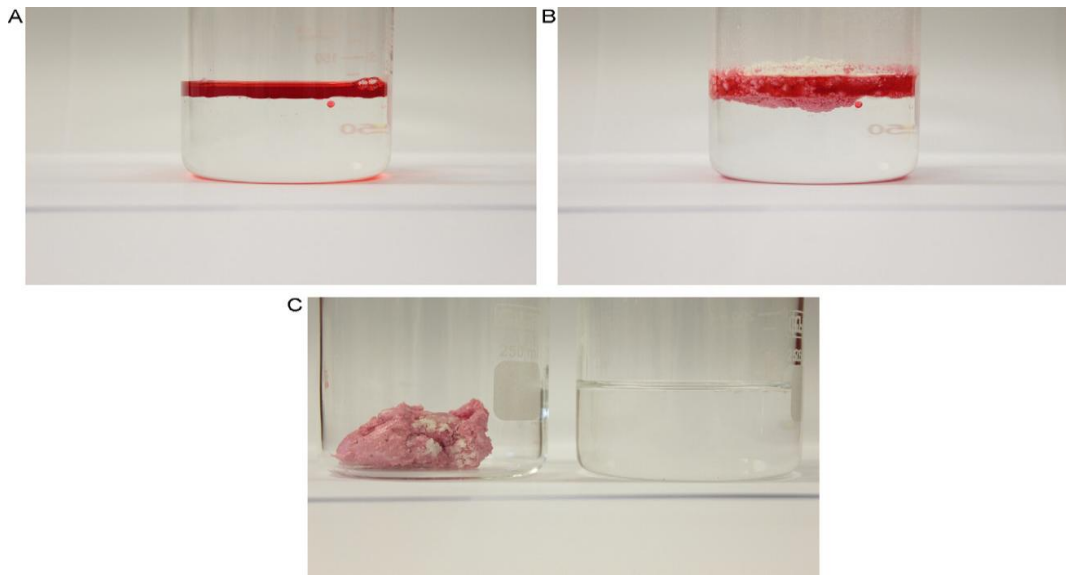
Resim 4.3. Farklı tip petrollerde (HO, LCO, ILCO) sodyum oleat (SO) ile modifiye edilmiş ve edilmemiş uçucu külün (AD) petrol emme davranışı

Modifiye edilmemiş ve sodyum oleat ile modifiye edilmiş malzemelerin petrol sızıntısındaki emme davranışını değerlendirebilmek için, 250 ml'lik beher içerisinde ASTM D1141-90 standardına göre hazırlanmış 150 ml yapay okyanus suyu ve

üzerine 2 ml petrol eklenerek petrol emilimi simule edilmiştir. Petrol emme kapasitesi ASTM F726-06 standardına göre belirlenmiştir. O. Karakasi ve arkadaşları, uçucu külün iyi bir petrol emilim davranışı sergilediğini ancak, uçucu külün su yüzeyinde kalabilme yeteneğinin kazandırılması için modifiye edilmesi gerektiğini, bu modifikasyon işleminin ise emme kapasitesine etkisi olmadığını saptamışlardır. Emme testleri neticesinde, kolay temizlenebilir petrol-uçucu kül yarı katı fazı olduğu, ASTM F726-06 standardına göre yürütülen çalışmalarda modifiye uçucu külün 15 dakika sonraki yağ emme kapasitesinin, kalorifer yakıtı için 1,2 - hafif çevrimli petrol için 0,8 - İran hafif ham petrolü için 1,5 g petrol/g uçucu kül olduğu, 24 saat sonra ise sırasıyla 0,9, 0,7, 0,8 g petrol/g uçucu kül olduğu, tespit edilmiştir (Resim 4.3). Çalışma sonucunda, uçucu külün petrol emme kapasitesinin 15 dakika bekleme süresinde, 24 saat bekleme süresinden daha fazla olduğu, bunun sebebinin 24 saat sonrasında adsorbanın üzerinde tutunamayan fazla petrolün akmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir [46].

Arbatan ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka deneysel çalışmada, doğası gereği hidrofilik özelliğe ve gözenekli yapıya sahip 0,5 g/ml yoğunluğundaki PCC (çöktürülmüş kalsiyum karbonat tozu)'nin petrol emme kapasitesi araştırılmıştır. Araştırmacılar tarafından, hidrofilik özellikteki PCC'ye hidrofobik özellik kazandırılabilmesi için stearik asit ile muamele edildiği raporlanmıştır. Testlerde petrol örnekleri olarak Avustralya menşei ham petrol ile mazot ve saf su kullanılmıştır. Bu çalışma sırasında yapılan tüm deneylerde kullanılan yakıt ile ağırlıkça eşit tutulan çeşitli oranlardaki süper hidrofobik PCC numuneleri, beher içerisinde karışım hacmi 100 ml olarak sabit tutulan petrol-su karışımlarına ilave edilmiştir. Temas açıları ölçümlerinde; yağ asidiyle muamele edilmiş PCC'ye ait su temas açısı 152° olarak, doğal kalsit kristaline ait su temas açısı 92° olarak tespit edilmiştir. Bunun aksine, mazot ve ham petrol numunelerinin, stearik asitle muamele edilmiş kalsit yüzeyi üzerinde meydana getirdikleri temas açıları ise, sırasıyla 42° ve 25° olarak ölçülmüştür. Mazot ve ham petrolün, stearik asitle muamele edilmiş kalsiyum karbonat kütlesi tarafından çok hızlı bir şekilde emildiği, dolayısıyla bunların görünür temas açılarının tespit edilmesinin mümkün olmadığı belirtilmiştir.

Çalışmada, PCC kullanılarak mazotun sudan ayrılmasını net olarak göstermek amacıyla kırmızı boyar madde ile renklendirilmiş 10 g mazot, içerisinde 90 g su bulunan bir behere konulmuştur (Resim 4.4). Daha sonra behere 10 g PCC ilave edilmiştir. Deney sonucunda da tozun, mazotu seçerek emdiği ve geriye berrak bir su kaldığının gözlemlendiği raporlanmıştır.



Resim 4.4. PCC kullanılarak mazotun sudan ayrılması (A) PCC ilave edilmeden önce, (B) PCC ilave edildikten hemen sonra, (C) Ayırmadan sonra yakıt-su karışımı

Araştırmacılar, PCC'nin, deniz çevresinde doğal olarak ve piyasada bol miktarda bulunması, çevre dostu bir malzeme olması ve günümüze kadar araştırılan diğer hidrofobik malzemelerin hazırlanma yöntemleriyle kıyaslandığında da çok kolay hazırlanabilir olması nedeniyle, petrol adsorpsiyonu için uygun bir adsorban malzeme olduğunu kabul etmişlerdir. Diğer taraftan, yağ asidiyle muamele edilmiş PCC'nin, başka hiçbir katkı maddesine gerek olmadan, nispeten küçük ölçekli kirlenmelerin giderilmesinde kullanılabileceği, ayrıca konuyla ilgili diğer yardımcı teknolojilerle birlikte uygulandığında da daha önemli ve büyük döküntü kazalarında kullanılabilecek makul maliyetli bir adsorban malzeme olduğu sonucuna varmışlardır [47].

Teas Ch. ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada, genleştirilmiş üç tür perlit, polipropilen ve selülozik malzemelerin petrol emme kapasiteleri araştırılarak mukayeseleri yapılmıştır. Araştırmacıların yapmış oldukları deneylerde, 800 ml'lik beherlere 500 ml yapay deniz suyu, üzerlerine 10, 20, 30, 40, 50 g petrol örnekleri (Light cycle oil (LCO), hafif gazyağı (LGO) ve İran ham petrolü) ve bunların üzerine de 1 g emici malzeme (adsorban) ilave edilerek 98 devir/dakika hızla 10 dakika çalkalama yapılmıştır. Yaklaşık bir dakika süzölmeye bırakılan yağ adsorban malzemeler tartılmıştır. Testler sonucunda; yağ (su ve petrol) ortamda en iyi performansı polipropilen ve selülozik elyafın gösterdiği, sulu ve LCO ortamında hidrofobik perlitin, polipropilen ve selülozik elyafa benzer bir performans sergilediği, kuru ortamda (sadece petrol) en iyi emicilik özelliğini polipropilenin sağladığı, tüm genleştirilmiş perlitlerin emicilik verimlerinin ise kullanılan tüm petrol örnekleri için selülozik malzemenin verimine yakın olduğu tespit edilmiştir. Teas Ch. ve arkadaşları bu çalışma sonucunda; doğal sorbent mineral malzemelerin genel olarak, çevre dostu olmaları ve yerel olarak bol miktarda bulunmaları nedeniyle, gerek dökülen petrolün temizlenmesi işlemlerinde, gerekse atık sulardaki organik moleküllerin temizlenmesinde, ticari sentetik emici maddelerin bir kısmının yerine doğal sorbent mineral malzemelerin kullanılabileceğini rapor etmişlerdir [48].

Zhang ve arkadaşları OMA (Oil–mineral-aggregates) oluşumunun petrol döküntülerinin temizlenmesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalarda doğal minerallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile petrol-mineral-agrega oluşumu incelenmiştir. Çalışmalarda lazer partikül ölçer cihazıyla minerallerin boyut dağılımı, BET cihazıyla yüzey alanları ve temas açısı ölçümleri ile de hidrofobik özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde, minerallerin hidrofobik özelliğinin, parçacık boyutları ile spesifik yüzey alanlarının önemli olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda üç farklı ham petrol (MESA, ANS (Alaska North Slope) ve Heidrunve) ve kaolin, diatomit, uçucu kül ve grafit doğal mineralleri kullanılmıştır. NaCl kullanılarak tuzluluk oranı 30 ppt olan yapay deniz suyu hazırlanmıştır. 120 ml tuzlu su içeren şişelere 40 mg mineral ve petrol ilave edilerek, belli bir süre çalkalandıktan sonra ayırma hunisine alınmış olup petrol-

mineral-agrega ayrıştırması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada en iyi sonuç modifiye edilmiş hidrofobik özellikte, partikül boyutu küçük ve yüzey alanı en büyük olan kaolin ile petrol-mineral-agrega oluşumunda elde edilmiştir [49].

Ceylan ve Okay, son derece hızlı tepki verebilme özelliğine sahip yenilikçi sağlam bir organojelin hazırlanması üzerinde deneysel çalışmalar yapmışlardır. Söz konusu jeller, benzen içerisinde çapraz bağlayıcı ajan olarak  $S_2Cl_2$  (kükürt monoklorür) kullanılmak suretiyle, donmuş bütül kauçuk solüsyonlarından elde edilmiştir. Çalışmada çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ve jel hazırlama sıcaklığının PIB (bütül kauçuğu) jellerin özelliklerine etkileri incelenmiştir.  $S_2Cl_2$ 'ün  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'e kadar çok düşük reaksiyon sıcaklıklarında ve yaklaşık  $0,9\text{ mol } S_2Cl_2/\text{mol}$  dahili PIB vinil grubu gibi düşük bağlayıcı oranlarında bile çok etkili bir çapraz bağlayıcı olduğu ve neredeyse %100 deformasyonda bile çatlak oluşmadan sıkıştırılmalarının mümkün olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sıkıştırılan jelin, uygun çözücülerle temas ettirildiğinde derhal şişerek eski halini aldığı gözlemlenmiştir. Ceylan ve Okay deneysel çalışmaları neticesinde,  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve altında hazırlanan tüm jellerin, sırasıyla tolüen ve metanolde tamamen tersinir şişme-boşalma döngüleri gösterdiğini; yani, kısa sürede yeniden şişerek, eski şekil ve kütlelerine dönebildiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, deney sonuçlarına göre, jel oluşum solüsyonunun, jel hazırlama sıcaklığına hangi hızda soğutulduğunun da, jel özelliklerinin tespitinde önemli bir parametre olduğu ve sağlam ve hızlı tepki verebilen jellerin,  $1\text{ ve } 7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  arasındaki soğuma hızlarında elde edildiği belirtilmiştir [50].

Bu çalışma ile ilk defa, literatürde özgül absorpsiyon kapasiteleri bulunmayan; atık granül straforun, atık çay lifinin ve yerleşik köpük paketleme sistemlerinde kullanılan polistiren köpük atığının, ASTM F726-06 (Adsorbanların Sorbent Performansı Standart Test Metodu)'nda yer alan kısa ve uzun süreli test metotları esas alınarak özgül absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Malzeme ve Cihazlar

Çalışmalar, ASTM F726-06 (2006) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Petrol numuneleri, BOTAŞ Boru Hatları ile Petrol Taşıma A.Ş.'den temin edilmiş olup, Çizelge 5.1'de özellikleri verilen Adıyaman ve Kerkük menşei ürünler kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Adıyaman ve Kerkük ham petrollerinin özellikleri.

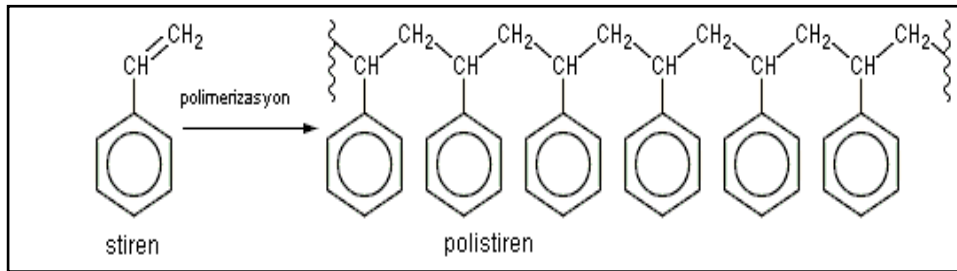
| Özellik                            | Adıyaman Petrolü | Kerkük Petrolü |
|------------------------------------|------------------|----------------|
| API gravite                        | 26,70            | 34             |
| Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,894            | 0,845          |
| Viskozite (20 °C, cSt)             | 8,70             | 7,50           |
| Asfalten (%)                       | 5,50-34,70       | 4,50-29,20     |
| H <sub>2</sub> S Oranı (%)         | 1,24-1,90        | 2,10           |

Adsorban malzemeler olarak; strafor plakaların kesimi sırasında oluşan ve geri kazanılamayan atık durumundaki granül strafor, Doğu Karadeniz Bölgemizdeki çay fabrikalarının atığı olan atık çay lifi ve yerleşik köpük paketleme sistemlerinde kullanılan polistiren köpük atığı kullanılmıştır (Resim 5.1).



Resim 5.1. Çalışmada kullanılan adsorbanlar, (a) Strafor, (b) Çay lifi, (c) Polistiren köpük

Strafor ve köpüğün hammaddesi olan polistiren, stiren monomerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 5.1) [51]. Söz konusu plastiğin yoğunluğu  $1,06 \text{ g/cm}^3$ 'dür [52].



Şekil 5.1. Polistirenin kimyasal yapısı

Çalışmalarda kullanılan adsorban malzemelerin yoğunlukları Çizelge 5.2’de yer almaktadır [53].

Çizelge 5.2. Adsorban malzemelerin yoğunluğu

| Adsorban        | Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ ) |
|-----------------|------------------------------|
| Strafor         | 0,528                        |
| Çay lifi        | 0,433                        |
| Polistren köpük | 0,302                        |

Adsorbanların yüzey alanı, sorptometre cihazı (Nova Quantochrome 2200-E) kullanılarak BET yöntemi ile belirlenmiştir.

Adsorbanların petrolü emme kapasitesini belirlemek için sıcaklığı ve karıştırma hızı ayarlanabilen su banyosundan oluşan açık reaktör kullanılmıştır.

## 5.2. Metot

Adsorbanların yüzey alanları, BET yöntemi ile gazların gözenekli katı malzemelerin yüzeyinde gösterdikleri fiziksel adsorpsiyon karakteristiklerinden faydalanılarak belirlenmiştir.



Adsorbanların petrolü emme kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler ASTM F726-06 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmaları;

- Sorptometre cihazı ile adsorbanların yüzey alanlarının,
- Adsorbanların ASTM F726-06 standardına göre su emme kapasitelerinin,
- Kısa ve uzun süreli test metotları ile, adsorbanların ASTM F726-06 standardına göre su yüzeyindeki petrolü emme kapasitelerinin,
- Adsorbanların tuzlu su emme kapasitelerinin,
- Kısa ve uzun süreli test metotları ile, adsorbanların tuzlu su yüzeyindeki petrolü emme kapasitelerinin,

belirlenmesi olarak beş ana gruba ayırabiliriz.

#### **5.2.1. Adsorbanların yüzey alanlarının belirlenmesi**

Adsorban malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde Nova Quantochrome 2200-E model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. BET yüzey alanı, farklı relatif basınçlarda (0,05-0,90 arası) ölçülmüş ve BET izotermine göre yüzey alan değerleri hesaplanmıştır. Testlerden önce adsorban malzemeler, hassas ölçüm yapılabilmesi için sıcaklığı 110 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat bekletilmiştir. Sonrasında adsorban numuneler içerisindeki gözenekleri tıkamış olan su buharı vb. safsızlıkların giderilebilmesini teminen vakum altında 50 °C'da 1 saat süreyle gaz giderme işlemi (degasing) uygulanmıştır. Adsorplanan gaz olarak N<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır (Bkz. EK-1).

#### **5.2.2. Adsorbanların su emme kapasitelerinin belirlenmesi**

ASTM F726-06 test standardına göre yürütülen çalışmada; 200 ml su numuneleri üzerine 0,4 g adsorban malzeme ilave edilerek hazırlanan beherler, sıcaklığı 23±4 °C'a, karıştırma hızı 150 devir/dakika'ya ayarlanmış su banyosu içerisine

yerleştirilmiştir. Numuneler 15 dakika su banyosunda tutulduktan sonra örgü sepette 30 s süzölmüş ve tartımları 0,1 mg'a duyarlı terazi ile yapılarak hesaplamalara geçilmiştir. Her bir test üç kez tekrarlanmış ve üç testin aritmetik ortalaması alınmıştır (Bkz. EK-2).

### **5.2.3. Adsorbanların petrol emme kapasitelerinin belirlenmesi**

Aynı test metoduna göre; 200 ml su üzerine 3 g petrol numunesi ve üzerlerine de sırasıyla 0,4-0,6-0,8 ve 1 g adsorban malzemelerin ilave edilmesiyle hazırlanan beherler, sıcaklığı  $23\pm4$  °C'a, karıştırma hızı 150 devir/dakika'ya ayarlanmış olan su banyosu içerisine yerleştirilmiştir.

Numuneler, su banyosunda kısa süreli (short) test metodu için 15 dakika tutulduktan sonra örgü sepette 2 dakika  $\pm$  3 s süzölerek 0,1 mg'a duyarlı terazide tartımları alınmıştır (Bkz. EK-2). Her bir test üç kez tekrarlanmış ve üç testin aritmetik ortalaması sonuç olarak kaydedilmiştir. %15'den fazla sapma gösteren test sonuçları iptal edilmiş ve testler tekrarlanmıştır. Kısa süreli (short) test metodu sonucunda en yüksek emilimin gerçekleştiği adsorban miktarı ile uzun süreli (long) test metoduna geçilmiştir.

### **5.2.4. Adsorbanların tuzlu su emme kapasitelerinin belirlenmesi**

Ölkemiz denizlerinin ortalama tuzluluk oranlarını temsil etmek üzere kütlece %0,3 oranında NaCl içeren tuzlu su numunesi hazırlanmıştır. Beherler içerisine hazırlanan tuzlu su numunesinden 200 ml konulmuş ve üzerine kısa süreli (short) test metodu sonucunda en yüksek emilimi sağlayan adsorban malzeme miktarı ilave edilmiştir. ASTM F726-06 standardı çerçevesinde yürütölen çalışma sonucunda 15 dakika su banyosunda tutulan numuneler örgü sepette 30 s süzöldükten sonra 0,1 mg'a duyarlı terazide tartılmıştır. Hesaplamalar, standartta verilen yöntemlere göre yapılmıştır. Her bir test üç kez tekrarlanmış ve üç testin aritmetik ortalaması alınmıştır (Bkz. EK-2).

#### **5.2.5. Adsorbanların tuzlu suda petrol emme kapasitelerinin belirlenmesi**

Kütlece %0,3 oranında NaCl içeren 200 ml tuzlu su numunesi üzerine 3 g petrol numunesi ve üzerlerine en yüksek emilimin gerçekleştiği adsorban malzeme miktarı ilave edilerek hazırlanan beherler, sıcaklığı  $23\pm4$  °C'a, karıştırma hızı 150 devir/dakika'ya ayarlanmış su banyosu içerisine yerleştirilmiştir.

Numuneler, 15 dakika kısa süreli (short) test, 24 saat uzun süreli (long) test için su banyosunda tutulduktan sonra örgü sepette 2 dakika  $\pm$  3 s süzölmüş ve tartımları alınmıştır. Test üç kez tekrarlanmış ve üç testin aritmetik ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır. %15'den fazla sapma gösteren test sonuçları iptal edilmiş ve testler tekrarlanmıştır.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Adsorbanların Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Adsorban malzemelerin BET metoduyla elde edilen yüzey alanı değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Adsorban malzemelerin yüzey alanı değerleri

| Adsorban         | Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) |
|------------------|---------------------------------|
| Strafor          | 461,31                          |
| Çay lifi         | 472,75                          |
| Polistiren köpük | 576,87                          |

Çizelge 6.1 incelendiğinde en yüksek yüzey alanına sahip adsorbanın polistiren köpük olduğu görülmektedir. Adsorban malzemelerin yüzey alanı arttıkça gözenek çapının düşmesi, yoğunluğu arttıkça yüzey alanının düşük olması beklenmektedir. Adsorpsiyon olayı, adsorbanın yüzeyinde gerçekleştiği için adsorpsiyon büyüklüğü yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artıracaktır [32, 36]. Bu nedenle polistiren köpük ile yapılan testlerin daha iyi sonuç vereceği beklenmektedir.

Diğer taraftan adsorpsiyon işleminde yüksek oranda mezo (orta) ve mikro (küçük) gözenekler tercih edildiği ve mezo gözeneklerin organik bileşiklerin adsorpsiyonunda önemli gözenek grubu olduğu bilinmektedir [54]. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanının büyük olması, daha küçük gözenek yapısına sahip olduğunu ve adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir.

### 6.2. Adsorbanların Su Emme Kapasiteleri

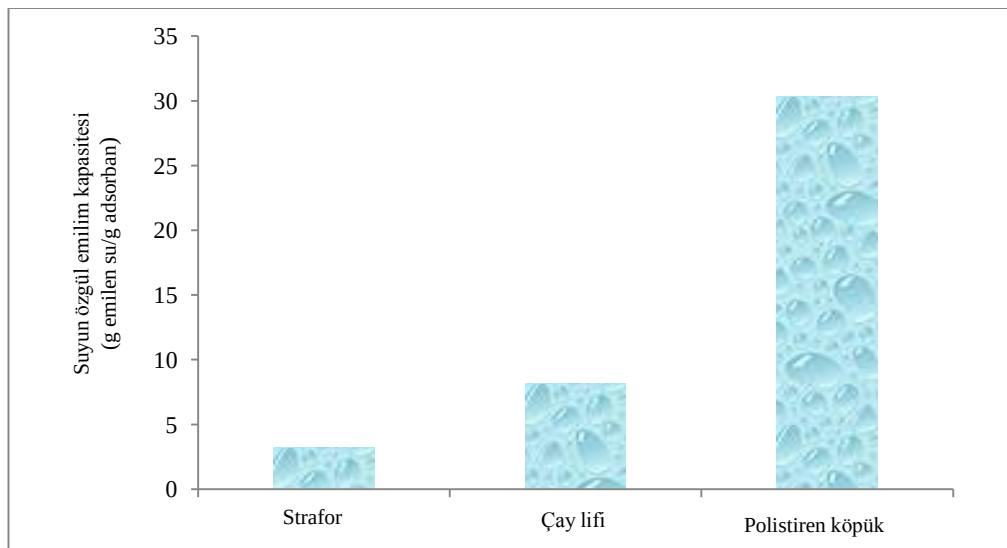
Hesaplamalar, testlerden elde edilen veriler kullanılarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2’de verilmiştir. Sonuçlar grafiğe geçirildiğinde (Şekil 6.1) üç tür

adsorban malzemenin özgül su emme kapasitelerinde büyük farklılıklar olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6.2. Adsorban malzemelerin özgül su emme kapasiteleri

| Adsorban Malzeme<br>( $S_0 = 0,4$ g) | Test Sonucu (Ort.)<br>( $S_{WT}$ ), (g) | Özgül Su Emme Kapasitesi<br>$S_{WA} = (S_{WT} - S_0)/S_0$ , (g su/g adsorban) |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Strafor                              | 1,68                                    | 3,19                                                                          |
| Çay lifi                             | 3,67                                    | 8,18                                                                          |
| Polistiren köpük                     | 12,52                                   | 30,30                                                                         |

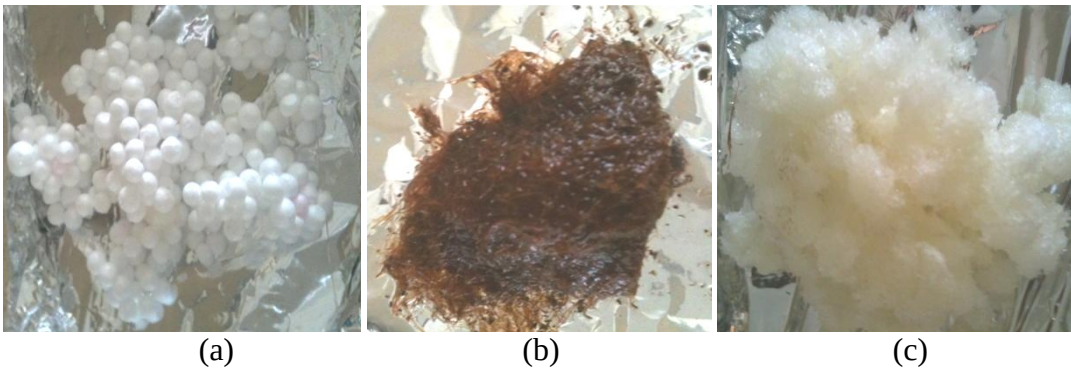
Test sonuçlarından da görüleceği üzere; aynı miktar adsorbanların su emme kapasiteleri karşılaştırıldığında straforun en düşük, polistiren köpüğün ise en yüksek su emme kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum adsorbanların hidrofilik yapıda olduklarını ve petrol ile birlikte suyu da yüksek oranda adsorplayacağını göstermektedir. Adsorban malzemelerin araştırıldığı çalışmalarda genellikle hidrofobik malzemeler tercih edilmiş veya hidrofilik malzemelere hidrofobik özellik kazandırılmaya çalışılmış olmakla birlikte, nispeten hidrofilik özelliğe sahip selülozik elyaf ve organik kil gibi bazı organik malzemelerle de çalışmalar yapılmıştır [44, 48].



Şekil 6.1. Adsorban malzemelerin su emme kapasiteleri

Polistiren kökenli strafor ve köpüğün su emme kapasiteleri arasındaki büyük farkın straforun sıkıştırılmış bir yapıda bulunması ve yüzey alanının düşük olmasından, köpüğün ise sıkıştırılmamış, geniş yüzey alanlı ve boşluklu yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca deneyler sonucunda; çay lifi ile polistiren köpüğün su emme kapasitelerinin yüksek olduğu (Çizelge 6.2), diğer taraftan çay lifinin suya rengini verdiği tespit edilmiştir.



Resim 6.1. Su emilim testleri sonucunda süzülen adsorban örnekleri; (a) strafor, (b) çay lifi, (c) polistiren köpük

### 6.3. Adsorbanların Petrol Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi

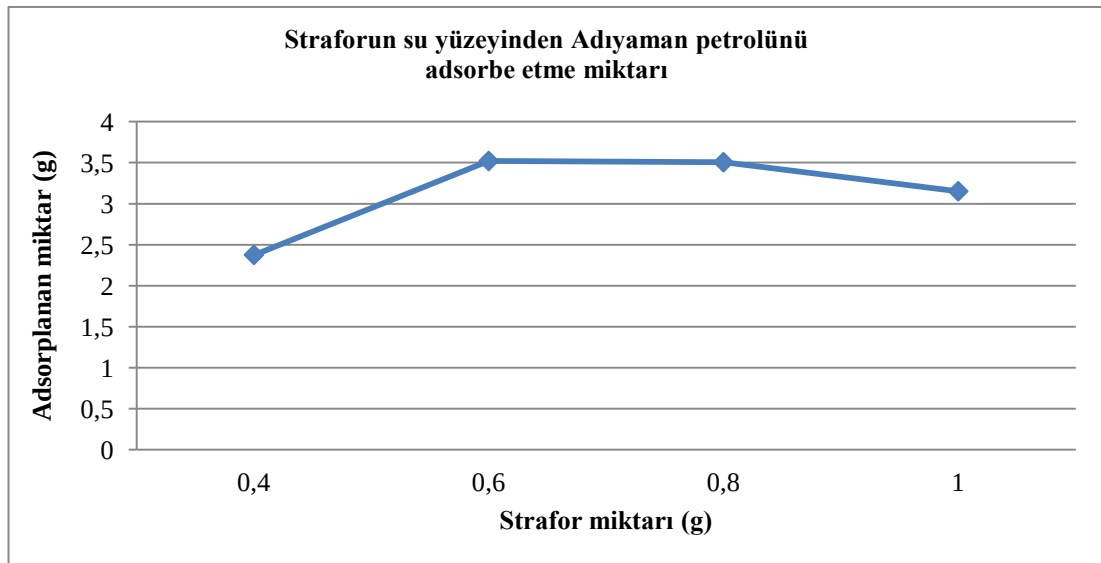
Standartta belirtildiği üzere; minimum 0,4 g, maksimum 1 g arasında alınması gereken adsorban miktarları, 0,4-0,6-0,8 ve 1 g olarak seçilmiş ve deneyler Adıyaman ve Kerkük petrolü için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Bu miktarlara bağlı olarak; Adıyaman petrolü ile gerçekleştirilen kısa süreli (short) test metodu neticesinde elde edilen veriler kullanılarak Standartta belirtilen hesaplama yöntemlerine göre adsorban malzemelerin özgül emme kapasiteleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.3’de verilmiştir.

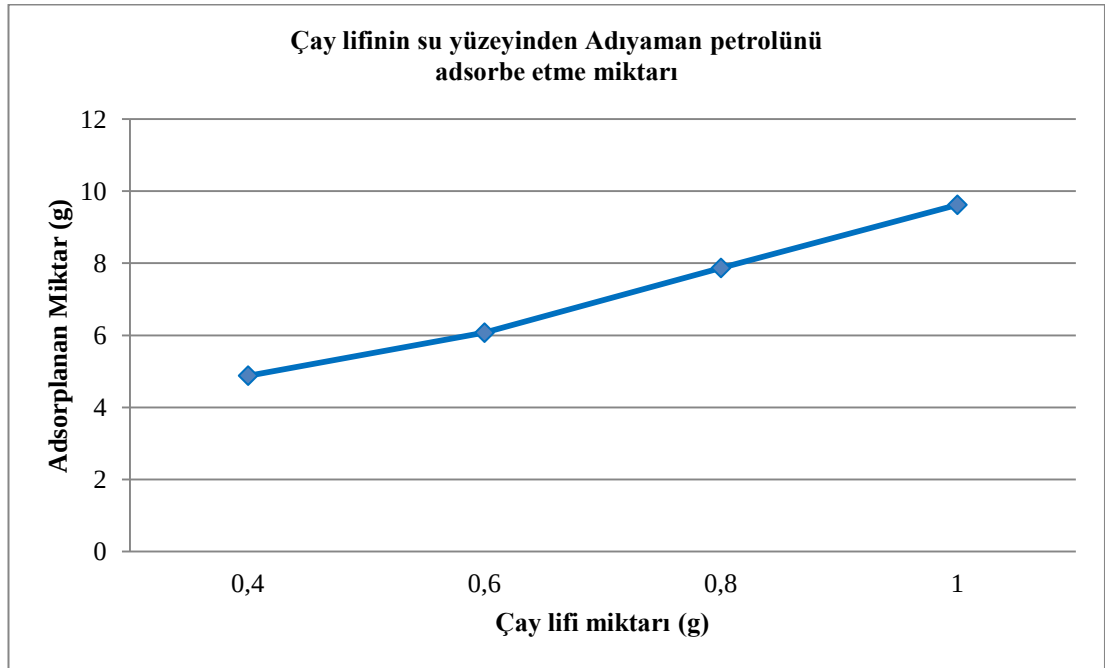
Çizelge 6.3. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünü adsorban malzemelerin özgül emme kapasiteleri

| Absorban Malzeme | Miktar<br>(S <sub>0</sub> ) (g) | Test Sonucu (Ort.)<br>(S <sub>ST</sub> ), (g) | Özgül Emme Kapasitesi<br>$S_m = (S_{ST} - S_0) / S_0$ ,<br>(g petrol/g adsorban) |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Strafor          | 0,4                             | 2,78                                          | 5,94                                                                             |
|                  | 0,6                             | 4,12                                          | 5,87                                                                             |
|                  | 0,8                             | 4,31                                          | 4,38                                                                             |
|                  | 1                               | 4,15                                          | 3,15                                                                             |
| Çay lifi         | 0,4                             | 5,28                                          | 12,20                                                                            |
|                  | 0,6                             | 6,67                                          | 10,12                                                                            |
|                  | 0,8                             | 8,67                                          | 9,84                                                                             |
|                  | 1                               | 10,62                                         | 9,62                                                                             |
| Polistiren köpük | 0,4                             | 13,61                                         | 33,01                                                                            |
|                  | 0,6                             | 17,16                                         | 27,59                                                                            |
|                  | 0,8                             | 21,64                                         | 26,05                                                                            |
|                  | 1                               | 25,92                                         | 24,92                                                                            |

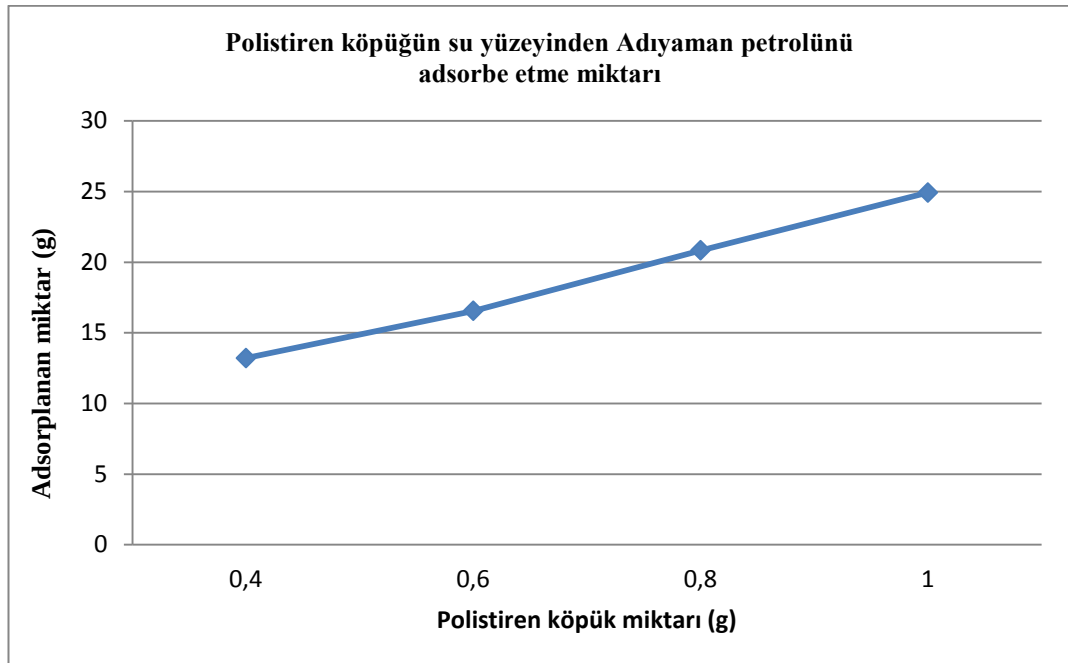
Çizelge 6.3’de yer alan verilere göre, strafor, çay lifi ve polistiren köpüğün adsorplama miktarlarının grafikleri sırasıyla Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de verilmektedir.



Şekil 6.2. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünün strafor miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı



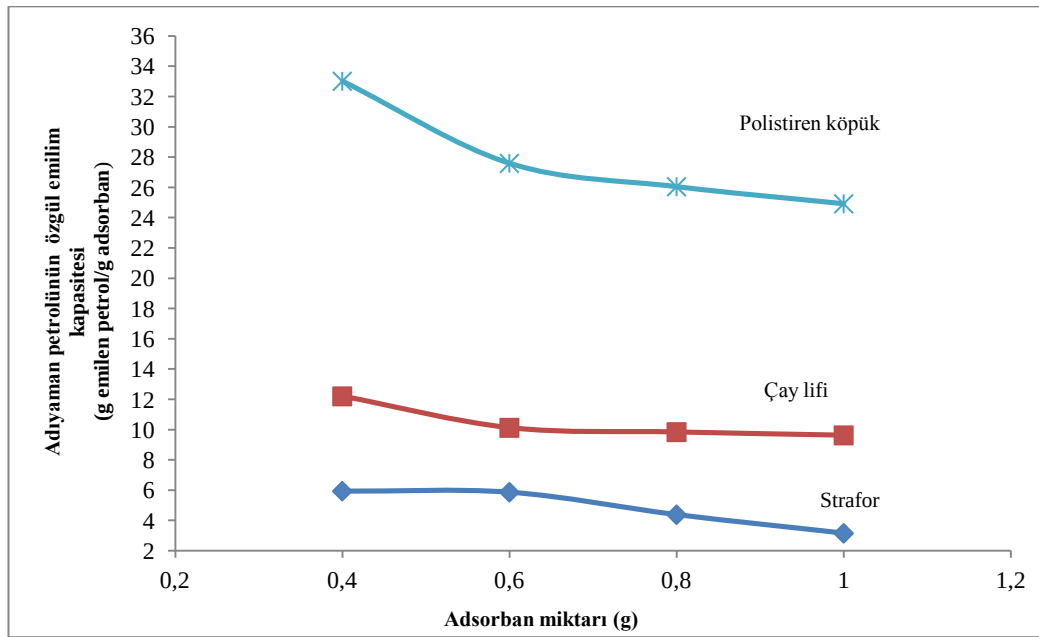
Şekil 6.3. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünün çay lifi miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı



Şekil 6.4. Kısa süreli (short) test; Adıyaman petrolünün polistiren köpük miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı

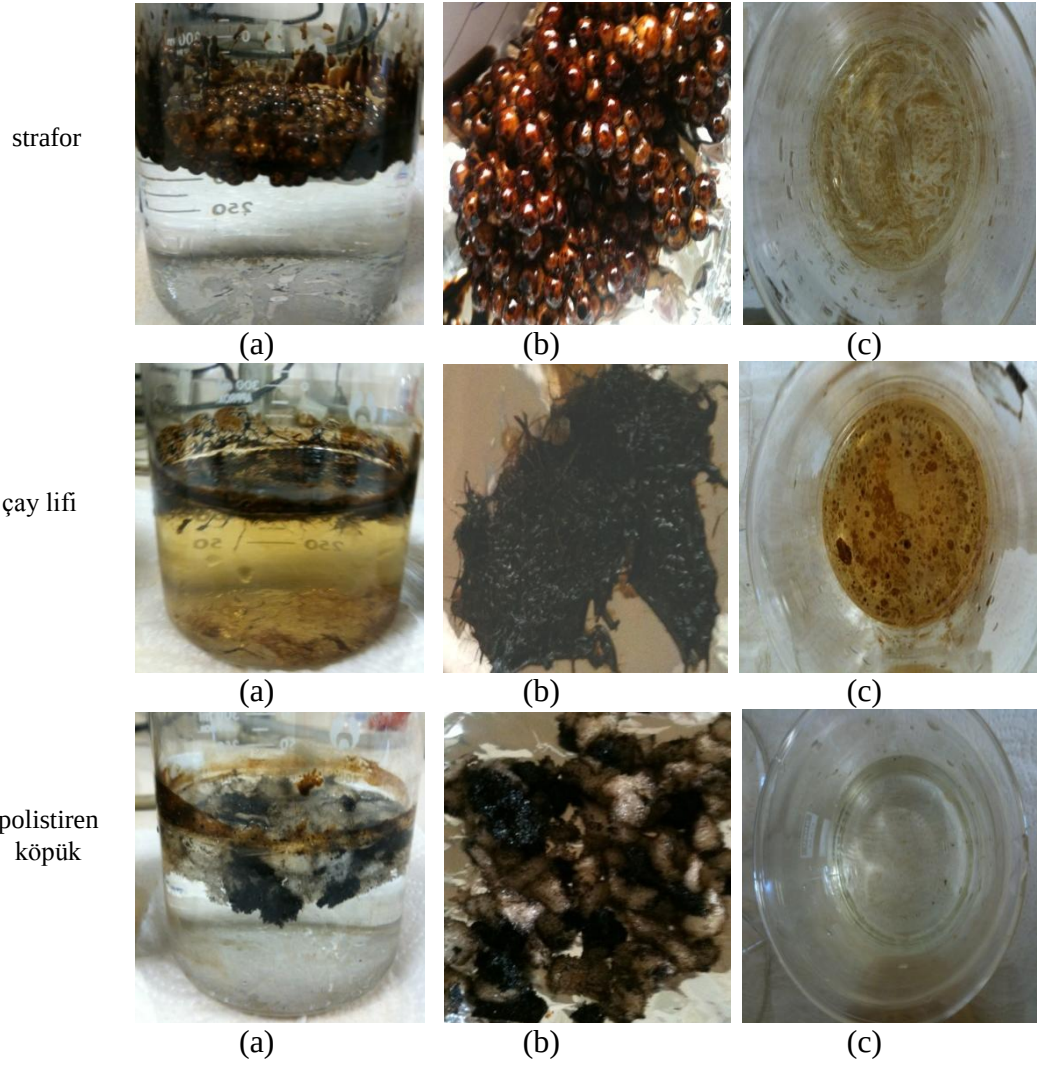


Adsorban miktarına bağlı olarak özgül emme kapasitelerini veren Şekil 6.5 incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça emme kapasitesinin azaldığı ve ASTM F726-06 metoduna göre alınabilecek en küçük adsorban miktarında en yüksek emilimin elde edildiği görülmektedir. Diğer taraftan, adsorban olarak kullanılan granül straforun, çay lifinin ve polistiren köpüğün atık malzeme olmaları, hem bu atık malzemelerin değerlendirilmesinde, hem de çok yüksek maliyetlere sebep olan petrol kirliliklerinin giderilmesinde temizleme sorbentleri olarak kullanılabilmelerine imkan sağlayacaktır.



Şekil 6.5. Kısa süreli (short) test; adsorban miktarına bağlı Adıyaman petrolünün emilim değişimi

Adsorbanların petrol emme eğilimleri, testler sırasında da gözle görülür şekilde tespit edilebilmiştir (Resim 6.2). Özellikle de süzme sularına dikkat edildiğinde polistiren köpükten, oldukça temiz bir süzme suyu elde edilmiştir (Resim 6.3). Çay lifi süzme suyunun diğerlerinden renk olarak koyu elde edilmesinin nedeni çayın suya renk verme özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Resim 6.2. Adıyaman petrolü kısa süreli (short) test görüntüleri; (a) test sonrası, (b) sznt, (c) süzme suyu



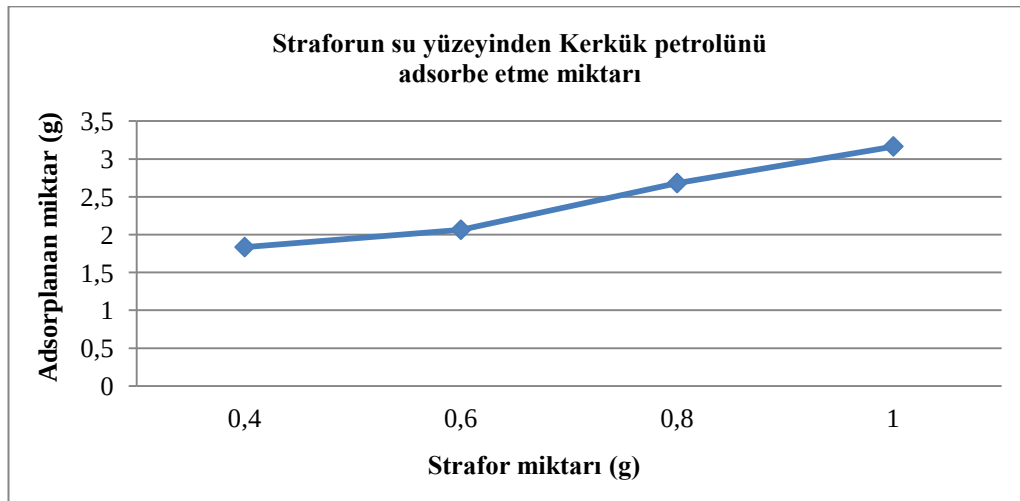
Resim 6.3. Kısa süreli (short) test sonucu; Adıyaman petrolünün süzme suları

Testler, Kerkük petrolü kullanılarak da tekrarlanmış ve sonucunda elde edilen veriler Çizelge 6.4’de gösterilmiştir.

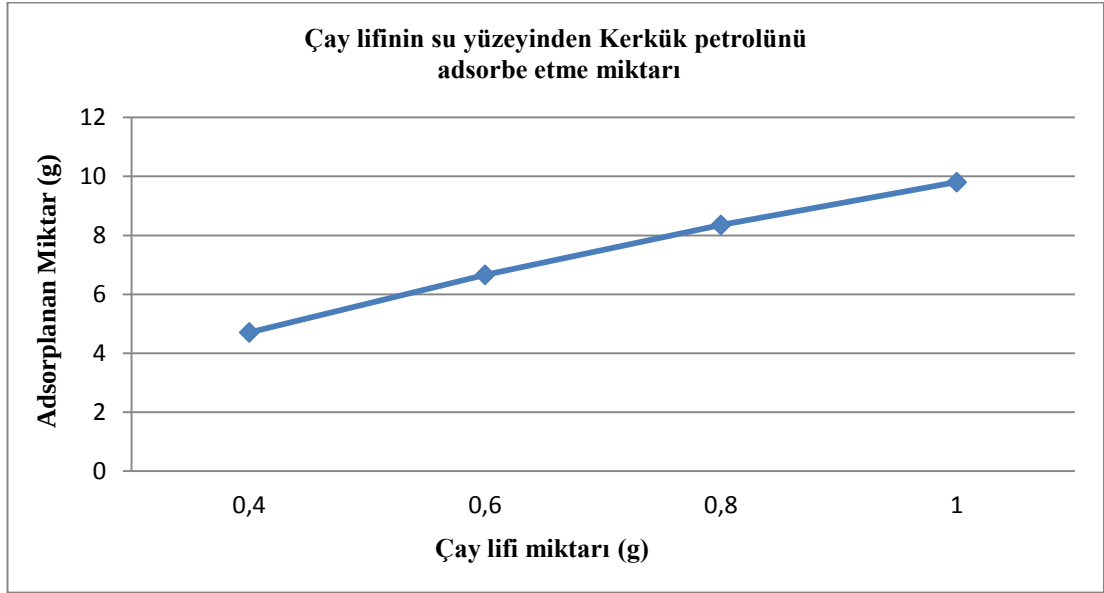
Çizelge 6.4. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünü adsorban malzemelerin özgül emme kapasiteleri

| Adsorban Malzeme | Miktar (g)<br>(S <sub>0</sub> ) | Test Sonucu (Ort.)<br>(S <sub>ST</sub> ), (g) | Özgül Emme Kapasitesi<br>$S_m = (S_{ST} - S_0) / S_0$ ,<br>(g petrol/g adsorban) |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Strafor          | 0,4                             | 2,24                                          | 4,59                                                                             |
|                  | 0,6                             | 2,66                                          | 3,44                                                                             |
|                  | 0,8                             | 3,48                                          | 3,35                                                                             |
|                  | 1                               | 4,17                                          | 3,17                                                                             |
| Çay lifi         | 0,4                             | 5,11                                          | 11,76                                                                            |
|                  | 0,6                             | 7,26                                          | 11,10                                                                            |
|                  | 0,8                             | 9,15                                          | 10,44                                                                            |
|                  | 1                               | 10,80                                         | 9,80                                                                             |
| Polistiren köpük | 0,4                             | 13,00                                         | 31,50                                                                            |
|                  | 0,6                             | 15,38                                         | 24,64                                                                            |
|                  | 0,8                             | 19,54                                         | 23,42                                                                            |
|                  | 1                               | 24,21                                         | 23,21                                                                            |

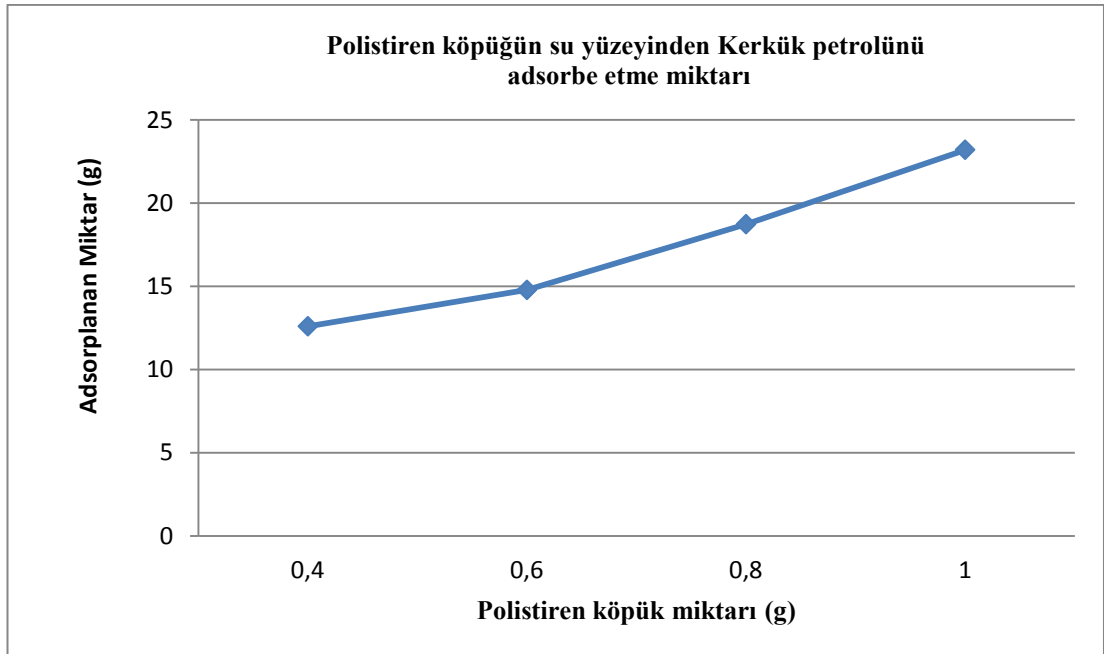
Çizelge 6.4’de yer alan verilere göre, strafor, çay lifi ve polistiren köpüğün adsorplama kapasitelerinin grafiksel gösterimi sırasıyla Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verilmektedir.



Şekil 6.6. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünün strafor miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı

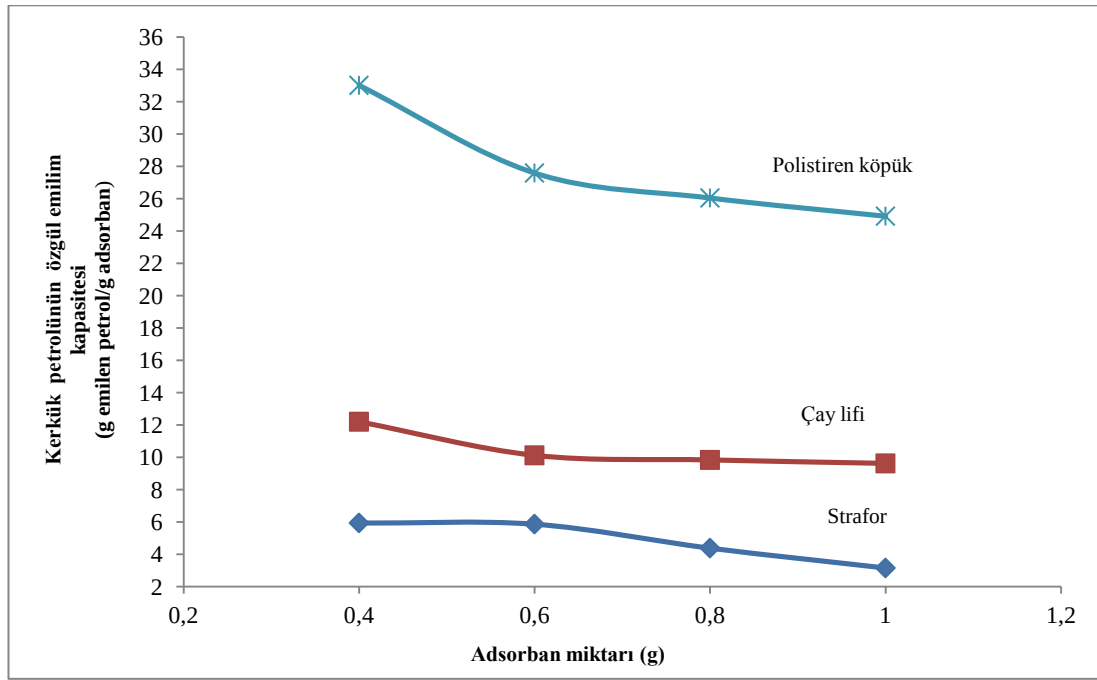


Şekil 6.7. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünün çay lifi miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı



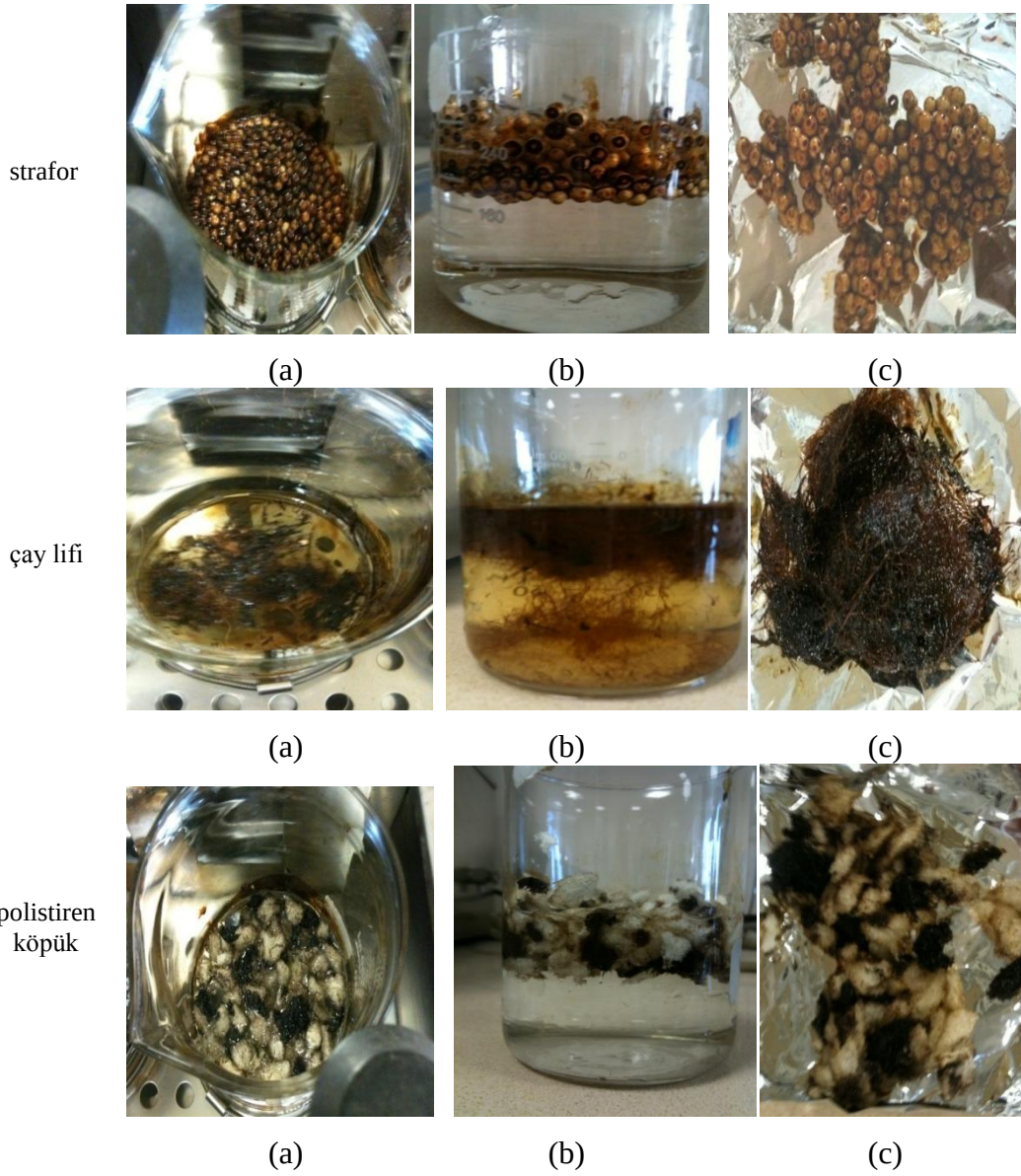
Şekil 6.8. Kısa süreli (short) test; Kerkük petrolünün polistiren köpük miktarına bağlı olarak adsorplanma miktarı

Kerkük petrolü kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen verilere göre yapılan hesaplamalar sonucunda (Çizelge 6.4) belirlenen adsorban malzemelerin özgül emme kapasitelerine ait grafik Şekil 6.9’da yer almaktadır.



Şekil 6.9. Kısa süreli (short) test; adsorban miktarına bağlı Kerkük petrolünün emilim değişimi

Veriler grafiğe geçirildiğinde (Şekil 6.9), adsorbanların Kerkük petrolünü, Adıyaman petrolüne göre nispeten düşük oranda adsorpladığı görülmektedir. Bu durumun, Kerkük petrolünün viskozitesinin düşük ve dolayısıyla daha uçucu bileşenlere sahip olma özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük yoğunluklu petroler suyun üzerinde yüzdükleri gibi düşük viskoziteye de sahiptirler ve uçucu bileşenleri fazladır [3]. Yine de adsorbanların Kerkük petrolünü de çok iyi bir şekilde adsorpladığı tespit edilmiştir (Resim 6.4).



Resim 6.4. Kerkük petrolü kısa süreli (short) test görüntüleri; (a) test örnekleri, (b) süzme öncesi, (c) süzöntü

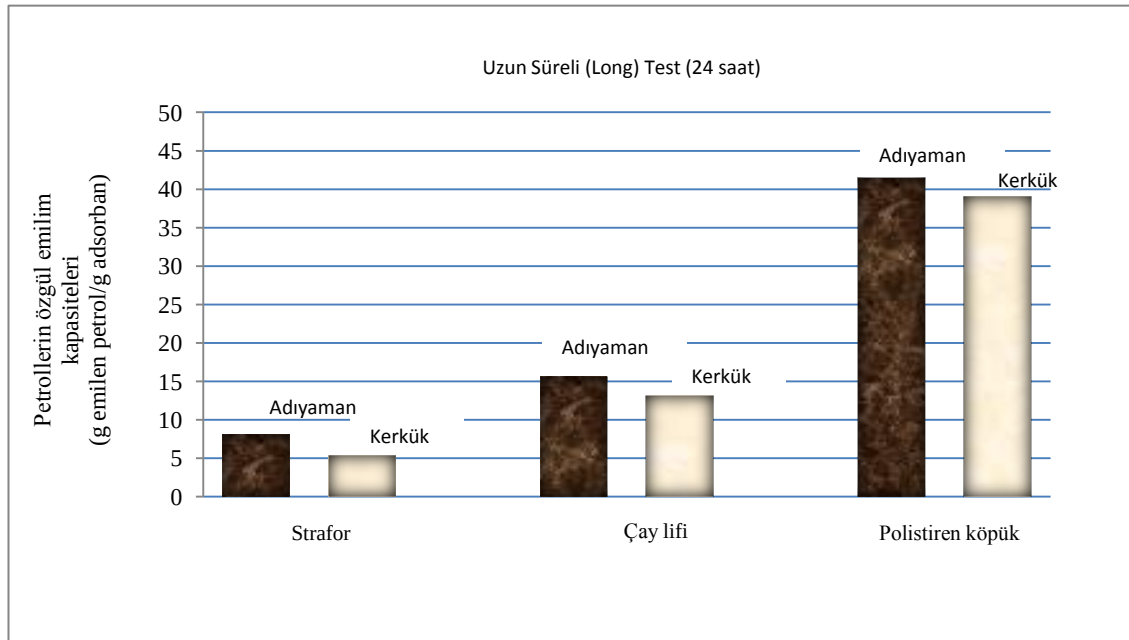
Kısa süreli (short) test metodu sonucunda maksimum emmenin sağlandığı adsorban miktarları ile Adıyaman ve Kerkük petrol numuneleri kullanılarak ASTM F726-06 standardı çerçevesinde adsorbanların emme kapasitelerinin belirlenebilmesi için uzun süreli (long) test metoduna geçilmiştir. 24 saat içerisinde petrolün bünyesindeki uçucu bileşenlerin ayrılacağı bilinmektedir [3]. 24 saatlik test sonucunda elde edilen verilere Çizelge 6.5’de yer verilmiştir.



Çizelge 6.5. Uzun süreli (long) test, adsorban malzemelerin petrol özgül emme kapasiteleri

| Adsorban Malzeme | Miktar (g)<br>(S <sub>0</sub> ) | Test Sonucu (Ort.)<br>(S <sub>ST</sub> ), (g) |        | Özgül Emme Kapasiteleri<br>$S_m = (S_{ST} - S_0) / S_0$ ,<br>(g petrol/g adsorban) |        |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|                  |                                 | Adıyaman                                      | Kerkük | Adıyaman                                                                           | Kerkük |
| Strafor          | 0,4                             | 3,63                                          | 2,53   | 8,06                                                                               | 5,32   |
| Çay lifi         | 0,4                             | 6,65                                          | 5,67   | 15,63                                                                              | 13,16  |
| Polistiren köpük | 0,4                             | 16,98                                         | 16,00  | 41,46                                                                              | 39,01  |

Veriler incelendiğinde, kısa süreli (short) test neticesinde elde edilen sonuçlara benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Yine, polistiren köpükten ve Adıyaman petrolünden en iyi sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.10. Uzun süreli (long) test; adsorban malzemelerin petrol özgül emme kapasiteleri

Adsorbanların Adıyaman petrolünü kısmen daha iyi emdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.10). Diğer taraftan petrolün viskozitesi arttıkça, malzeme gözeneklerine emilme hızı düşer gibi görünse de, süzülürken malzemenin yüzeyine yapışma ve

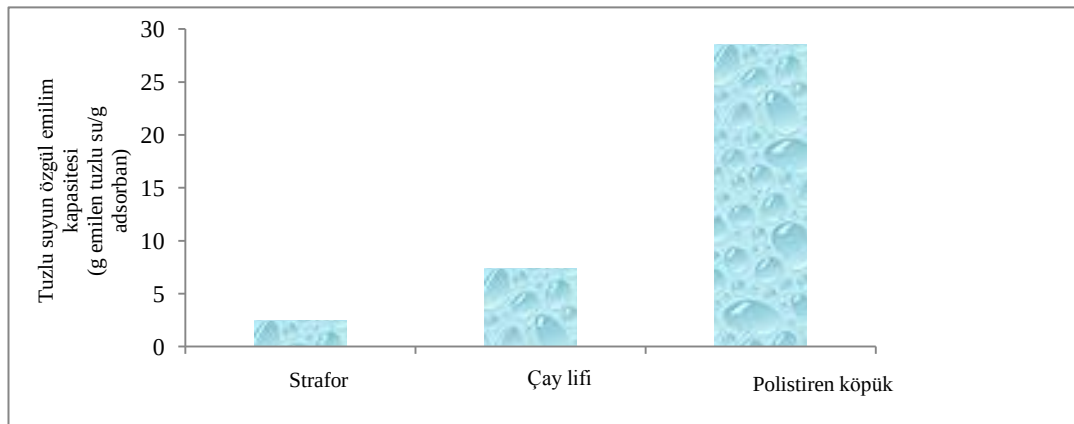
gözeneklerinde kalma özelliğini arttırması [48], Adıyaman petrolünün Kerkük petrolüne nazaran kısmen daha fazla emilimini sağladığını düşündürmektedir. Düşük viskoziteli Kerkük petrolünün, sudan çıkarılırken ve süzülürken emiciden salındığı ve emiliminin azaldığı düşünülmektedir.

#### 6.4. Adsorbanların Tuzlu Su Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi

Kütlece %0,3 oranında NaCl içeren su numuneleri üzerine 0,4 g adsorban malzeme ilave edilerek gerçekleştirilen testler neticesinde elde edilen veriler ASTM F726-06 standardında yer alan hesaplama yönteminde kullanılarak adsorbanların tuzlu su emme kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.6). Hesaplama sonucunda bulunan değerler grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.11). Deneysel çalışmalar sonucunda üç tür adsorban malzemenin de tuzlu suyu emme kapasitelerinin, suyu emme kapasitelerinden düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.6. Adsorban malzemelerin tuzlu su emme değerleri

| Adsorban Malzeme<br>( $S_0 = 0,4$ g) | Test Sonucu (Ort.)<br>( $S_{WT}$ ), (g) | Tuzlu Suyu Özgül Emme Kapasitesi<br>$S_{WA} = (S_{WT} - S_0)/S_0$ , (g t.su/g adsorban) |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Strafor                              | 1,39                                    | 2,48                                                                                    |
| Çay lifi                             | 3,37                                    | 7,41                                                                                    |
| Polistiren köpük                     | 11,82                                   | 28,56                                                                                   |



Şekil 6.11. Adsorban malzemelerin tuzlu su emme kapasiteleri



Tuzlu suyun emiliminin düşük olması tuzun, suyun yoğunluğunu ve iyon yükünü arttırmış olmasından ve yoğunluğu artan sıvının adsorban malzemelerin gözeneklerine hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim, çözeltideki iyon yükünün artmasının adsorpsiyon hızını düşürdüğü tespit edilmiştir [55].

### 6.5. Adsorbanların Tuzlu Suda Petrol Emme Kapasitelerinin Belirlenmesi

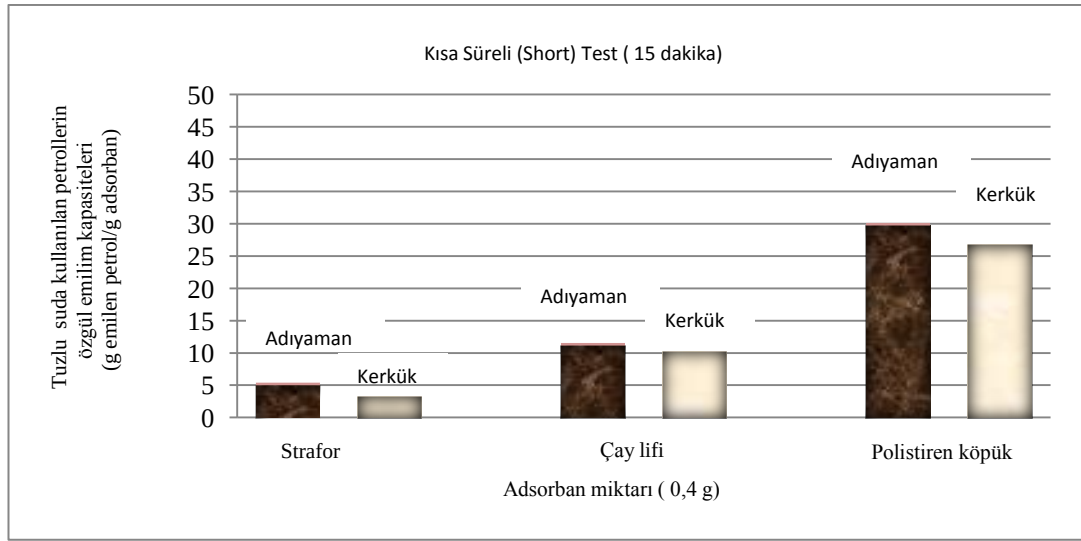
Kütlece %0,3'lük NaCl içeren su numunesi ve kısa süreli (short) test metodu sonucunda en yüksek emilimi sağlayan adsorban malzeme miktarı ile Adıyaman ve Kerkük petrolün emilim değerleri araştırılmıştır. Adsorban türüne bağlı olarak, test sonucunda elde edilen veriler Standartta yer alan hesaplama yöntemleri kullanılarak, adsorbanların özgül emme kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.7).

Çizelge 6.7. Kısa süreli (short) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol özgül emme kapasiteleri

| Adsorban Malzeme | Miktar (g)<br>(S <sub>0</sub> ) | Test Sonucu (Ort.)<br>(S <sub>ST</sub> ), (g) |        | Özgül Emme Kapasiteleri<br>$S_m = (S_{ST} - S_0) / S_0$ ,<br>(g petrol/g adsorban) |        |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|                  |                                 | Adıyaman                                      | Kerkük | Adıyaman                                                                           | Kerkük |
| Strafor          | 0,4                             | 2,40                                          | 1,69   | 5,01                                                                               | 3,23   |
| Çay lifi         | 0,4                             | 4,87                                          | 4,47   | 11,17                                                                              | 10,18  |
| Polistiren köpük | 0,4                             | 12,30                                         | 11,09  | 29,74                                                                              | 26,73  |

Tuzlu suda elde edilen veriler incelendiğinde, petrol emiliminin tatlı suda elde edilen değerlerden kısmen düşük olduğu görülmektedir. Adsorban malzemelerin tuzlu su emme kabiliyetlerinin tatlı suya göre düşük, petrol emme değerlerinin de tatlı suya göre kısmen düşük olması, sudaki iyon yükünün artışı ve adsorban malzemelerin suyu adsorplama hızının düşmesinden kaynaklanmaktadır [55]. Bu durumda adsorban malzemelerin petrol kaynaklı deniz kirliliklerinde kullanılmasını tatlı suya nazaran daha elverişli kılacaktır.

Literatürde konu ile ilgili çalışmalarda, deniz suyunu simüle edebilmek için yapay okyanus suyu veya NaCl içeren su kullanılmıştır [46, 49]. Petrol emme kapasitesinin, ASTM F726-06 standardına göre belirlenmesine yönelik çalışmalarda genellikle adsorban malzemelerin hidrofobik özellikleri ön plana çıkmıştır. Ancak, organik kil gibi tam hidrofobik olmayan ürünlerle de çalışılmış ve ham pamuk elyafına yakın sonuçlar elde edilmiştir [44].



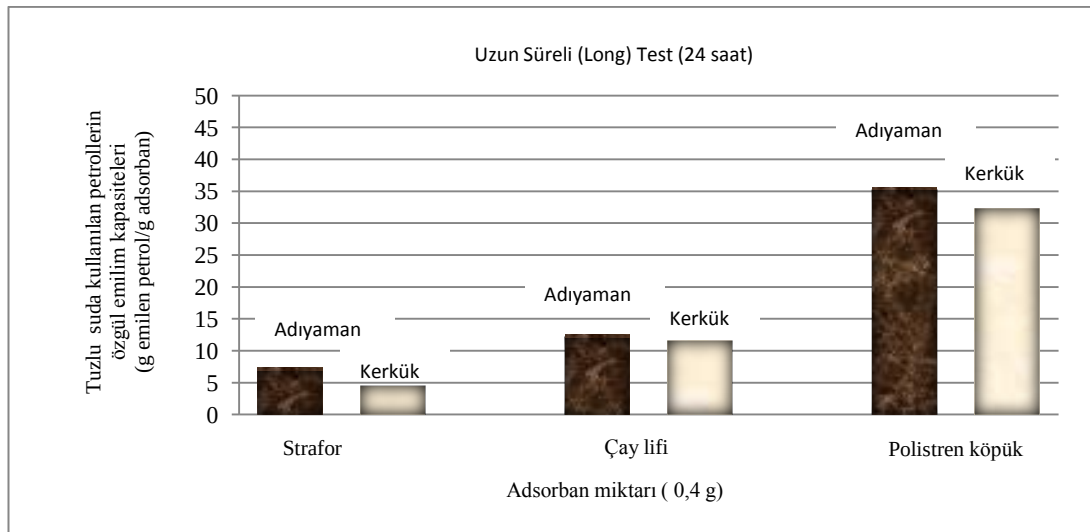
Şekil 6.12. Kısa süreli (short) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol emme kapasiteleri

Kısa süreli (short) test metodunda olduğu gibi uzun süreli (long) test metodunda da, kütlece %0,3'lük NaCl içeren su numunesi ve ASTM F726-06 standardına göre belirlenen en yüksek emilimi sağlayan adsorban malzeme miktarı ile adsorbanların Adıyaman ve Kerkük petrol numunelerini emme kapasiteleri araştırılmıştır. Adsorban türüne bağlı olarak, test sonucunda elde edilen veriler ile Standartta yer alan hesaplama yöntemine göre adsorbanların özgül emme kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.8).

Çizelge 6.8. Uzun süreli (long) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol özgül emme kapasiteleri

| Adsorban Malzeme | Miktar (g)<br>( $S_0$ ) | Test Sonucu (Ort.)<br>( $S_{ST}$ ), (g) |        | Özgül Emme Kapasiteleri<br>$S_m = (S_{ST} - S_0) / S_0$ ,<br>(g petrol/g adsorban) |        |
|------------------|-------------------------|-----------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|                  |                         | Adıyaman                                | Kerkük | Adıyaman                                                                           | Kerkük |
| Strafor          | 0,4                     | 3,18                                    | 2,16   | 6,94                                                                               | 4,40   |
| Çay lifi         | 0,4                     | 5,23                                    | 5,02   | 12,07                                                                              | 11,54  |
| Polistiren köpük | 0,4                     | 14,48                                   | 13,31  | 35,21                                                                              | 32,27  |

Verilerden görüleceği üzere tuzlu suda uzun süreli (long) test metodundaki petrol emilimi, kısa süreli (short) test metodundan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.13 incelendiğinde ise Adıyaman petrolü ile Kerkük petrolünün emilimi arasında çok fazla bir fark olmadığı görülmektedir. Değerlerin tatlı su ile yapılan çalışma sonuçlarından kısmen düşük olması ise sudaki iyon yükünün artışı ve adsorpsiyon hızının düşmesi ile açıklanabilmektedir [55].



Şekil 6.13. Uzun süreli (long) test; adsorban malzemelerin tuzlu suda petrol emme kapasiteleri

K  tlece %0,3 NaCl i eren tuzlu suda 24 saatlik s  re sonunda strafor,  ay lifi, polistiren k  p  k adsorban malzemeleri Adıyaman petrol  -su karışımlarını sırasıyla ağırlıklarının yaklaşık 7, 12 ve 35 katı adsorplamıştır. Kerk  k petrol  -su karışımını ise sırasıyla ağırlıklarının yaklaşık 4, 12 ve 32 katı adsorpladığı tespit edilmiştir. Pamuk otu ile yapılan  alışmada pamuk otunun ağırlığının 1,5 katı petrol   emdiği rapor edilmiştir [45].

## 7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Çalışmada adsorban malzemeler olarak; strafor plakaların kesimi sırasında oluşan ve geri kazanılamayan atık durumundaki granül strafor, Doğu Karadeniz Bölgemizdeki çay fabrikalarının atığı olan atık çay lifleri ve yerleşik köpük paketleme sistemlerinde kullanılan polistiren köpük atığı, petrol numuneleri olarak da Adıyaman ve Kerkük ham petroleri kullanılmıştır. Seçilen adsorbanların petrol emme kapasiteleri, ASTM F726-06 standardına göre hesaplanmıştır.

Adsorbanların yüzey alan değerleri; strafor için 461,31 m<sup>2</sup>/g, çay lifi için 472,75 m<sup>2</sup>/g ve polistiren köpük için 576,87 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. En büyük yüzey alanına sahip olan polistiren köpüğün en yüksek emme kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Adsorban malzemelerin su emme kapasitelerine ilişkin yapılan testlerde; adsorbanların hidrofilik yapıda oldukları ve petrol ile birlikte suyu da yüksek oranda adsorpladıkları tespit edilmiştir. Straforun ağırlığının yaklaşık 3 katı, çay lifinin ağırlığının yaklaşık 8 katı ve polistiren köpüğün ise ağırlığının yaklaşık 30 katı su emdiği belirlenmiştir. Ayrıca, kütlece %0,3 oranında NaCl içeren tuzlu su numuneleri ile yapılan çalışmada da, adsorban malzemenin tuzlu su emme kapasitelerinin tatlı su emme kapasitelerinden düşük olduğu görülmüştür (sırasıyla ağırlıklarının yaklaşık 2, 7 ve 28 katı). Bu durumun; tuzlu suyun yoğunluğunun daha büyük olması nedeniyle Archimede prensibine göre adsorban malzemelerin tatlı suya nazaran tuzlu suda daha az batmasından, ayrıca sudaki iyon yüklerinin artışının hidrofilik yapıdaki adsorban malzemelerin suyu adsorplama hızını düşürmesinden [55] kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar neticesinde, kullanılan üç adsorban malzemenin her biri için en yüksek emilim 0,4 g adsorban malzemedede tespit edilmiştir. Petrol emilimine ilişkin yapılan testlerde en iyi sonuçlar uzun süreli (long) test metodunda (24 saat) ve polistiren köpük malzemesi ile elde edilmiştir.

ASTM F 726-06 standardına uygun gerçekleştirilen kısa süreli (short) ve uzun süreli (long) test metotları sonucunda; polistiren köpüğün Adıyaman ve Kerkük petrol numunelerinin tamamını emdiği tespit edilmiş olup, polistiren köpüğün, Adıyaman ve Kerkük petrol numunelerini sırasıyla ağırlığının yaklaşık 33 ve 31 katı (kısa süreli-short) ve ağırlığının yaklaşık 42 ve 39 katı (uzun süreli-long) emdiği belirlenmiştir.

Kütlece %0,3 NaCl içeren tuzlu su numunesi ile tekrarlanan kısa süreli (short) ve uzun süreli (long) test metotları sonucunda da polistiren köpüğün en yüksek emilimi sağladığı ve Adıyaman ve Kerkük petrol numunelerini sırasıyla kısa süreli (short) testde ağırlığının yaklaşık 30 ve 27 katı, uzun süreli (long) testde ise 35 ve 32 katı olarak emdiği tespit edilmiştir. Diğer adsorban malzemelerde de en iyi sonuçlar yine uzun süreli (long) test metodunda ve Adıyaman petrolü ile elde edilmiştir.

Düşük yoğunluklu petroller suyun üzerinde yüzebildikleri gibi düşük viskoziteye de sahiptirler ve uçucu bileşenleri fazladır [3]. Adsorban malzemelerin Kerkük petrolünü, Adıyaman petrolüne göre nispeten daha düşük oranda adsorblaması, Kerkük petrolünün viskozitesinin düşük, dolayısıyla uçucu bileşenlerinin daha fazla olması özelliğinden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan petrolün viskozitesi arttıkça, adsorban malzemenin gözeneklerine emilme hızı düşer gibi görünse de, süzme işlemi sırasında adsorbanın yüzeyine yapışma ve gözeneklerinde kalma özelliği artmaktadır [48]. Dolayısıyla, Adıyaman petrolüne göre daha düşük viskoziteye sahip olan Kerkük petrolü, sudan çıkarılırken ve süzme işlemi sırasında adsorban yüzeyinden salınacağı için emiliminin Adıyaman petrolüne göre daha az olduğu düşünülmektedir.

Çay lifinin, petrol numunelerini polistiren kökenli strafordan daha iyi emmesi, çay lifinin yüzey alanının daha büyük olmasından ve yoğunluğunun çok daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, kullanılan adsorban malzemelerin yüksek adsorpsiyon değerlerinin, sudaki ham petrol ve emici malzemelerin arasında

gerçekleşmiş olabilecek Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir [48].

ASTM F726-06 test metoduna göre yapılan deneyler neticesinde, en yüksek emilim, tüm adsorban malzemeler için 0,4 g adsorban miktarı ile elde edilmiştir. Diğer taraftan adsorban malzemelerden granül straforun, strafor plakaların kesimi sırasında oluşan ve geri kazanılamayan atık malzeme olması, çay liflerinin çay fabrikalarının atık malzemesi olması, endüstride yerleşik paketleme sisteminde kullanılan polistiren atığı olan polistiren köpüğün bir maliyet getirmemesi, ayrıca, bu üç adsorban malzemelerin ortak özelliklerinin çevre dostu olmaları, yüksek maliyetlere mal olan petrol kirliliklerin temizlenmesinde temizleme sorbentleri olarak kullanılmalarına imkan sağlayacaktır.

Günümüzde, petrol kirliliklerinin temizlenmesinde bazı adsorban malzemeler, bez kılıflı minder, yastık vb. formunda kullanılabildiği gibi bir file içerisine yerleştirilerek de kullanılabilmektedir. Bu malzemelerden sorbent pedlerin satış fiyatları, yoğunluklarına ve ebatlarına göre ortalama 35-130 ABD Doları arasında, sorbent bariyerlerin satış fiyatları ise yoğunlukları, çapı ve uzunluklarına göre ortalama 78-157 ABD Doları arasında değişmektedir [56, 57].

Bu çalışma sonucunda, atık straforun, atık çay lifinin ve bağlayıcı olarak polistiren köpüğün bez kılıf kullanılmadan şekillendirilerek adsorbsiyon minderleri olarak tasarlanabileceği, ayrıca deney için seçilen atık adsorban malzemelerin bir file içerisine yerleştirilerek de petrol kirliliklerinin temizlenmesinde kullanılabileceği önerilmektedir.

Çalışmada kullanılan adsorbanlardan, polistiren köpük ile çay lifinin strafora göre daha hidrofilik özellikte olduğu, ancak modifikasyon ve tasarım modeli ile hidrofilik özelliğinin azaltılarak, hidrofobik özelliğinin arttırılabileceği önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

1. İnternet: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı “Petrole Dair Merak Edilenler”  
<http://www.tpao.gov.tr/tpfiles/userfiles/files/petrolmerak.pdf>.
2. İnternet : Cedre “Petrol Tabakası”  
<http://www.marees-noires.com/medias /pdf/version-turque.pdf>.
3. Topakoğlu, L., “İstanbul Boğazı’nda deniz yolu ile petrol taşımacılığının çevresel risk değerlendirmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 19-34 (2004).
4. Karakayalı, Y., “Uluslararası petrol arama ve üretim şirketlerinde yatırım kriterlerinin değerlendirilmesi ve örnek uygulama”, Yüksek Lisans Tezi, **T.C. Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü**, Ankara, 5-6 (2007).
5. Beşergil, B., “Petrol, Petrol Kimyası” **Ege Üniversitesi**, İzmir, 61 (2009).
6. İnternet : Petrol Mühendisleri Odası “Petrol Nedir”  
[http://www.pmo.org.tr/veri.php?git=icerik&pa=sayfa\\_goster&pid=23&cid=28&gcid=21](http://www.pmo.org.tr/veri.php?git=icerik&pa=sayfa_goster&pid=23&cid=28&gcid=21).
7. Ünal, N., A., “Enerji sektöründe alt piyasa olarak elektrik piyasalarının yapısı, işleyişi, türev finansal araçlar ve Türkiye uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, **T.C. Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü**, Ankara, 15-16 (2007).
8. Demir, İ. “Uluslararası Petrol Sistemi” Doktora Tezi, **T.C. Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü**, Ankara, 37 (2007).
9. Uysal, A., “Ham petrol fraksiyonlarının biyolojik bozunma sonrası fizikokimyasal özelliklerinin değişimi”, Yüksek Lisans Tezi, **T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Isparta, 10-11:13-14 (2006).
10. İnternet : T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı “Petrol”  
<http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=petrol&bn=222&hn=&nm=384&id=40693>.
11. Türkiye Petrolleri A.O. Genel Müdürlüğü “2011 yılı Ham petrol ve Doğal Gaz sektör raporu”, **2008/1, Ankara**, 2-3 (2012).



12. Kafkas, S., “Ham petrolün mevcut durumu ve enflasyona etkisi: Türkiye uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Erciyes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Kayseri, 10-13: 45-47 (2007).
13. İnternet: Türkiye Petrolleri A.O. “Yurtiçi Hampetrol Üretimi”  
[http://www.tpao.gov.tr/tp2/sub\\_tr/sub\\_icerik.aspx?id=33](http://www.tpao.gov.tr/tp2/sub_tr/sub_icerik.aspx?id=33).
14. Kayserilioğlu, E., “Deniz Taşımacılığı Sektör Profili”, *İstanbul Ticaret Odası Etüt ve Araştırma Şubesi*, 5 (2004).
15. Elbirlik, G., “Türk lojistik sektöründe denizyolu taşımacılığının önemi ve sorunları”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı Uluslararası İşletmecilik Programı*, İzmir, 12-14 (2008).
16. İnternet: T.C. Ulaştırma Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı Deniz Ticareti Genel Müdürlüğü “Deniz Ticareti Analizleri”  
[http://www.ubak.gov.tr/BLSM\\_WIYS/DTGM/tr/YAYINLAR/20120816\\_142103\\_64032\\_1\\_64346.pdf](http://www.ubak.gov.tr/BLSM_WIYS/DTGM/tr/YAYINLAR/20120816_142103_64032_1_64346.pdf) (2012).
17. İnternet: T.C. Ulaştırma Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı Deniz Ticareti Genel Müdürlüğü “Deniz Ticareti Analizleri”  
[http://www.ubak.gov.tr/BLSM\\_WIYS/DTGM/tr/documan/20121017\\_093122\\_64032\\_1\\_64351.pdf](http://www.ubak.gov.tr/BLSM_WIYS/DTGM/tr/documan/20121017_093122_64032_1_64351.pdf) (2012).
18. Güven, N., “Boğazlar Bölgesinden geçen petrol ve petrol ürünleri taşıyan tankerlerin çevresel zararının tanımlanması ve baca emisyonlarının belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-5:11:13 (2008).
19. Koldemir, B., “İstanbul Boğazı trafiğinde seyir güvenliği sorunu olan bölgelerin belirlenmesi için bir yöntem” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12 (1): 52 (2006).
20. Ökten, K., “Montreux Boğazlar Sözleşmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Edirne, 4 (2008).
21. Kocaman, Y., “Türk Boğazları’nda meydana gelen deniz kazalarına coğrafi faktörlerin tesiri”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü*, İstanbul, 16 (2006).

22. İnternet: T.C. Sayıştay Başkanlığı “Gemilerin Denizleri ve Limanları Kirlenmesini Önleme ve Kirlilikle Mücadele”  
<http://www.sayistay.gov.tr/rapor/perdenrap/2002/2002-1cevrekirliligi/denizkirmucrapor.htm#Bölüm 2>.
23. İnternet : Türkiye Cumhuriyeti Dışışleri Bakanlığı “Türk Boğazları”  
<http://www.mfa.gov.tr/turk-bogazlari.tr.mfa>.
24. Efes, K., Ö., “Özel duyarlı deniz alanları ve Türk Boğazlar Bölgesi”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü*, İstanbul, 78 (2006).
25. Abdullayev, C., “Uluslararası hukuk açısından denizyolu ile taşımacılıktan kaynaklanan petrol kirliliği”, Doktora Tezi, *T.C. Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Ankara, 29 (2003).
26. İnternet : BP “ Meksika Körfezi Deepwater Horizon”  
<http://www.bp.com/genericarticle.do?categoryId=9018467&contentId=7061858>.
27. İnternet: Resmi Gazete “Çevre Kanunu”  
<http://www.resmigazete.gov.tr/default.aspx#> (1983).
28. Değirmenci, N., K., “Deniz kirliliğini önleme ve kirlilik sonucu oluşan zararları tazmin çalışmalarının Türk İdari Makamlarınca yürütülmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İzmir, 13-14 (2008).
29. İnternet : Ulaşım 2023 Derneği “Deniz Ulaşımı ve Deniz Kirliliği”  
[http://www.ulasim2023.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=84:denz-ulaimi-ve-denz-krll-&catid=8:denz-ulaimi&Itemid=20](http://www.ulasim2023.org/index.php?option=com_content&view=article&id=84:denz-ulaimi-ve-denz-krll-&catid=8:denz-ulaimi&Itemid=20).
30. Sezgin, M., “Deniz kirliliğine neden olabilecek deniz kazalarında sahil güvenlik birimlerinin koordinatör rolü ve kriz yönetimi”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İzmir, 93-94 (2007).
31. Use of Sorbents for Spill Response Operational Guide, Cedre, April 2009.
32. Kayacan, S., “Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 19: 21-23:24-26:30 (2007).

33. Bozgeyik, K., “Titanyum dioksit üzerine bovin serum albümin adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Zonguldak, 3 (2006).
34. Yılmaz, N., “Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sivas, 17 (2007).
35. Bilir, M., H. “Yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile safranin ve remazol Brilliant Blue R’nin adsorpsiyonunun incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **T.C. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kilis, 9 (2009).
36. Karaboyacı, M., “Modifiye edilmiş Lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu”, Doktora Tezi, **T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Isparta, 10-12:14:16:19 (2010).
37. Nas, M., Z., “Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, **T.C. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü**, Gebze, 40-41: 43-44 (2006).
38. Talip, Z., “Toryumun sulu çözeltilerden perlit üzerine adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 35 (2007).
39. Savcı, S., “Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi” Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 48 (2010).
40. Baran, E., “Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B’nin adsorpsiyonunun araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **T.C. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kilis, 13-14 (2012).
41. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri “Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu”, **Ankara**, 26 (2002).
42. Annunciado, T., R. ve ark., “Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills” **Marine Pollution Bulletin**, 50: 1340–1346 (2005).
43. Reynolds, J., G. ve ark., “Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up-synthesis and characterization” **Journal of Non-Crystalline Solids**, 292: 127-137 (2001).

44. Carmody, O. ve ark., “Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels” **Surface Science**, 601: 2066–2076 (2007).
45. Suni, S. ve ark., “Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills” **Marine Pollution Bulletin**, 49: 916–921 (2004).
46. Karakasi, O., K. ve ark., “Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up” **Fuel**, 89: 3966–3970 (2010).
47. Arbatan, T. ve ark., “Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups” **Chemical Engineering Journal**, 166: 787–791 (2011).
48. Teas, Ch. ve ark., “Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up” **Desalination**, 140: 259-264 (2001).
49. Zhang, H. ve ark., “Investigation of OMA formation and the effect of minerals” **Marine Pollution Bulletin**, 60: 1433-1441 (2010).
50. Ceylan D. ve Okay O., “Macroporous polyisobutylene gels: A novel tough organogel with superfast responsivity” **Macromolecules**, 40: 8742-8749 (2007).
51. Kul, M., “Açıl gruplu polistirenlerin doymuş ve doymamış alifatik aldehyitlerle kondensasyonunun ve elde edilen ürünlerin özelliklerinin araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 6-7 (2007).
52. Kılıçaslan, H., “Endüstriyel boyutta kesikli süspansiyon polimerleştirme reaktörü tasarımı ve sıcaklık kontrolü” Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 10 (2008).
53. İnternet : Anval “Bulk Density Chart”  
<http://www.anval.net/Downloads/Bulk%20Density%20Chart.pdf>
54. Türkoğlu, S., “Sudaki fenolik kirleticilerin farklı adsorplayıcılara adsorpsiyonu ve katının mikrodalga rejenerasyonu” Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 4 (2010).
55. Özdeş, D., Gündoğdu, A., Bulut, V. N., Duran, C., Şentürk, H. B., “Rodamin 6G boyarmaddesinin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonu”, **Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, Kütahya, 1302- 3055:28 (2009).
56. İnternet : AbsorbentsOnline  
<http://www.absorbentsonline.com/booms.htm>

57. Internet : Osprey Industrial Marine  
<http://www.ospreycontainers.co.uk/#>

**EKLER**

#### EK-1. BET metodu ile yüzey alanı ölçümü

Bu metod; gazların, gözenekli katı maddelerin yüzeyinde gösterdikleri fiziksel adsorpsiyon karakteristiklerinden faydalanılarak, katı maddenin (adsorbanın) yüzey alanının belirlenmesi için kullanılmaktadır.

NOVA QUANTACHROME 2200E model yüzey alanı ölçüm cihazı yardımıyla farklı basınçlarda, katı madde yüzeyine adsorbe olan gaz /gaz karışımı miktarlarının kullanılması prensibinden hareketle, adsorbanların yüzey alanları belirlenmiştir.

Çalışma şartları olarak seçilen sıcaklık 77 K' dir. Doğru ölçüm yapabilmek için sorbent numuneler 110 °C'de etüvde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra, yüzey alanı ölçüm cihazında (NOVA) gaz giderme (degasing) işlemi yapılmıştır. Bu işlem, sorbent numunelerin gözeneklerini tıkamış olabilecek su, nem, buhar, vb. kalıntıların kısa süre içerisinde giderilmesi amacıyla vakum altında, 50 °C'de ve 1 saat süreyle yapılmakta ve gaz giderme işlemini takiben yüzey alanı ölçüm işlemine geçilmektedir. Adsorblanacak gaz olarak, başka hiçbir reaksiyona girmeden sadece adsorblanmayı sağlayan asal (soy) bir gaz olan N<sub>2</sub> (Azot) gazı kullanılmıştır.

#### Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (NOVA QUANTACHROME 2200E) Özellikleri;

Cihaz iki istasyonlu olup otomatik olarak, toz haldeki veya gözenekli malzemelerin; gözenek boyut dağılımı, gözenek hacimleri ve BET yüzey alanı ölçümlerini yapabilecek şekilde volumetrik olarak vakum yapabilen gaz sorpsiyon sistemine sahiptir.

Cihazın yüzey ölçüm aralığı, 0,01 m<sup>2</sup>/g' dan başlamakta olup bilinen bir üst limit değeri yoktur. Ölçülebilen gözenek hacmi minimum 0,0001 cc/g'dır.

#### EK-1. (Devam) BET metodu ile yüzey alanı ölçümü

Cihazda adsorbat olarak, azot ( $N_2$ ), Ar,  $CO_2$ ,  $H_2$  ve  $C_4H_{10}$  (Bütan) gibi korozif olmayan gazlar kullanılabilir. Bu cihazın kullanımında NOVA teknolojisi sayesinde Helyum gazı kullanılmayarak analiz maliyeti düşürülmüştür. Bu gazlar, Dewar Kapları içerisine basınçla doldurulurlar ve cihaza yerleştirilirler. Dewar Kabı içerisindeki gaz kullanıldıkça seviye kontrolünün yapılması çok önemlidir. Bu işlem cihazın software programı tarafından, herhangi bir mekanik kontrol aletine ihtiyaç duymadan ve seviyede meydana gelen değişimlere göre izotermelerde oluşabilecek farklılıkları kullanıcının herhangi bir müdahalesi olmadan otomatik olarak ayarlamaktadır.

İzoterm hesaplamalarının başlangıcından itibaren sonuna kadar doymuş adsorbatın denge durumunda buhar basıncı ölçülebilmektedir.

Sözkonusu cihaz üzerinde; orijinal gaz regülatörü, vakum pompası, cihazla uyumlu bilgisayar ve software yazılım programı ve yazıcısının yanı sıra analiz sonuçlarının arşivlenmesi için bir floppy disk sürücüsü bulunmaktadır.

Gazın temas edeceği numune yüzeyinin bütün safsızlıklarından (su ve benzeri) arındırılması ve bunu takiben gaz giderme (degasing) işleminin yapılması gerekmektedir. Gaz giderme işlemi için uygulanacak ısı, bu işlemin en kısa süre içerisinde gerçekleştirilmesini sağlayacak kadar yüksek, ancak numune malzemenin yapısını bozmayacak kadar düşük seçilmelidir. Gaz giderme işlemi vakumla ve akışla olacak şekilde yapılmaktadır. Akışla gaz giderme işleminden sonra tekrar vakumla gaz giderme işlemi yapılması gerektiğinden genellikle vakumla gaz giderme işlemi kullanılmaktadır. Numunenin mikro gözeneklerindeki su, akışla gaz giderme işlemi sırasında giderilemez. Bu nedenle numune ilk önce etüvde kurutulmalı daha sonra vakumla gaz giderme işlemi yapılmalıdır. Çünkü su buharlaşırken beraberinde partikülleri de götüreceğinden sistemin kirlenmesine neden olmaktadır.



### EK-1. (Devam) BET metodu ile yüzey alanı ölçümü

Fizisorption kısaca, katı numunenin gözenek içinin boşaltılması ve üzerine gaz verme işlemidir. Basınç,  $P_0$  doyma basıncına kadar yavaş yavaş artırılır.  $P_0$  basıncının %20'sine ulaşıldığında numune üzerinde tek tabaka, daha sonra diğer tabaklar oluşmakta ve  $P/P_0 = 0,7$  olduğunda kapiler boşluklar da dolmaktadır. Basınç, doyma basıncına kadar çıkartıldığında gazın donmaması, yani bu basınçta gaz halinde kalması gerekmektedir. Numune düşük basınçta vakuma alınır ve yavaş yavaş basınç artırılarak gazın adsorpsiyonu sağlanır. Gazın mümkün olabildiği kadar saf olması gerekir. Ayrıca, basınç değişimini etkileyen her parametre dikkate alınmalıdır.

$$\text{—————} \quad \text{——} \quad \text{——} \quad \text{—} \quad (E1.1)$$

Formülde;

W:  $P/P_0$  basıncında adsorplanan gaz kütlesi

$W_m$ : Katı numunenin yüzeyinde tek tabaka olarak adsorplanan gazın kütlesi

C: BET sabiti

Çok noktalı BET yöntemi için uygun basınç aralığında en az üç noktaya ihtiyaç bulunmaktadır.  $W_m$ , BET denkleminde çizilen doğrusal grafiğin eğimi (s) ve kayma (i) den elde edilmektedir.

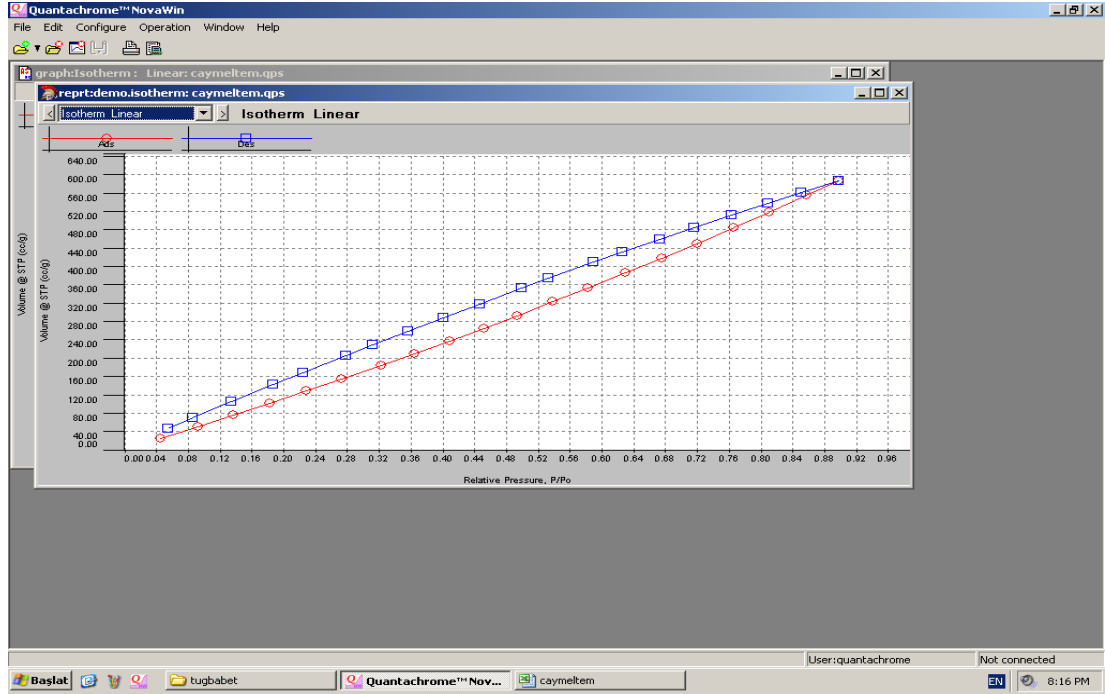
$$\text{—————} \quad (E1.2)$$

$$\text{—————} \quad (E1.3)$$

$$\text{—————} \quad (E1.4)$$

formülleri ile hesaplanır.

## EK-1. (Devam) BET metodu ile yüzey alanı ölçümü



Resim 1.1. BET doğrusal grafiğine örnek.

BET metodunun uygulanmasında ikinci basamak, yüzey alanının hesaplanmasıdır. Numunenin toplam yüzey alanı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\text{---} \quad (E1.5)$$

N: Avogadro sayısı ( $6,02 \times 10^{23}$ )

M: Adsorplanan gazın molekül ağırlığı

$A_{cs}$ : 77 K'de Azot için yüzey kesit alanı ( $16,2 \text{ Å}^2$ )

Katının spesifik yüzey alanı;

$$\text{formülü ile hesaplanır.} \quad (E1.6)$$

## EK-2. ASTM F726-06 Standardına göre yapılan deneysel çalışmalar

ASTM F726-06 standardına göre TİP-I, TİP-II, TİP-III ve TİP IV adsorbanların tanımı aşağıda yer almaktadır;

TİP-I adsorban; rulo, film, plaka, ped ve örtü şeklinde bir malzeme olup eni ve boyu kalınlığına göre fazladır. Söz konusu adsorban, doymuş yada doymamış durumunda toplansa bile, düzgün bir forma ve yeterli bir dayanıma sahiptir.

TİP-II adsorban; Birleşik olmayan, uygun formda ve mukavemette olmayan, kepçe veya benzeri bir alet kullanılmadan toplanamayan parçacık halindeki adsorban malzemedir.

TİP III.a. adsorban; yastık şeklinde olup, petrol geçirgenliği özelliğine sahip düz veya file kumaştan yapılmış bir malzemedir. Petrol, yastık içerisindeki sorbent malzemenin yeterli gözenek açıklığı sayesinde tutulur.

TİP III.b. adsorban bariyerler; içerisinde sorbent malzeme bulunan ve dış tarafı petrol geçirgenliği özelliğine sahip düz veya file kumaştan sarılarak yapılmış malzemelerdir. Petrol, bu özel kumaşın sahip olduğu yeterli gözenek açıklığı sayesinde içerisindeki sorbent malzeme tarafından tutulur. Adsorban Bariyerlerin uzunlukları diğer boyutlarına göre çok daha fazladır ve kendisine paralel olarak çalışan sağlam bariyerleri (booms) mevcuttur. Bunlar, ayrıca adsorban (tutucu) bariyerlerin birbirlerine bağlanmasında kaplin (kenetleme) görevi yaparlar.

TİP IV toplama ünitesi; İplikten imal edilmiş olup iplik kümesi, açık örgü (ağ) veya diğer açık formlarda fiziki bir yapıya sahiptirler. Bu yapı/form, yüksek viskoziteli (ağır) petrolerin ağın kendi içerisine sızmasını minimum engeller. Normalde viskozitesi 10 000 cP' nin üzerinde olan petroler için kullanılır.

## EK-2. (Devam) ASTM F726-06 Standardına göre yapılan deneysel çalışmalar

Bu yapı içerisinde tutulan söz konusu petrol, kompozit petrol yapısının incelenmesine olanak sağlar.

Tekrar kullanım: Doymuş bir adsorbanın, adsorbe etmiş olduğu sıvının, rulolar veya diğer uygun baskı teknikleri yoluyla geri alınması ve sözkonusu adsorbanın bir kez daha kullanılabilir hale getirilmesi işlemidir.

Adsorbanın tekrar kullanımı konusundaki kurallar, ABD Temiz Su Yasası ya da diğer Yasal Yönetmelikler içerisinde bulunmaktadır.

Deney için seçilen adsorban malzemelerin TİP-II tanımına uyması nedeniyle sözkonusu deneyler, ASTM F726-06 standardında TİP-II için belirtilen esaslar çerçevesinde yürütülmüştür. Adsorban numunelerinin teste uygun olup olmadığının belirlenmesi gerektiğinden öncelikle aşağıdaki deney yapılmıştır;

400 ml' lik beherler, içerisine öncelikle 200 ml su ve üzerlerine 0,4 g'lık adsorban numuneler ilave edildikten sonra sıcaklığı  $23 \pm 4$  °C'a, karıştırma hızı 150 devir/dakika'ya ayarlanmış su banyosuna yerleştirilmiştir. Numuneler 15 dakika su banyosunda tutulduktan sonra, beher içeriğinin çökmesine müsaade etmek amacıyla 2 dakika süre ile bekletilmiş ve seçilen adsorban numunelerinin %10 oranında suya batmadığı gözlenmiştir. Dolayısıyla söz konusu numunelerin teste uygun olduğu tespit edilmiştir. Beher içeriği, örgü sepette süzölmüş ve 30 s'lik süzme süresinden sonra tekrar tartılarak su tutma oranları (E2.1) de yer alan formülle hesaplanmıştır.

(E2.1)

## EK-2. (Devam) ASTM F726-06 Standardına göre yapılan deneysel çalışmalar

Burada;

$S_0$  : Test öncesi kuru adsorban ağırlığı

$S_{WT}$ : Test sonrası adsorbanın ağırlığı

$S_w$  : ( $S_{WT} - S_0$ ) tutulan net su miktarı

Test için uygun olduğu tespit edilen adsorban numunelerin petrolü emme kapasitelerinin belirlenebilmesi için hem Kerkük hem de Adıyaman petroleri ile Standarda uygun olarak kısa süreli (short) ve uzun süreli (long) test metodlarına geçilmiştir.

ASTM F726-06 standardına göre yürütülen kısa süreli (short) test metodunda; içerisine 200 ml su, üzerine 3 g petrol numuneleri ve üzerlerine de sırasıyla 0,4-0,6-0,8 ve 1 g adsorban malzemelerin ilave edilmesiyle hazırlanan 400 ml'lik beherler, sıcaklığı  $23 \pm 4$  °C'a, karıştırma hızı 150 devir/dakika'ya ayarlanmış olan su banyosuna yerleştirilmiştir. Numuneler su banyosu içerisinde 15 dakika tutulduktan sonra örgü sepette 2 dakika  $\pm$  3 s süre ile süzülerek tartılmışlardır. Tartım işlemi neticesinde elde edilen veriler kullanılarak adsorban numunelerin petrol emme kapasiteleri (E2.2) de yer alan formül ile hesap edilmiştir. Söz konusu test üç kez tekrarlanmış ve üç testin aritmetik ortalaması alınmıştır.

(E2.2)

Burada;

$S_0$  : Test öncesi kuru adsorbanın ağırlığı

$S_{ST}$ : Test sonrası adsorbanın ağırlığı

$S_S$  : ( $S_{ST} - S_0$ ) tutulan net petrol miktarı

## EK-2. (Devam) ASTM F726-06 Standardına göre yapılan deneysel çalışmalar

Kısa süreli (short) test metodu sonucunda elde edilen veriler kullanılarak yapılan hesaplamalar neticesinde en yüksek emilimi gerçekleştiren adsorban miktarları ile uzun süreli (long) test metoduna geçilmiştir.

ASTM F726-06 standardına göre yürütülen uzun süreli (long) test metodunda; içerisine 200 ml su, üzerine 3 g petrol numuneleri ve üzerlerine 0,4 g adsorban malzemelerin ilave edilmesiyle hazırlanan 400 ml'lik beherler, sıcaklığı  $23 \pm 4$  °C'a, karıştırma hızı 150 devir/dakika'ya ayarlanmış olan su banyosuna yerleştirilmiştir. Numuneler banyo içerisinde 24 saat tutulduktan sonra örgü sepette 2 dakika  $\pm$  3 s süre ile süzülerek tartılmışlardır. Bu tartım işleminden elde edilen veriler kullanılarak adsorban numunelerin petrol emme kapasiteleri (E2.3) ve (E2.4) de yer alan formüller ile hesap edilmiştir. Söz konusu test üç kez tekrarlanmış ve üç testin aritmetik ortalaması alınmıştır.

Tatlı su için gerçekleştirilen söz konusu deneyler; adsorbanların tuzlu su emilimi, kısa süreli (short) test metodu ile tuzlu su yüzeyinden petrol numunelerinin emilimi ve uzun süreli (long) test metodu ile tuzlu su yüzeyinden petrol numunelerinin emilimi için tekrarlanmıştır. Deneylerde, Ülkemiz denizlerinin ortalama tuzluluk oranlarını temsil etmek üzere kütlece %0,3 oranında NaCl içeren tuzlu su numuneleri kullanılmıştır. Adsorban malzeme miktarı olarak da tatlı su numunesi ile gerçekleştirilen kısa süreli (short) test metodu sonucunda en yüksek emilimi sağlayan 0,4 g adsorbanlar ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UĞURLU, Ebru Lale  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 27.11.1972 Ankara  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 (312) 297 20 89  
Faks  
e.mail : [ebrulale27@gmail.com](mailto:ebrulale27@gmail.com)

### Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi                | Mezuniyet tarihi |
|--------|------------------------------|------------------|
| Lisans | Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. | 1995             |
| Lise   | Atatürk Lisesi               | 1989             |

### İş Deneyimi

| Yıl       | Yer          | Görev    |
|-----------|--------------|----------|
| 1996-2000 | Petrol Ofisi | Mühendis |
| 2000-     | BOTAŞ        | Mühendis |