

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CAM ATIKLARINDAN SİLİKA BAZLI MALZEME
SENTEZİ VE CO₂ ADSORPSİYONUNDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Tutku TOPKAYA KOCAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ

Haziran, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM ATIKLARINDAN SİLİKA BAZLI MALZEME SENTEZİ
VE CO₂ ADSORPSİYONUNDA KULLANIMININ
İNCELENMESİ

Tutku TOPKAYA KOCAMAN tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.23 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Emek MOROYDOR DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Cam Atıklarından Silika Bazlı Malzeme Sentezi ve CO₂ Adsorpsiyonunda Kullanımının İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Tutku TOPKAYA KOCAMAN



Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL-2022-5198” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme
ve
yol arkadaşım eşime

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca desteklerini hep sırtımda hissettiğim ailem ve eşime, rehberliği ile baştan sona yanımda olan danışman hocam Doç. Dr. Müge Sarı Yılmaz'a teşekkür ediyorum.

Tutku TOPKAYA KOCAMAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	3
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	6
2 ATIK YÖNETİMİ VE GERİ DÖNÜŞÜM	7
2.1 Atık Yönetim Prosesi	9
2.2 Sürdürülebilirlik	9
2.3 Atık Cam Yönetimi	10
3 CO₂ TUTMA VE DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ	13
3.1 Ön-Yanma ile CO ₂ Yakalama	17
3.2 Oksi-Gaz Yanma ile CO ₂ Yakalama	18
3.3 Yanma Sonrası CO ₂ Yakalama	18
3.4 Hidrat Bazlı Gaz Ayırma	19
3.5 Kimyasal Döngü Yanması	19
3.6 Kriyojenik Ayırma	20
3.7 Membran ile Ayırma	20
3.8 Absorpsiyon	21
3.9 Adsorpsiyon	22
4 KSEROJEL	25
4.1 Sol-jel Yöntemi	25
4.2 Aerojeller	29
4.3 Kserojeller	33
5 MALZEME VE METOD	37
5.1 Hammadde ve Kimyasal Malzemeler	37
5.2 Kullanılan Analiz Cihazları	37

5.3 Kullanılan Ekipmanlar	38
5.4 Deneysel Yöntem.....	39
6 SONUÇ	42
6.1 Atık Camın Karakterizasyonu.....	42
6.2 Füzyon İşlemi ile Elde Edilen Silika Çözeltisinin ve Füzyon Sonrası Eriyik Ürün ile Atığın Analizi	42
6.3 Kserojel Numunelerinin Karakterizasyon Sonuçları	44
6.4 Optimum Koşullarda Üretilen Numunenin Analiz Sonuçları.....	52
7 YORUM VE ÖNERİLER	56
KAYNAKÇA	58
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	66



SİMGE LİSTESİ

°	Açı
Al	Alüminyum
P/P ₀	Bağıl denge basıncı
dak	Dakika
g	Gram
K	Kelvin
kV	Kilowatt
L	Litre
mA	Mikroamper
ml	Mililitre
mmol	Milimol
M	Molar
nm	Nanometre
rpm	Revolutions per Minute
Sa	Saat
s	Saniye
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
Si	Silisyum
Na	Sodyum

KISALTMA LİSTESİ

AĞ.	Ağırlık
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BM	Birleşmiş Milletler
CCS	Carbon Capture Storage (Karbon Yakalama Depolama)
ÇTH	Çift Katmanlı Hidroksit
DTA	Diffraction Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
EDX	Energy dispersive X-ray (Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi)
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
IEA	International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle (Entegre Gazlaştırma Kombine Döngüsü)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
MEA	Monoetanolamin
MDEA	Metildietanolamin
MLD	Molecular layer deposition (Moleküler katman biriktirme)
MOF	Metal–organic framework
PEG	Polietilenglikol
PPM	Parts Per Million
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TGA	Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik analiz)
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Difraktometresi)
XRF	X-Ray Fluorescence (X-Işını Floresansı)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yıllara göre açığa çıkan atık miktarı [31]	7
Şekil 2.2 Sürdürülebilirliği etkileyen faktörleri gösteren diyagramlar [36]	10
Şekil 2.3 1 ton cam atığın geri dönüşümünden sağlanan kazanç [43].....	12
Şekil 3. 1 Öngörülen CO ₂ azaltım senaryosu	14
Şekil 3. 2 CO ₂ yakalamada mevcut durum.....	15
Şekil 3. 3 CO ₂ yakalama, taşıma ve depolama teknolojisi	16
Şekil 3. 4 Farklı yöntemlerle CO ₂ yakalama şeması	17
Şekil 4. 1 Sol-jel formunun gösterimi	26
Şekil 4. 2 Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi.....	27
Şekil 4. 3 Sol-jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler.....	28
Şekil 4. 4 Süperkritik kurutma düzeneği [84].....	29
Şekil 4. 5 Aerojellerin sınıflandırması.....	30
Şekil 4. 6 Aerojel ve kserojel üretimi	31
Şekil 4. 7 Atmosferik şartlarda üretilen hidrofobik silika aerojel akış şeması	33
Şekil 5. 1 Silika çözeltisinin üretim aşamaları	40
Şekil 5. 2 Kserojel üretim aşamaları.....	40
Şekil 6. 1 XRD analiz sonuçları a)Füzyon işlemi ile elde edilen eriyik, b)Füzyon işlemi sonrasında elde edilen atık	43
Şekil 6. 2 Farklı pH’larda üretilen numunelerin XRD grafikleri	45
Şekil 6. 3 Farklı yaşlandırma sürelerinde üretilen numunelerin XRD grafikleri ..	47
Şekil 6. 4 Farklı asitlerden üretilen numunelerin XRD grafikleri	49
Şekil 6. 5 Farklı kurutma koşullarında üretilen numunelerin XRD grafikleri.....	51
Şekil 6. 6 H10-24A’nın XRD grafiği.....	53
Şekil 6. 7 H10-24A’nın N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	54
Şekil 6. 8 H10-24A’nın CO ₂ tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	55

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1 Kimyasal malzemeler ve kullanıldıkları aşamalar.....	37
Tablo 5.2 Üretim koşulları	41
Tablo 6.1 Camın kimyasal kompozisyonu (% ağı.)	42
Tablo 6.2 Elde edilen silika çözeltisinin kimyasal analiz sonucu	42
Tablo 6.3 Farklı pH'larda ve yaşlandırma süreslerinde üretilen numunelerin dokusal özellikleri ve CO ₂ analiz sonuçları	48
Tablo 6.4 Farklı asitlerden farklı sürelerde ve pH 10'da üretilen numunelerin dokusal özellikleri ve CO ₂ analiz sonuçları	50
Tablo 6.5 Farklı kurutma koşullarında üretilen numunelerin dokusal özellikleri ve CO ₂ analiz sonuçları	52

Cam Atıklarından Silika Bazlı Malzeme Sentezi ve CO₂ Adsorpsiyonunda Kullanımının İncelenmesi

Tutku TOPKAYA KOCAMAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ

Bulunduğumuz yüzyıl içerisinde özellikle sera gazı emisyonlarının artışı nedeniyle yeryüzünde meydana gelen belirgin sıcaklık artışı iklim değişikliklerine neden olmuştur. İklim değişikliği kavramı “atmosferdeki sera gazı birikimlerinin insan kaynaklı etkilerle aşırı derecede artmasıyla küresel iklim sisteminde ve bunun sonucunda ekosistemlerde gerçekleşen değişiklikler” şeklinde tanımlanmıştır. İklim değişikliğinin önüne geçmek için kaynaktan sera gazlarının özellikle de CO₂’nin tutulması, son dönemde ülkelerin de koyduğu regülasyonlar, yapılan anlaşmalar (Paris Anlaşması) ve hazırlanan eylem planlarıyla da giderek üzerine yoğunlaşılan konu haline gelmiştir. Cam endüstrisinde fırınlarda yoğun doğalgaz kullanımı yüksek miktarda karbon salımına neden olduğundan, bu işletmeler yanma sonrası karbon emisyonunu azaltma konusunda araştırmalarına yön vermişlerdir. Bu araştırmalarda sürdürülebilirlik kavramını öne çıkararak minimum enerji ve maliyet ile adsorban sentezine yönelmiş ve atık camların bu bağlamda değerlendirilmesine ilgi duymuşlardır. CO₂ yakalama ile ilgilenen araştırmacılar, maliyet, enerji sarfiyatı ve kısa zaman gibi avantajlarından dolayı adsorpsiyonu bu amaç için en uygun teknik olarak görmektedir. CO₂ adsorpsiyon çalışmalarında katı

adsorban olarak, aktif karbon, mezogözenekli silikalar, grafen bazlı maddeler, metal organik kafesler (MOF) ve katmanlı çift hidroksitler (LDH) sıklıkla kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında atık camlardan silika kserojel üretilerek, ilk kez üretime etki eden parametreler (asit tipi, pH, yaşlandırma süresi ve kurutma koşulu) ayrıntılı incelenerek üretilen adsorbanların CO₂ adsorplama kapasiteleri belirlenecektir. Elde edilen sonuçlara göre optimum üretim koşulları belirlenecektir.

Anahtar Kelimeler: Kserojel, cam atığı, CO₂ yakalama, füzyon, atık değerlendirme.



Synthesis of Silica-Based Material from Glass Waste and Investigation for CO₂ Adsorption

Tutku TOPKAYA KOCAMAN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Müge SARI YILMAZ

During the century we are in, the significant increase in temperature on earth, especially due to the increase in greenhouse gas emissions, has caused climate changes. The concept of climate change has been defined as “changes in the global climate system and, as a result, in ecosystems, due to the excessive increase in greenhouse gas accumulations in the atmosphere due to human-induced effects”. To prevent climate change, the capture of greenhouse gases, especially CO₂, from the source has become a subject that has been increasingly focused on with the regulations, agreements made (Paris Agreement) and prepared action plans recently. Since the intense use of natural gas in furnaces in the glass industry causes a high amount of carbon emissions, these enterprises have directed their research on reducing carbon emissions after combustion. In these studies, they emphasized the concept of sustainability and focused on the synthesis of adsorbent with minimum energy and cost, and they were interested in the evaluation of waste glass in this context. Researchers interested in CO₂ capture see adsorption as the most suitable technique for this purpose, due to its advantages such as cost, energy consumption and short time. Activated carbon, mesoporous silicas, graphene-based materials, metal-organic frameworks (MOF) and double layer hydroxides (LDH)

are frequently used as solid adsorbent in CO₂ adsorption studies. In this thesis, silica xerogel will be produced from waste glass, and the parameters affecting the production (acid type, pH, aging time and drying condition) will be examined in detail for the first time, and the CO₂ adsorption capacity of the produced adsorbents will be determined. Optimum production conditions will be determined according to the results obtained.

Keywords: Xerogel, glass waste, CO₂ capture, fusion, waste utilization.



Cam, çeşitli mineral ve kimyasal hammaddelerin (kuvars kumu, boraks, renklendirici oksitler, berraklaştırıcı oksitler, sodyum ve potasyum feldspat vb.) eritilip ardından soğutulmasıyla elde edilen amorf bir katıdır. Cam, antik çağlardan beri pratik ve dekoratif nesneler haline getirilmiştir ve bina inşaatı, ev eşyaları, telekomünikasyon, ambalaj, otomotiv, yalıtım malzemesi gibi birçok farklı uygulama için kullanılmıştır [1]. Geniş kullanım yelpazesine sahip cam yüksek miktarlarda atık oluşturmaktadır. Geri dönüşümü en kolay ve verimli maddelerden biridir. Cam atıklar başlıca alışveriş merkezleri, ev, işletme, kurum, market ve restoran gibi alanlarda oluşmaktadır. Aynı zamanda cam endüstrisinde işletme içerisinde çeşitli nedenlerden dolayı atılan veya işletme zeminlerinden toplanan camlar da atık olarak kullanılmaktadır. Cam atıklar doğada 4000 yılda yok olmaktadır ve çevreye bırakıldıklarında en büyük tehlikesi orman yangınlarına sebep olmasıdır. Bu nedenle camın geri dönüşümü sürdürülebilir ekonomi için faydalı çevreye zararı açısından ise gereklidir.

Sera gazlarının atmosfere salınmasıyla küresel ısınma tehditi her geçen gün artmakta ve bu zararlı sera gazları emisyonlarının yaklaşık %60'ı da CO₂'den kaynaklanmaktadır [2]. Atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu hem deniz seviyesinin hem de küresel ortalama sıcaklığın yükselmesi açısından iklim değişikliği gibi çevrenin çok ciddi sonuçlarıyla 400 ppm değerine ulaşmıştır. 400 ppm seviyesinin aşılması, ortalama sıcaklıklardaki artışın tehlikeli seviyelere ulaşması için kritik eşiğin aşılması anlamına gelmektedir [3]. Bilim insanlarına göre atmosferdeki CO₂ oranı artışının temel nedeni insan kaynaklı faaliyetlerdir. İnsan kaynaklı tüm CO₂ emisyonlarının %87'si kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Geri kalanı ise ormanların yok olmasından, arazilerin amaç dışı kullanımından kaynaklı değişikliklerden (%9) ve ayrıca çimento üretimi gibi bazı endüstriyel işletmelerden (%4) kaynaklanmaktadır. En büyük pay, fosil yakıtların kullanımı nedeniyle enerji sektörüne aittir. Küresel olarak CO₂'deki artış, dünyadaki gaz bariyerini artırarak küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu, ortalama deniz seviyesindeki bir değişiklik veya değişen iklim

koşulları ve yağış düzenleri gibi bir dizi katastrofik olaylara yol açmaktadır. Ayrıca daha yüksek konsantrasyonlarda CO₂ solunması durumunda insanlar ve hayvanlar da nefes darlığı yaşayabilir.

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA), CO₂ emisyonlarından kaynaklı bizleri bekleyen iklim değişikliği problemlerini en aza indirmek için güçlü çözüm olarak karbon yakalama ve depolama (CCS) teknolojilerini önermektedir [4]. Absorpsiyon [5,6], fiziksel/kimyasal adsorpsiyon [7,8], membran [6,9,10], kriyojenik prosesler [11,12] ve bunların iki veya daha fazlasını birleştiren hibrit süreçler gibi birçok CCS teknolojisi CO₂'nin tutulması için geliştirilmiştir.

Literatüre göre, sulu alkanolamin çözeltilisinin kullanıldığı kimyasal absorpsiyon işlemi belirtilen yöntemler arasında CO₂'nin tutulması için en uygun teknoloji olarak belirtilmiştir [13,14]. Bununla birlikte, bu proseste kullanılan ekipman [15] için alkanolamin sulu çözeltilisinin korozyon hasarı, rejenerasyon sırasında yüksek enerji tüketimi ve yüksek hacimli emici gereksinimi, bu işlemi dezavantajlı hale getirmektedir. Amin temizleme işleminin dezavantajlarını önlemek adına, katı destekli amin bazlı sorbentlerin geliştirilmesi önerilmiştir [16,17]. Bu yöntemde amin grupları, adsorpsiyon kapasitesini ve kütle transfer yüzey alanını artırmak için gözenekli adsorbanlara dahil edilirler [18]. Bu bağlamda, silika aerojellerin CO₂ yakalama işlemleri için katı destek olarak uygulanması, yüksek gözeneklilik, geniş spesifik yüzey alanı, büyük gözenek hacmi ve mezogözenekli yapılar gibi üstün özelliklerinden dolayı büyük ilgi odağı haline gelmiştir [19,20]. Ayrıca silika aerojellerin amin grupları ile modifikasyonu, amin türlerinin reaksiyon avantajları (yüksek CO₂ seçiciliği) ve silika aerojellerin gözenekli yapısı (yüksek yüzey alanı) sayesinde CO₂ yakalama kapasitesini ve seçiciliğini geliştirmektedir [21,22]. Literatürde amin modifikasyonlu silika aerojellerin sentezine ve bunların CO₂ adsorplama özelliklerinin incelenmesine odaklanan çalışmalar mevcuttur [20].

Bu tez çalışması kapsamında Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'den temin edilen cam atıklarından silika kserojel üretimi gerçekleştirilerek, üretim parametreleri ayrıntılı olarak incelenecektir. Ayrıca, sentezlenen kserojel örneklerinin CO₂ yakalama performansları belirlenecektir. Buna ek olarak örneklerin X ışınları difraktometresi (XRD) ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyon analizleri yapılarak CO₂ yakalama performanslarına göre optimum sentez koşulları belirlenecektir.

1.1 Literatür Özeti

Literatürde CO₂ yakalamada kullanılan silika bazlı katı maddelerle ilgili yapılan birçok çalışma mevcuttur. Sarı Yılmaz, CO₂ adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için amin modifiyeli içi boş gözenekli silika (HMS)@Mg-Al katmanlı çift hidroksit (LDH) kompozitini CO₂ yakalama kapasitesini incelemek için hazırlamıştır. TGA cihazı kullanılarak, hazırlanan adsorbanların farklı sıcaklıklardaki CO₂ adsorpsiyon performansları incelenmiş olup, amin ile modifiye edilmiş HMS@Mg-Al LDH ve HMS maddeleri 75 °C'de sırasıyla 1,28 ve 1,57 mmol.g⁻¹ olmak üzere maksimum CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri sergilemişlerdir. Ayrıca, aminle modifiye edilmiş HMS@Mg-Al LDH kompoziti diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında, 25 °C'de en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sergilediği bulunmuştur. Aminle modifiye edilmiş adsorbanlar, birbirini takip eden dört adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü boyunca kararlı adsorpsiyon performansı sergilemişlerdir [23]. Sarı Yılmaz diğer çalışmasında ise, aminosilan ile modifiye edilmiş MCM-41 ve SBA-15 gözenekli silikaları altın madeni atığından ekstrakte edilen sodyum silikat kullanılarak sentezlenmiş, amin modifikasyonu öncesi ve sonrasındaki farklılıkları karşılaştırmak amacıyla saf silika kaynağından sentezlenen gözenekli silika kullanılmıştır. Sentezlenen adsorbanların CO₂ adsorpsiyon analizleri 25, 75 ve 100 °C'de gerçekleştirilmiş ve MCM-41'in ve saf silikadan aminosilanla modifiye edilmiş SBA-15'in, 1.55 ve 1.37 mmol.g⁻¹ ile en yüksek adsorpsiyon kapasitelerini sergilediği görülmüştür. Aminosilan modifiyeli numunelerin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin, amin içeriklerinden kaynaklı özgül yüzey alanının artırılması sayesinde sağlandığı açıklanmış, ayrıca aminosilanla modifiye edilmiş numuneler, dört adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra başarılı bir tekrar kullanılabilirlik göstermişlerdir [24].

Ji ve ekibi, KOH ile aktive edilen yeni bir aktif karbon geliştirmiş ve dokusal özellikleri, adsorpsiyon/desorpsiyon sıcaklıklarını, desorpsiyon ısını incelemiştir. Hızlı bir uygulamada açığa çıkabilecek faydaları değerlendirmek için sıcaklık salımlı adsorpsiyon prosesi ile birleştirilmiş bir güneş enerjisi destekli kömür yakıtlı elektrik santralinin tekno-ekonomik incelenmesi yapılmıştır. Sonuçlar, malzemenin düşük bir desorpsiyon sıcaklığında (70 °C'de 1,42 mmol.g⁻¹) mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi (25 °C'de 1,50 mmol.g⁻¹) sergilediğini ve 80 °C'de 1,54 mmol.g⁻¹ yani tamamen desorpsiyon yapabildiğini göstermiştir. Malzemenin düşük

sermaye maliyeti ve rejenerasyon sıcaklığı, yüksek karbon adsorplama kapasitesi ile potansiyel bir çözüm olabileceği belirtilmiştir [25].

Ramos ve ekibi, cam endüstrisinden toplanan SiO_2 (WSi) ve Al_2O_3 (WAl) içeriği yüksek olan cam atıklarının, sabit ve dinamik sistemlerde CO_2 yakalama performanslarını incelemişlerdir. Tüm analizlerde WSi artığı, WAl'den daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, dinamik bir sistemde 20°C 'de ve %16 CO_2 'de $0,97 \text{ mmol.g}^{-1}$ 'lik adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Sıcaklık ve CO_2 konsantrasyonunun her iki atığın yakalama kapasitesi üzerindeki etkisi de analiz edilmiştir. Sonuçlar, hacimce %16 CO_2 ve 20°C koşulları altında, yalancı birinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermiştir. CO_2 tutulumu kanıtlanmıştır; ancak, yakalama kapasitesi WAl için %30'a kıyasla WSi'de yaklaşık %63 daha yüksek çıkmıştır. Bu atık malzemeler, CO_2 yakalamada adsorban olarak kullanılması, bol miktarda cam endüstrisi kalıntısının bertaraf edilmesi ve atık ön arıtma maliyetlerinin azaltılmasında teknolojik bir çözüm sağlamaktadır. Ayrıca farklı koşullar altında verimli CO_2 yakalaması ve endüstriyel sistemlerde kullanıma yakın bir uygulama sağlaması açısından avantaj oluşturacağı da belirtilmiştir [26].

Lai ve ekibi ise, amin ile fonksiyonelleştirilmiş adsorbanların rejenerasyon kabiliyetini ve adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için uygulanan amin işlevselleştirmede yeni bir fonksiyonelleştirme yöntemi olarak Parçacık Moleküler Katman Biriktirme (MLD)'yi tanıtmışlardır. Çalışma (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) ve N1-(3-trimetoksisililpropil)dietilen triamin (TMPTA) için doğrulanmıştır. Her iki öncü malzeme, su ile ikili bir reaksiyonda 150°C 'de biriktirilmiştir. Amin fonksiyonel gruplarının adsorpsiyon kapasitesi, MLD döngülerinin sayısı arttıkça yaklaşık $0,005 \text{ mmol/m}^2$ 'ye yükselmiştir. Düşük sıcaklıklarda ve 25 döngüde aktif bölgelerin sabit rejenerasyonu hem APTES hem de TMPTA işlevselleştirilmiş sorbent tarafından gösterilmiştir ve bu durum CO_2 yakalama sürecinde bir sorbenti işlevselleştirmede kullanılan MLD işleminin ilk çalışması olmuş ve TMPTA'nın MLD için kullanımı ilk kez gerçekleşmiştir [27].

Venet ve ekibi, gözenek boyutunun ve adsorbandaki nem içeriğinin CO_2 adsorpsiyonu ve desorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmış, gözenekli silikadaki farklı su tiplerinin miktarlarını, bağlı ve serbest su için yaklaşık %25 ve %75 olarak belirlemişlerdir. Rehidrasyon kinetiği son derece yavaştır, 4 gün sonra %60 geri

kazanım, malzemenin olduğu gibi birkaç saatten fazla kullanılabileceğini göstermiştir. Saf gaz halindeki CO₂ ve CH₄'ün ve bunların karışımlarının farklı basınçlardaki adsorpsiyon izotermi, sentezlenen malzemeler arasında mikro gözenekli hidrofilik silika, düşük CO₂ içeriği ve düşük basınçta CO₂ adsorpsiyon kapasitesi (2,8 mmol.g⁻¹) olup iyi bir performans sergilemiştir. Ayrıca endüstriyel ölçekte kullanım ihtimali sağlayarak rekabetçi ve ucuz silika malzemeleri geliştirilebileceğini göstermiştir [28].

Policicchio ve ekibi ise, MCM-41 malzemesini, modifiye edilmiş bir Stober işlemiyle sentezlemiş ve CO₂ yakalama özelliklerini, 15 bar ve oda sıcaklığında incelemişlerdir. Bu çalışma, iyileştirilmiş CO₂ yakalama performanslarına sahip gözenekli silika malzemelerinin gelecekteki tasarımını ve hazırlanmasını uygun şekilde ele almak için önemli bir çalışmadır [29]. Owoeye ve ekibi ise belediye tarafından toplanan farklı renklerdeki (yeşil, kehribar, renksiz) atık camları öncelikle yıkama, öğütme ve eleme gibi ön işlemlerden geçirerek nano-boyutlu silika kserojel sentezi için kullanmışlardır. Ardından toz halindeki camlar 320 ml 3M NaOH solüsyonu ile reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon altında 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla 200 °C ve 40 rpm'de sürekli karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti süzülerek sodyum silikat çözeltileri elde edilmiştir. Silikat çözeltilerine 3M HCl sürekli karıştırılarak yavaşça eklenmiş ve böylece beyaz jel benzeri bir karışım (pH <10'da) elde edilmiştir. Jel 18 saat bekletilerek (yaşlandırma) süzülmüş ve 80°C'de 12 saat etüvde kurutularak yüksek saflıkta silika jel partikülleri elde edilmiştir. Sonuçlar, sentezlenen nano boyutlu silika parçacıklarının 0,031 (31 nm) µm ile 0,051 (51 nm) µm arasında değiştiğini göstermektedir [30].

1.2 Tezin Amacı

Küresel ısınma ve çevresel etkileri göz önüne alındığında, CO₂'nin çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerini azaltmak için özellikle cam, çimento ve demir çelik sanayi gibi ciddi CO₂ potansiyeline sahip işletmelerden CO₂'nin yakalanması veya geri kazanılması önem taşımaktadır. CO₂'yi işletmelerden uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler olmasına rağmen atıktan elde edilen katı adsorbanla CO₂'nin adsorpsiyonu en etkili ve uygun maliyetli yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir.

Bu tezin amacı, ülkemizde bol miktarda açığa çıkan cam atıklarının geri dönüşümünü sağlamak için, belirlenen optimum koşullarda atıktan silika bazlı kserojelin elde edilmesi ve CO₂ yakalama çalışmalarında kullanılmasıdır. Literatürde cam atıklardan kserojel eldesi ile ilgili tek çalışmanın bulunmasının yanı sıra, endüstriyel cam atıklarından kserojel üretilip ilk kez ayrıntılı olarak üretime etki eden parametrelerin (kurutma koşulları, farklı asit tipi pH ve yaşlandırma süresi) incelenmesi ve elde edilen ürünlerin CO₂ yakalama çalışmalarında kullanılmasına yönelik boşluk bulunmaktadır. Bu bağlamda yapılan çalışmalar literatürdeki bu boşluğu dolduracak, dolayısıyla da tez çalışmasının özgün değerini oluşturacaktır.

Tez çalışmasının sonucunda cam atığından üretilecek adsorbentin düşük maliyetli ve hızlı temin edilebilirliği endüstri de CO₂ yakalamasına yönelik çalışmalara, elde edilen bilgilerle literatüre ve sürdürülebilir ekonomiye katkı sağlayacaktır.

1.3 Hipotez

Geliştirilecek silika kserojel adsorbanın düşük maliyetli ve yüksek CO₂ tutma kapasitesine (1 mmol.g⁻¹'den daha büyük) sahip bir malzeme olması beklenmektedir.

Günümüzde artan sanayileşme, insan talepleri doğrultusunda ürün çeşitliliğinin artması ve nüfusa bağlı olarak üretim kapasitesinin artması gibi birçok nedenin sonucunda hem ürün sayısında hem de oluşan atık miktarında ciddi bir artış yaşanmaktadır. Atık miktarındaki artışın kontrol edilebilir bir düzeye indirilmesi veya var olan atıkların birçok alanda insanların yararına olacak şekilde işlevsel hale getirilmesine atık yönetimi denir. Geçmişte atık yönetimi kavramı genel olarak toplama, taşıma ve depolama yöntemleriyle sağlanmaktaydı ancak gün geçtikçe bu uygulamanın yetersiz kaldığı ve daha farklı etkin yöntemlerin geliştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Atık yönetimi konusunda yapılan çalışmalar, projeler, devlet ya da şirketler tarafından sağlanan fonlar, atıkların doğru yönetilmesi gerektiğine dair farkındalığın her geçen gün arttığını göstermektedir [31].



Şekil 2.1 Yıllara göre açığa çıkan atık miktarı [31]

Atıklar fiziksel durumlarına göre temel olarak belediye katı atıkları, sıvı atıklar ve gaz atıklar olarak üçe ayrılabilir. Belediye katı atıkları, evsel, ticari ve/veya endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan ve tüketici tarafından artık işe yaramadığı gerekçesiyle atılan, çevre, insan sağlığı ve diğer nedenlerle düzenli olarak bertaraf edilmesi gereken maddeler olarak tanımlanmaktadır. Katı atıklar, endüstriyel üretim, evsel atıklar ve hastane gibi sağlık kuruluşlarında oluşan tıbbi atıklardan

kaynaklanan istenmeyen yan ürünler olarak karşımıza çıkmaktadır. Katı atıkların bertarafı veya etkin bir şekilde yeniden kullanılması için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar düzenli depolama, kompostlaştırma, yeniden kullanım, geri dönüşüm, geri kazanım ve yakmadır [32]. Düzensiz depolama yöntemi uygulanırken belediye katı atıkları bertaraf edilmek üzere toplanmakta ve herhangi bir önlem alınmadan rastgele boş arazilere bırakılmaktadır. Atıkların düzensiz toplanması ve kontrolsüz bertarafı hava kirliliği, çevre ve görüntü kirliliği gibi çeşitli sorunlara yol açabilmektedir. Düzenli depolama yöntemi ise, tekrar kullanılamayan, üreticisinin kar elde edemeyeceği, insanlara ve çevreye zarar verebilecek atıkların fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre belirli sınıflandırmalar yapılarak düzenli olarak bertaraf edilmesidir. Düzensiz depolama yöntemine göre daha az olumsuz yönü olsa da çok etkili bir yöntem olduğu söylenemez. Kompostlaştırma, termofilik koşullar altında mikrobiyolojik faaliyetlerle ısıtmaya tabi tutulan katı atıklardaki organik maddelerin biyobozunmasını ve stabilizasyonunu sağlayan bir katı atık bertaraf yöntemidir [33]. Kompostlama, termofilik koşullar altında mikrobiyolojik aktivitelerle ısıtmaya tabi tutulan katı atıklardaki organik maddelerin biyobozunmasını ve stabilizasyonunu sağlayan bir katı atık bertaraf yöntemidir. Kompostlaştırma işleminin en faydalı özelliklerinden biri de işlem sonucunda elde edilen kompostun gübre olarak kullanılabilmesidir. Kompostun gübre olarak kullanılabilmesi için, işlem sırasında tüm organik moleküller ayrışmaz. Böylece kompost toprakla karıştığında organik bileşiklerin kaynağı haline gelir. Yeniden kullanım, bir atığın kullanım ömrünün sonuna kadar temizlik dışında herhangi bir işlem görmeden aynı veya farklı bir amaç için kullanılmasıdır. Geri dönüşüm ise, kullanılmayacak ancak geri dönüştürülebilecek bir atık prosesi için hammadde ihtiyacının karşılanmasıdır. Bir şirketin gider tablosunda hammadde maliyetlerinin oldukça yüksek bir paya sahip olduğu düşünülürse, atıkların geri dönüşüm yoluyla yeniden hammadde olarak kullanılması ciddi ekonomik faydalar sağlamaktadır. Ayrıca atıklar geri dönüşüm ile hammadde olarak kullanılmadığında mevcut atıkların toplanması, depolanması ve bertaraf edilmesi gibi işlemler de yapılmak zorunda kalınmakta bu da ekstra maliyet anlamına gelmektedir. Yakma işlemi atığın hacmini yok etmek veya azaltmak için yüksek sıcaklık ve bol oksijen kullanılarak yakılmasıdır. Bu yöntem sayesinde atıkların depolanması için gerekli alan azalır. Bu yöntemin

olumlu yönlerinden biri de gerekli enerji ihtiyacının bir kısmının yanma işlemi sırasında açığa çıkan enerji kullanılarak karşılanabilmesidir.

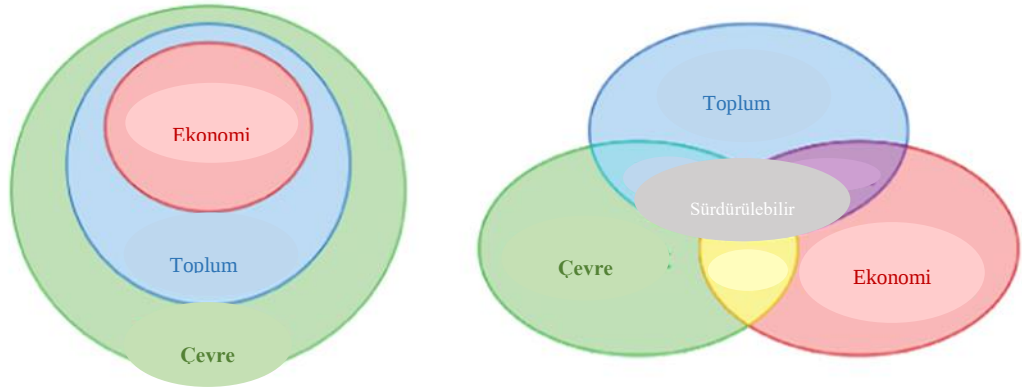
2.1 Atık Yönetim Prosesi

Atık yönetimi, geniş bir zaman dilimine yayılan ve birçok operasyon gerektiren bir süreçtir. Atık yönetimi süreci, atığın ilk anından son arıtmaya kadar olan süreçler dikkate alınarak dört bölüme ayrılmıştır. İlk aşama olan atık üretiminde, endüstriyel üretim firmalarının istenmeyen ürün olarak ürettikleri yan ürünler, günlük hayatta kullanılan ve ömrünü tamamlayan malzemeler gibi birçok farklı madde atık olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu atıkların çevre ve görüntü kirliliğine yol açmaması ve mümkünse tekrar kullanılmasını sağlamak için bazı işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Atık yönetimi sürecinin ikinci adımı toplama ve depolamadır. Bu aşamada söz konusu atıklar, bazen rastgele olarak toplanmakta, bazen belirli sınıflara ayrılarak bertaraf edilmekte ve bir sonraki operasyon için bir süre depolanmaktadır [34]. Atık yönetiminin üçüncü adımı arıtma veya yeniden işlemedir. Bu adımda daha önce toplanıp bir süre depolanan atıklara ne tür bir arıtma uygulanacağına karar verilir. Atığın durumuna göre, örneğin tekrar kullanılamayacak bir madde ise yakma, gazlaştırma ve parçalama gibi işlemler uygulanarak yok edilir. Atık yönetiminin son aşaması nihai düzenlemedir. Tüm prosesler tamamlandıktan sonra geri dönüştürülebilir atıklar tekrar hammadde olarak kullanılmak üzere üretim tesislerine gönderilmektedir. Tüm bu süreçlerin amacı, atıkları en verimli şekilde bertaraf etmektir. Elbette ülkelerin uyguladıkları atık yönetim biçimleri gelişmişlik düzeylerine, ekonomik durumlarına ve üretim hacimlerine göre farklılık göstermektedir. Ancak yöntem ne olursa olsun tüm ülkelerin ortak hedefi mevcut kaynakların tükenmesini önlemek ve sürdürülebilirliği sağlamaktır [35].

2.2 Sürdürülebilirlik

Sürdürülebilirlik kavramı ilk kez 1987 yılında Norveç Başbakanı Gro Harlem Brundtland başkanlığındaki Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Komisyonu'nun "Ortak Geleceğimiz" raporunda kullanılmıştır. Sürdürülebilirlik birçok tanımı olmasına rağmen günümüzde var olan doğal ve yenilenebilir kaynakları kullanırken bu kaynakları gelecek nesillere zarar vermeden aktarma amacıdır. Başta insan olmak üzere tüm canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri için

sağlıklı bir ekosisteme, doğal kaynaklara ve zarar görmemiş bir çevreye ihtiyaçları vardır. Bu nedenle sürekli üretimin sağlanabilmesi için mevcut kaynakların doğru kullanımı son derece önemlidir. Sürdürülebilirliğin sağlanmasında rol oynayan üç ana faktör vardır. Bunlar ekonomi, toplum ve çevredir [36].



Şekil 2.2 Sürdürülebilirliği etkileyen faktörleri gösteren diyagramlar [36]

Bu üç faktör iç içe geçmiştir ve birbirinden bağımsız düşünülemez. Sürdürülebilirlik ekonomik açıdan ele alındığında, mal ve hizmet açısından üretimin devamının sağlanması ve dolayısıyla kesintisiz para akışının sağlanması olarak yorumlanabilir. Çevresel sürdürülebilirlik ise yenilenebilir kaynakların zarar görmeden bilinçli kullanımını, yenilenemeyen kaynakların ise tasarruflu ve planlı kullanılarak korunmasını ve gelecek nesillere aktarılmasını içermektedir. Toplumsal sürdürülebilirlik, eşitlik ve eğitim, toplumsal barış ve huzurun sağlanması gibi alanlarda belirli bir düzenin kurulması ve sürekliliğinin sağlanmasını ifade eder. Sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi için tüm bu faktörlerin aynı anda ve birbirini tamamlayacak şekilde sağlanması gerekmektedir. Aksi takdirde doğal kaynakların tükenmesi, ekosistemin bozulması ve üretimin kesintiye uğraması gibi pek çok istenmeyen sonuçla karşılaşılabilir [36].

2.3 Atık Cam Yönetimi

Yer kabuğunda bol miktarda bulunan doğal ham maddelerden üretilen amorf bir katı olan cam üretim sürecinde hammaddelerden gelen elementler oksijen köprüleriyle birbirine bağlanan yeni bir rastgele ağ oluşturur. Farklı kimyasal kompozisyonlarından cam elde edilebilir ve bu farklı kompozisyonlar son ürünün mekanik, elektriksel, kimyasal, optik ve termal özelliklerini değiştirir [37]. En

bilinen ve en çok kullanılan cam türü esas olarak silikon dioksit (%71-75), sodyum oksit (%12-16) ve kalsiyum oksitten (%10-15) oluşan soda-kireç camıdır [39]. Yüksek sıcaklıklarda (1500-1600 °C) birlikte eritilen hammaddelerin karışımı sıvıya benzer bir yapıya sahip olan ancak ortam sıcaklığında katı gibi davranan camı oluşturur ve bu nedenle cam dökülebilir, üflenebilir, preslenebilir ve kalıplanabilir bir forma sahip olup bu özelliğinden kaynaklı cam endüstrisi farklı ürünleri, uygulamaları ve pazarları kapsayan sektörlerle hizmet eder [37,39].

Günümüzde cam hem otomotiv, yapı, ambalaj ve ev eşyası gibi geleneksel olarak kabul edilen sektörlerde hem de uzay araştırmaları, tıbbi araştırmalar, optik ve telekomünikasyon gibi yüksek teknoloji uygulamaları gibi daha yenilikçi olan sektörlerde kilit rol oynayan en önemli malzemelerden biri haline gelmiştir. Dünya çapında ana cam sektörleri şunlardır: gıda, içecek, kozmetik ve ilaç vb. ambalajlamada kullanılan çok çeşitli ürünleri içeren dünyanın en büyük cam sektörü olan ambalaj camı; bina, ulaşım ve fotovoltaik enerjide kullanılan ürünleri içeren ikinci en büyük düz cam; yalıtım, çatı kaplama, kompozit malzemelerin güçlendirilmesi vb. için filament cam ve cam yünü; sırasıyla bardak, fırın kabı, optik camı, elektrikli ekipman ekranlarını ve aydınlatma camını içeren cam ev eşyaları ve özel camlardır [37,38].

Cam üretim süreci, yüksek miktarlarda yenilenemeyen kaynak ve enerji (termal yakıtlar ve elektrik gücü) tüketen yüksek hacimli bir süreçtir [38,39]. Bu nedenle, enerji ve kaynak yoğun bir endüstridir ve demir çelik, alüminyum, çimento, kağıt hamuru ve kimya endüstrilerinde de olduğu gibi daha yüksek enerji ve kaynak seviyelerine geçişi destekleyen, sürdürülebilirliğe yönelik daha iyi performansın devreye alınmasıyla malzeme verimliliği, düşük karbon emisyonları ve artan kaynak verimliliği merkezi bir öneme sahiptir [40]. Enerji ve malzeme yoğun endüstriyel sektörlerdeki işletmeler, enerji israfını azaltmak ve kaybedilen enerjiyi geri kazanmak için üretim süreçlerinde teknolojik iyileştirmeler ile endüstriyel ve kentsel atıklardan kaynaklanan ikincil ham maddelerin geri dönüştürülmesi dahil olmak üzere çeşitli yollarla enerji tüketimini azaltmanın merkezinde yer alır. Özellikle cam imalatında, geri dönüşüme hazır kırılmış camlar işlenmemiş ham maddelerin yerine harman malzemesi olarak katılır. Kırıklar, cam üretimi ve üretim kesintilerinin endüstriyel prosesi sırasında kalite kontrolünde reddedilen kusurlu ürünlerden veya geri dönüşüm için toplanan ve/veya yeniden işlenen atık camdan

elde ediliyorsa, iç cam kırığı ve dış cam kırığı olarak sınıflandırılır. Bu cam kırıkları, cam ergitme işleminin verimliliğini artırır ve toz, diğer partikül maddeler, sera gazı emisyonları vb. gibi havayı kirletici maddelerin miktarını azaltır [41]. Dolayısıyla, maliyetlerin düşmesine, malzeme ve enerji verimliliğinin iyileştirilmesine ve kirliliğin en aza indirilmesine yol açmaktadır [42,43].



Şekil 2.3 1 ton cam atığının geri dönüşümünden sağlanan kazanç [43]

3

CO₂ TUTMA ve DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ

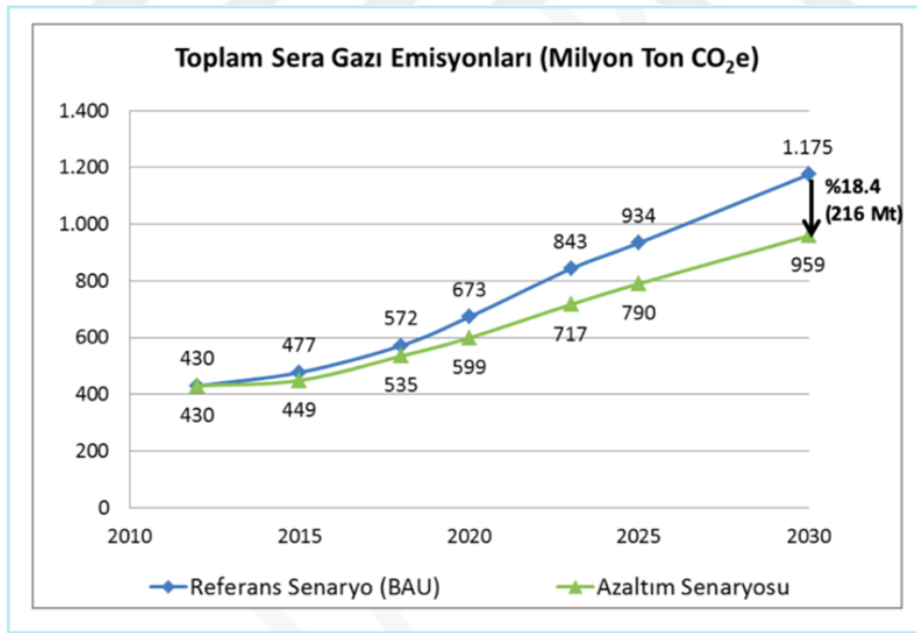
Artan sanayileşme, küresel nüfus ve enerji ihtiyacı gibi nedenlerle fosil yakıtlara olan aşırı ilgiden kaynaklı artış gösteren emisyonlar, endüstriyel çağın başlangıcından bu yana atmosferde ısıyı hapsedmekte ve sera gazı etkisi yaratarak yeryüzü sıcaklığını giderek artırmaktadır. Bu sıcaklık artışı buzulların erimesi, deniz seviyelerinde değişim, okyanus asitlenmeleri gibi iklim anormallikleri ile kendini göstermektedir [25]. Bu değişiklikler sel, kuraklık ve ekosistem tahribatına neden olup, uzun dönemde canlı türlerinin yok olması, küresel ve bölgesel gıda güvensizliği, insan faaliyetleri üzerindeki kısıtlamalar ve ardından gelecek nesiller üzerinde olumsuz etkiler gibi ciddi risklere yol açacaktır [25,44].

İklim değişikliğinin Türkiye’de neden olabileceği çevresel ve sosyo-ekonomik etkiler şu şekilde sıralanabilir [45]:

- Orman yangınlarının artması,
- Özellikle kentlerdeki su kaynakları sorunlarına yenilerinin eklenerek tarımsal ve içme amaçlı su gereksiniminin daha da artması,
- Tarımsal ürünlerin değişebilmesi veya yok olması,
- Baklagil ürünlerinin hemen hepsinde ve önemli ürünlerden fasülyede %21,3, nohutta %8,4, kırmızı mercimekte %12,4 ve yeşil mercimekte %36,7 oranında azalış olması,
- Yumru bitkilerden patatesin üretiminin azalması,
- Şeker pancarının %14,1 oranında azalması,
- Aşırı sıcaklar nedeniyle verimin düşmesi üreticiye de fiyat artışı olarak yansması,
- Hayvan ve bitkilerin doğal yaşam alanlarının daralması ve yeni koşullara uyum sağlayamayan çok sayıdaki bitki, böcek ve kuş türünün ortadan kalkması,
- Kar örtüsünün daha da azalması ve ani kar erimeleri ile kar çığlarının artması,

- Deniz seviyesi yükselmesine bağlı olarak Türkiye'nin yoğun yerleşme, turizm ve tarım alanlarının tehlike altında olması,
- Su varlığındaki değişiklikten ve ısı stresinden kaynaklanan enfeksiyonların ve dolayısıyla sağlık sorunlarının artması,
- Özellikle büyük kentlerde yaz aylarında gece sıcaklıkları belirgin bir biçimde artarak bu da, havalandırma ve soğutma amaçlı enerji tüketiminin artmasına neden olması,
- Normalden daha kurak koşullara bağlı olarak Ege ve Akdeniz bölgelerinde kitlesel boyutlarda olmasa da gözle görülür ağaç kurumalarının gözlenmesi,
- Ağaçların zayıf düşmesi, ormanların fırtına, kar, çığ ve benzeri meteorolojik afet etkilerine karşı direncinin düşmesi ve böylece ormanın yapısının diğer zararlılara karşı dayanıksız hale gelmesi,

Türkiye, 2030 yılı itibariyle sera gazı emisyonlarındaki artışı %18 ile yüzde %21 oranında azaltacağını 30 Eylül 2015'te BM Sekretaryası'na sunduğu ulusal katkı niyet beyanında belirtmiştir (Şekil 3.1) [45].

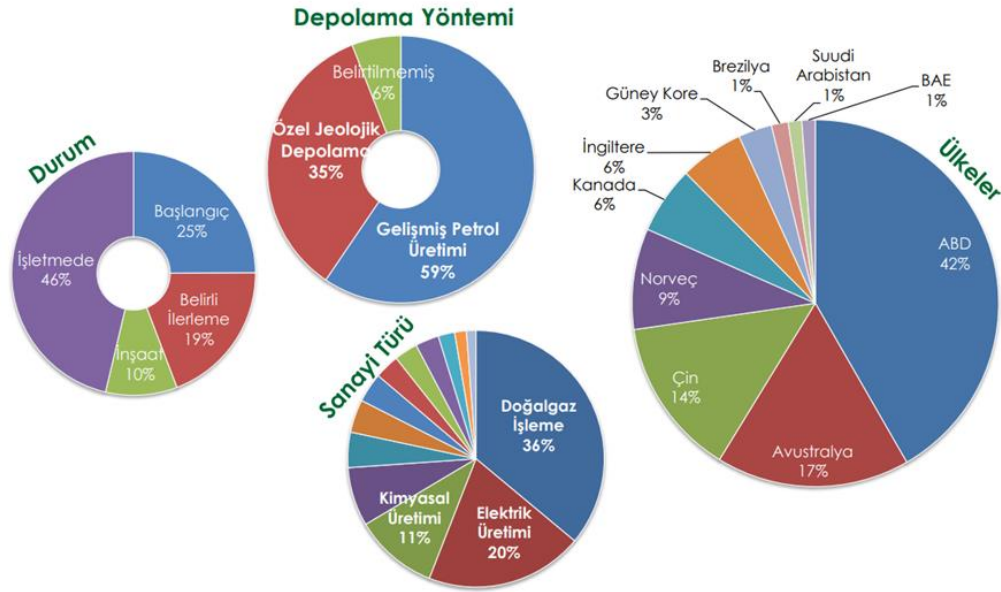


Şekil 3. 1 Öngörülen CO₂ azaltım senaryosu

CO₂, dünya atmosferinin hacimsel olarak %0,04'üne denk gelen yaklaşık 400 ppm içeren ve doğal kaynaklarda bulunan, yeryüzündeki yaşam için hayati bir gazdır. Aşırı fosil yakıt tüketimi, CO₂ emisyonlarının yaklaşık %45'ine sebep olmakta ve küresel sera gazı emisyonlarının yarısından fazlasını oluşturmaktadır [25,44]. CO₂

emisyonusunu azaltmak için, 1997'de 140'tan fazla ülke tarafından onaylanan ve Ekim 2012'deki son iklim zirvesi sırasında uzatılan Kyoto Protokolü'nde önerilen başlıca stratejiler şunlardır:

- Enerjinin verimli kullanımı yoluyla enerji taleplerinin azaltılması, enerji verimliliğinin ve üretkenliğin iyileştirilmesi ve düşük karbonlu sürdürülebilir bir ekonomiye geçişin teşvik edilmesi,
- Güneş enerjisi, nükleer enerji ve biyoteknoloji gibi daha temiz enerji kaynaklarının kullanılması,
- Karbon ayak izini azaltmak ve özellikle sabit kaynaklarda kısa ve orta vadede CO₂ yakalama, taşıma, uzun vadede depolama veya ayırmanın iyileştirilmesi,
- CO₂ içeren malzemelerin üretimi için ana hammadde olarak CO₂ gazının kullanılmasıdır [46]. Şekil 3.2'de toplam CO₂ yakalamada mevcut durum gösterilmektedir [46].



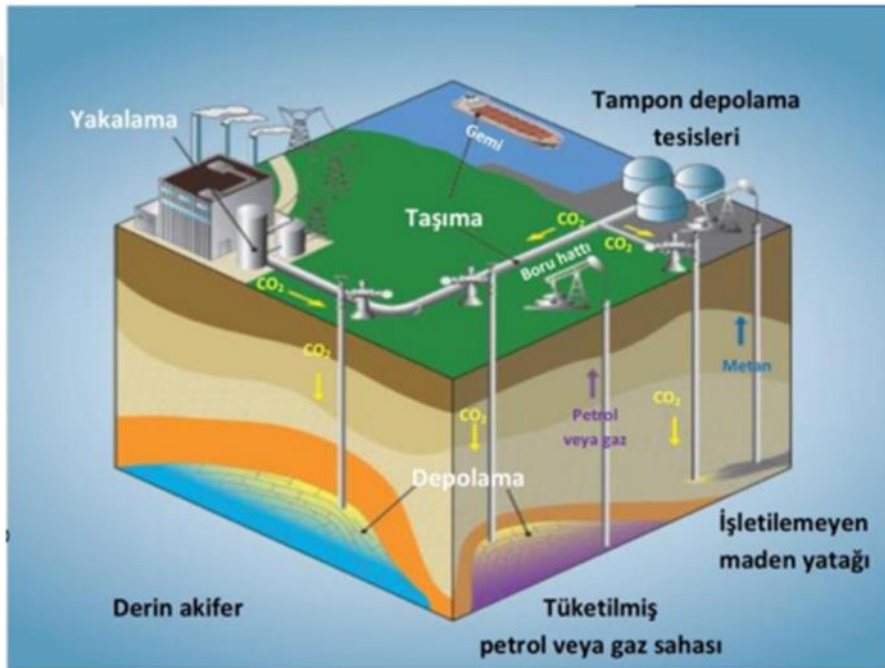
Şekil 3. 2 CO₂ yakalamada mevcut durum

Yenilenebilir enerjiler, doğal gaz kojenerasyonu ve entegre gazlaştırma kombine döngüsü (IGCC) enerji santralleri ve biyoyakıtlar, düşük sera gazı emisyonu önlemek için çözüm olarak görülse de günümüzde daha çok CO₂ yakalama ve depolama teknolojileri emisyon azaltma çalışmaları için dikkat çekmektedir. CO₂ adsorpsiyonu ve depolaması için verimli malzemeler geliştirilerek CO₂

emisyollarının azaltılmasında CCS teknolojileri çözüm sağlamaktadır. Literatürde CO₂ depolama stratejileri;

- (I) Tüklenmiş petrol ve gaz sahalarında, derin tuzlu su akiferlerinde veya madencilği yapılamayan kömür damarlarında (CO₂ havuzları veya katı gaz hidratlarının oluşumu) jeolojik depolama,
- (II) CO₂ gölleri ve deniz çökeltilerinde derin okyanus depolaması,
- (III) İnorganik karbonatlarda endüstriyel fiksasyon şeklindedir [46,47].

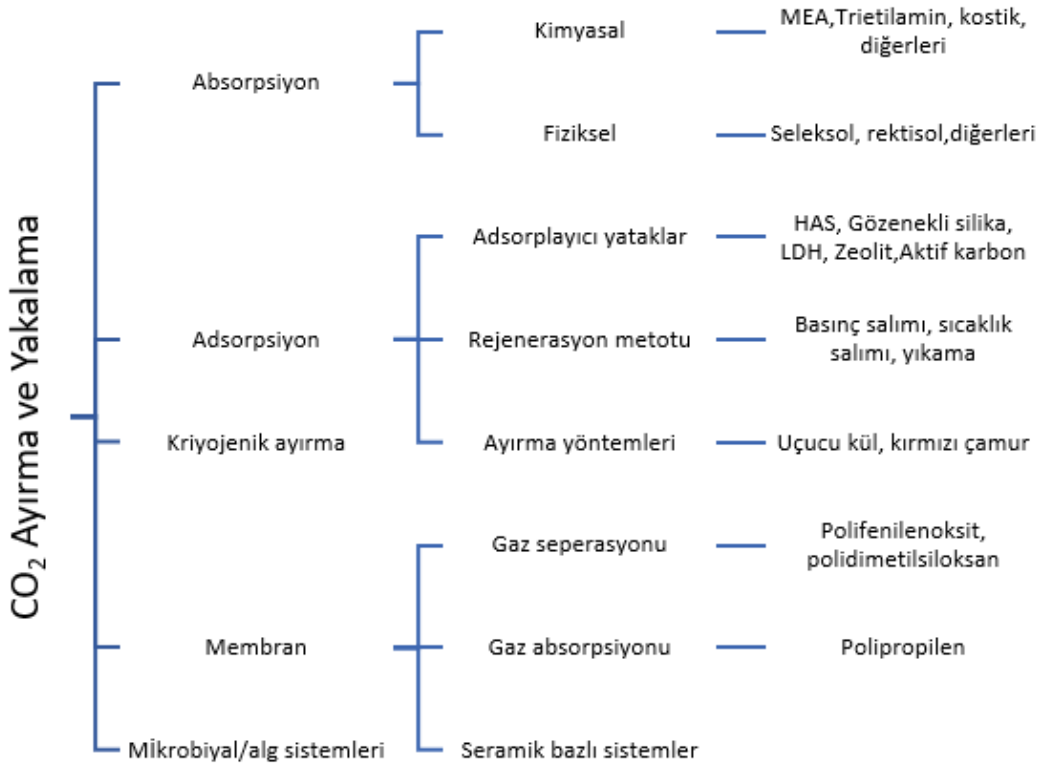
Şekil 3.3'te CO₂ yakalama, taşıma ve depolama teknolojisi ayrıntılı olarak gösterilmektedir [46].



Şekil 3. 3 CO₂ yakalama, taşıma ve depolama teknolojisi

CO₂ yakalama teknolojisi, hava ve proses akışları gibi CO₂ kaynaklarından CO₂'nin uzaklaştırıldığı ve ardından sıkıştırma ile işleme sahalarına taşınması işlemidir [47]. CO₂ yakalama teknolojisinin belirlenmesi, CO₂ kaynaklarının sıcaklığı ve basıncı, CO₂ kısmi konsantrasyonu ve basıncı, safsızlıkların ve kirleticilerin konsantrasyonları, yakalama üreticisinin etkinliği, işlem maliyetleri ve tekniğin çevresel yönleri gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [48]. Literatürde ön yanma ile CO₂ tutma, oksi-gaz yanma ile CO₂ tutma, yanma sonrası CO₂ tutma, hidrat bazlı gaz ayırma, kimyasal döngü yanması, kriyojenik ayırma, membran ile ayırma, absorpsiyon ve adsorpsiyon dahil olmak üzere CO₂ yakalama için çeşitli teknikler

üzerine çalışmalar bulunmaktadır [49]. Ancak bu yöntemler içerisinde basit, ucuz ve enerji tasarruflu olduğu için adsorpsiyon üzerine yapılan literatür çalışmaları daha fazladır [50]. Şekil 3.4 CO₂ yakalama teknolojilerini göstermektedir [51].



Şekil 3. 4 Farklı yöntemlerle CO₂ yakalama şeması

3.1 Ön-Yanma ile CO₂ Yakalama

Ön-yanma prosesi ile CO₂ tutma işleminde kömür, biyokütle ve doğal gaz gibi yakıtlar hava, oksijen ve su ile reaksiyona girmektedir. Reaksiyon sonucunda CO, CO₂ ve H₂ gaz karışımları oluşmaktadır [52]. Endotermik bir şekilde gerçekleşen bu proses 700–850°C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte ve dönüştürme, kısmi oksidasyon veya gazlaştırma olarak adlandırılmaktadır. Bu prosesten sonra oluşan CO, CO₂'ye dönüştürülerek gaz karışımları yaklaşık olarak %60-80 H₂ ve %20-40 CO₂ olacak şekilde bir oran oluşturulur. Diğer bir adım olarak CO₂ – H₂ gaz karışımı soğutulur ve glikol bazlı veya metanol bazlı çözücüler kullanılarak absorpsiyon işlemi ile CO₂ gaz karışımından ayrılabilir [53].

Ön-yanma, Entegre Gazlaştırma Kombine Döngüsü (IGCC) proseslerinde kömürü gaz haline getirmek için uygulanmaktadır. Bu prosesin en önemli faydası yüksek miktarda üretilen, yanması ile hiçbir atık üretmeyen H_2 gazıdır. Bu gazın yanması ile yalnızca su ortaya çıkmaktadır. Ayrıca H_2 gazı havacılık ve kimya sektörlerinin birçok alanında kullanılmaktadır. Sistemin kazan ve baca gazı kısımlarında değişiklik yapılması gerektiğinden dolayı bu prosesin en büyük dezavantajı da maliyetinin yüksek olmasıdır [52,53].

3.2 Oksi-Gaz Yanma ile CO_2 Yakalama

Oksi-gaz yanma yönteminde yakıt saflık oranı oldukça yüksek olan oksijen kullanılarak yakılır ve bu olay ile baca gazlarında oldukça yüksek oranda bulunan CO_2 yakalanır. Yakıtın tamamen saf olan O_2 ile yanması durumunda alev sıcaklığı oldukça yükselir. Bu sıcaklığın yükselmesini önleyebilmek adına bir miktar CO_2 içeren baca gazının sisteme yeniden beslenmesi gerekmektedir [54].

Oksi-gaz yanma işleminde, baca gazının büyük bir kısmı CO_2 içermektedir. Bu kısım %80'den fazladır. Bu proseste CO_2 'nin tutulması fiziksel ayırma yöntemleri ile gerçekleşir ve bu oldukça büyük bir avantajdır. Bu sayede çevresel atık oluşturabilecek herhangi bir reaktif veya çözücü kullanımının önüne geçilmiş olmaktadır. En büyük dezavantaj ise, oksijenin enerji tüketimi ve maliyet açısından oldukça pahalı olmasıdır [54].

3.3 Yanma Sonrası CO_2 Yakalama

Yanma sonrası CO_2 tutma prosesinde, yakıtların hava ile yanması sonucu CO_2 içeren baca gazı üretilmektedir. Bu yanma işlemi ile ortaya çıkan CO_2 içeren baca gazı, kömür ile çalışan elektrik santrallerinde %10-15 arası, doğal gaz ile çalışan elektrik santrallerinde %3-8 arası CO_2 konsantrasyonuna sahiptir. Yanma sonrası ortaya çıkan baca gazı için bir sonraki aşamada CO_2 tutma işlemi gerçekleştirilir [55].

Bu prosesin tasarımında büyük zorluklar yaşanmaktadır çünkü baca gazının sıcaklığı oldukça yüksek ve baca gazında bulunan CO_2 'nin kısmi basıncı oldukça düşüktür. Ayrıca baca gazının az miktarda CO_2 içermesi, proses için etkili kimyasal solventlerin kullanılmasını ve CO_2 'yi serbest bırakabilmek için yüksek miktarda enerjiyi gerekli kılmaktadır, dolayısıyla bu durum büyük bir dezavantaj yaratmaktadır [54].

3.4 Hidrat Bazlı Gaz Ayırma

Gaz hidratlar, düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında oluşan katı kristallerdir. Yüksek oluşum entalpisine sahip, zehirli olmama ve tutuşmama gibi özellikleri mevcuttur. Hidrat bazlı gaz ayırma yöntemi, ön yanma ve yanma sonrası proseslerinde tercih edilen, gaz karışımlarında bulunan CO₂'yi yakalama yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, yüksek oranda CO₂ yakalama kapasitesine sahip olduğu için enerji santrallerinde ve imalat sektöründe kullanılmaktadır [56].

Hidrat bazlı gaz ayırma yöntemi ile tutma işleminde CO₂, su molekülleri tarafından oluşturulan hidrat klatrat yapıda olan konukçu kafesler tarafından tutulmaktadır. Gaz ve H₂O molekülleri birbirlerine güçlü olmayan Van der Waals bağları ile tutunmaktadır [57]. Son aşamada hidrat klatratların ayrıştırılması ile su sıvı hale geçerek CO₂ gazı bir arada olacak şekilde tutulmaktadır [55].

Hidrat bazlı gaz ayırma yöntemi, makul işletim koşulları, yüksek CO₂ seçiciliği, hidrat dönüşüm hızı yüksekliği ve yüksek gaz depolama kapasitesi gibi özellikleri karşılaması gerektiğinden dolayı maliyeti açısından zorlu bir prosestir. Ticari olarak uygulanabilirliği de oldukça güçtür [58].

3.5 Kimyasal Döngü Yanması

Kimyasal döngü yanması gelişmekte olan CO₂ yakalama yöntemlerinden biridir. Bu yöntem kömür, doğal gaz, biyokütle, sentez gazı ve hidrokarbon sıvılar gibi çeşitli yakıtlardan CO₂ yakalanması için kullanılmaktadır [59]. Kimyasal döngü yanması ile oksijen, oksijen taşıyıcı olarak bilinen iki metal arasında transfer edilmektedir. Bu metaller hava ve yakıt reaktörleri içerisinde bulunmaktadır. Oksijen taşıyıcıyı yakıtı oksitlemek adına yakıt reaktörüne gönderilmesi ile burada oksijen taşıyıcı metale (MexOy) veya daha az oksitlenmiş biçime (MexOy-1) indirgenmektedir. İndirgenmiş olan oksijen taşıyıcı, hava reaktörüne gönderilmesi ile burada yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu işlemin döngü olarak devam ettirilmesi ile yakıt ve oksijen arasında kimyasal döngüden kaynaklı sürekli yanma ortaya çıkmaktadır. Bu döngü sırasında CO₂ ve su buharı içeren gaz akımından su buharı yoğunlaştırularak CO₂ yakalanabilmektedir [60].

Bu yöntemle ilgili en büyük dezavantajlar, gazlaştırma ünitesinin maliyeti, gazlaştırma prosesinin oldukça endotermik oluşu ve yüksek gazlaştırma oranı için gerekli olan O₂ miktarının maliyetidir [60].

3.6 Kriyojenik Ayırma

Kriyojenik ayırma, kimyasal absorpsiyonunun bir alternatifi olarak son yirmi yılda oldukça ilgi görmeye başlamıştır [61]. Bu yöntem, gaz karışımının fraksiyonel yoğunlaşma ile ayrılması sonrasında CO₂'nin düşük sıcaklıklarda (<-73.3°C) sıvılaştırılıp damıtılması ile yakıt veya baca gazından ayrılarak elde edilmesi yöntemine dayanmaktadır [53]. Kriyojenik ayırma yöntemi ile CO₂ oldukça fazla miktarda (%99,99) ve yüksek saflıkta (%99,99) geri kazanılmaktadır. Kriyojenik ayırma yöntemi düşük sıcaklık gerektiren CO₂ tutma teknolojilerinden biri olarak bilinmektedir. Kriyojenik ayırmanın temel alındığı yedi farklı CO₂ tutma teknolojisi mevcuttur; kriyojenik distilasyon, kriyojenik paketli yatak, dış soğutma döngülü kriyojenik karbon tutma, anti-süblimasyon, CryoCell, stirling soğutucu sistemi ve kontrollü donma bölgesidir [52].

Bu yöntemin yüksek saflıkta ve konsantrasyonda CO₂ tutabilmesi ve depolayabilmesi, basit bir prosesinin olması, çözücü ve çözücü yenilemeye gereksinim olmaması gibi avantajları mevcuttur [61]. Ancak bu avantajların yanında, soğutma işlemi için yüksek miktarda enerji harcanması, sadece yüksek konsantrasyonda CO₂ için uygun bir işlem olması, sürekli olarak düşük sıcaklıklarda çalışılması, ısı değiştiricilerde CO₂ birikmesi ile prosesin veriminin değişmesi gibi dezavantajları vardır [53].

3.7 Membran ile Ayırma

Membran ile ayırma yöntemi, CO₂ yakalama teknolojileri arasında en gelecek vadeden çevre dostu teknolojiler arasında yer almaktadır. Bu yöntemin verimli olabilmesi için, baca gazındaki CO₂ miktarının %10'un altında olmaması gerekmektedir. Polimerik membran çeşidinin eklenmesi ile bu yöntem yaygınlaşmaya başlamıştır. Aynı zamanda polimerin membran ile kullanımı, membran üretim maliyetini düşürmektedir [62].

Aslında membranlar besleme ile gelen gaz karışımından bir ya da birden fazla gazı ayırmak için seçici geçirgenlik gösteren bir zar görevini görmektedirler. Membranlar, organik (polimer) ya da inorganik (zeolit, seramik vb.) yapıda ve gözenekli veya gözeneksiz olabilirler. İstenen maddeleri farklı yöntemler ile (iyonik taşıma, çözelti/yayılma ve adsorpsiyon/yayılma) ayırabilirler. Membranların verimini sahip oldukları iki özellik belirlemektedir. Bunlardan biri

olan seçicilik sayesinde hangi gazı geçireceklerini belirlemiş olmaktadırlar. Diğer özellik ise geçirgenliktir [54].

Üretim ve işletim maliyetinin fazlalığı, operasyonun yürümesi için yüksek basıncın gerekmesi, prosesin verimli bir şekilde çalışabilmesi için birden fazla adım gerekmesi, prosesin kirlenmesi ile membranda oluşan tıkanma sorunları, basınç ve sıcaklığın değişmesi ile membranda yaşanan performans değişimi bu yöntemin dezavantajları olarak bilinmektedir [63]. Ayrıca polimerik membranlar yüksek basınç ve sıcaklıklarda bozulma eğilimi göstermektedirler [62].

3.8 Absorpsiyon

Absorpsiyon, sıvı emici madde (absorban) yardımı ile CO₂'nin yakıtlardan ve baca gazından ayrılmasına yardımcı olan CO₂ tutma teknolojilerinden biridir. Bu teknoloji yaklaşık altmış yıldır fosil yakıt kullanan termik santraller ve kimyasal proses sanayi ünitelerinde kullanılmaktadır. Absorpsiyon, gaz ve sıvı emici maddenin etkileşim kurması ve gaz fazından sıvı fazına doğru emilimin gerçekleşmesi olarak tanımlanmaktadır [53]. Bu işlem, fiziksel ve kimyasal absorpsiyon olarak ayrılmaktadır.

Kimyasal absorpsiyon, CO₂'nin kimyasal bir absorban tarafından kimyasal bir reaksiyon aracılığı ile yakalanmasına dayanan bir işlemdir. Kömür santrallerinin yanma sonrası CO₂ yakalama proseslerinde yüksek oranda kullanılmaktadır [64]. Bu işlem yüksek CO₂ tutma oranı ile son yıllarda en çok tercih edilen teknolojilerden biri olarak bilinmektedir. Ayrıca son zamanlarda iki fazlı absorban gibi yeni absorbanların bulunması, bu teknolojiyi oldukça ilerletmiştir [65]. Bu yöntemde kullanılan kimyasal absorbanlar arasında monoetanolamin (MEA) ve metildietanolamin (MDEA) gibi alkanolaminler yer almaktadır. Bu absorbanların absorpsiyon oranının fazla olması, maliyetlerinin düşük olması, moleküler ağırlıklarının az olması gibi avantajlara sahip olmalarının yanı sıra termal ve oksidatif bozulma, buhar basınçlarının yüksek olması gibi dezavantajları da mevcuttur. Aynı zamanda CO₂'ye bağlanan absorbandan CO₂'yi ayırmak için yüksek miktarda enerjiye gereksinim vardır [64].

Fiziksel absorpsiyon işleminde, absorban ile CO₂ arasında fiziksel çözünme gerçekleşir ve CO₂ absorbandan buharlaştırma yolu ile uzaklaştırılarak elde edilir. Bu işlem CO₂ konsantrasyonu yüksek olan gazlara ve çoğu zaman ön-yanma ile

CO₂ yakalama proseslerine uygulanmaktadır. Selexol, Purisol, Rectisol ve Fluor prosesleri en fazla bilinen ticari prosesleridir. Örneğin doğal gaz santralleri ve IGCC enerji santrallerinde asidik gazları ayırmak için Selexol prosesi ve bu proseste absorban olarak da polietilen glikollerin (PEG) dimetil eterleri kullanılmaktadır [64]. Ancak bu ticari proseste CO₂ ve hidrokarbonlar absorban tarafından birlikte emilmektedir, bu durumda ürün konsantrasyonu ve gelirinin azalmasına neden olmaktadır. CO₂ tutma yöntemlerinden fiziksel absorpsiyonun en büyük dezavantajı ise CO₂ absorban tarafından çok düşük miktarda çözünmektedir [65].

3.9 Adsorpsiyon

CO₂ tutma yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon çözünmüş katı, sıvı veya gaz maddede bulunan atom, iyon veya moleküllerin absorbanın yüzeyine kendiliğinden tutunduğu bir işlemdir. Film tabaka üzerine tutunan maddenin atom, iyon veya moleküllerine adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği bağlı oldukları maddeye de absorban denilmektedir. Adsorpsiyon maddenin yüzeyinde, absorpsiyon ise tüm maddede ya da sıvı hacminde gerçekleştiği için iki yöntem birbiri ile karıştırılmamalıdır. Adsorpsiyon fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar ile meydana gelebilmekte ve tersine çevrilebilmektedir. Tersine çevrilmesi ile bu proses desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Desorpsiyon işleminde, yüzeye tutunan maddeler serbest bırakılarak adsorbandan uzaklaştırılmakta ve bulunduğu faza geri kazandırılmaktadır [66].

Adsorpsiyon çoğunlukla dört ana adım içermektedir:

- I. Atom, iyon veya moleküllerin bulundukları maddeden adsorban yüzeye aktarılması,
- II. Yüzeyde adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi,
- III. Adsorbe edilen atom, iyon veya moleküllerin adsorbanın içindeki alanlara taşınımı,
- IV. Adsorbe edilen atom, iyon veya moleküllerin yeniden kullanım amacı ile adsorban yüzeyinden desorpsiyonu [67].

Adsorbanlar yoğunluk, gözenekli olma ve içerdiği gözeneklerin yarıçapı, yüzeyin alanı, direnç ve kimyasal bileşim gibi çeşitli özelliklerine göre ayrılırlar da yararlı

bir adsorban maddenin aşağıda belirtilen beş ana kritere sahip olması gerekmektedir:

- I. Yüksek seçicilik: Bu özellik genellikle adsorbanın kimyasal doğası, yüzey alanı ve içerdiği gözeneklerin yarıçapı ile ilişkilidir.
- II. Uygun adsorpsiyon kinetiği: Adsorpsiyon hızının ve olayının kontrol edilebilir olması adsorban kinetiğinin uygunluğu olarak tanımlanmaktadır. Bu özellik adsorbanın makro, mezo ve mikro gözenekliliği, içerdiği partiküllerinin (kristalitlerinin) boyutu ve bazı durumlarda bağlayıcı tipi ile ilişkilendirilmektedir.
- III. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi: Bu özellik adsorbanın kimyasal doğasına, yüzey alanına ve içerdiği gözeneklerin yarıçapına bağlıdır.
- IV. Dayanıklılık, yeniden kullanılabilirlik ve iyi bir stabilite: Bir adsorbanın sert koşullarda işlevini gerçekleştirebilmesi adına yüksek bir dayanıklılığa ve iyi bir stabiliteye sahip olması gerekmektedir.
- V. Mekanik özellikler: Adsorbanın yıpranma, ezilme ve erozyon gibi kendisine zarar verebilecek durumlara karşı dayanıklı olabilmesi için kararlılık ve büyük yığın yoğunluğu sahip olması gerekmektedir [68].

Oluşma yöntemi, koşullar ve kullanılmak istenen alana bağlı olarak adsorbanların bu özellikleri içermesi beklenmekte olup her adsorban bu özellikleri göstermemektedir. Ancak adsorbanları yukarıdaki ve istenen özellikleri karşılayacak şekilde sentezleyebilmek mümkündür [67]. Kullanılan ve bilinen adsorbanlar arasında karbon içeren adsorbanlar, grafen/grafit, silika, alkali silika, kil, katı amin, zeolit, metal organik kafesler, polimer, magnezyum oksit, alkali zirkonat ve kalsiyum oksitler yer almaktadır [53].

Adsorpsiyon oldukça ucuz CO₂ tutma yöntemlerinden biri olup çok az miktarda veya hiç enerji tüketimi gerektirmemektedir. Bu yöntem oldukça verimlidir ve yüksek seçiciliğe sahiptir. Ayrıca proses için kullanılabilecek çok sayıda farklı çeşitlilik ve özellikte adsorbanların olması bu prosesin en büyük avantajlarından biridir [68].

3.9.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak ikiye ayrılmaktadır. Fizisorpsiyonda, adsorban ile adsorbat

arasındaki etkileşim van der Waals bağı ile gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bağlar oluşmaktadır. Her iki olayda da oluşan bağlar göz önüne alındığında kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür [66]. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonu birbirinden farklı kılan özellikleri şunlardır:

I. Fiziksel adsorpsiyona uğramış olan moleküller kendisine has olan özelliklerini koruyarak desorpsiyon ile bulunduğu faza geri aktarılabilir. Ancak kimyasal adsorpsiyonda moleküller kimyasal bağlar oluşturdıklarından dolayı kendilerine has özelliklerini kaybedebilirler ve bu durumda desorpsiyon ile bulunduğu faza geri döndürülmeleri mümkün değildir.

II. Fiziksel adsorpsiyon sistemleri oldukça hızlı bir şekilde termodinamik dengeye ulaşabildiğinden dolayı aktivasyon enerjisine gereksinimi olmamaktadır. Ancak kimyasal adsorpsiyonda, sistem düşük sıcaklıkta gerekli olan termal enerjiyi bulundurmaz ve bu sebeple dengeye gelebilmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymaktadır.

III. Fiziksel adsorpsiyon genellikle yüksek basınçta çok katmanlı olarak gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise atom, iyon veya moleküller yüzeyin reaktif tarafına tutunduğundan dolayı tek katmanda meydana gelmektedir. Adsorpsiyon ile CO₂'nin tutulmasında çoğunlukla iki veya üç adsorpsiyon odası kullanılmakta ve bu odalar adsorbanlar ile kaplanmaktadır. Adsorban ile kaplanmış adsorpsiyon odalarının birinde işleme tabii tutulacak olan besleme bulunmakta, diğerinde tutulan CO₂'nin desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmekte ve sonuncu oda ise besleme alabilmek için beklemede tutulmaktadır [52].

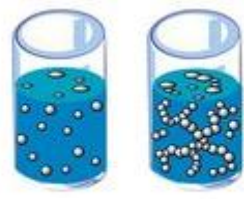
İzotermilerin modellenmesi ile fiziksel adsorpsiyonda kullanılan adsorban hakkında bilgi edinmek mümkündür. Ayrıca bu izotermiler ile uygun adsorban seçimi yapılmakta ve maddelerin gözenekleri hakkında bilgi alınmaktadır. Basınç değişiminden yararlanarak kritik gazlar ile ilgili gaz soğurma teknikleri, nano gözenekli bir malzemenin depolayabileceği gaz miktarı gibi bilgilere de erişilebilmektedir. 2015 yılında IUPAC tarafından belirlenen kurallar ile izoterm kurallara uygun şekillerde yorumlanmaktadır [69].

4.1 Sol-jel Yöntemi

Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip maddelerin kendi özelliklerini kaybedip birleşerek yeni bir madde oluşturmalarına sentez denir. Kimya endüstrisinde kullanılan birçok farklı sentez yöntemi vardır. Bu yöntemlerden biri de sol-jel yöntemidir. Bu yöntem özellikle inorganik nanoparçacık sentezinde (özel metal oksit cam ve seramiklerin hazırlanması gibi) uygulanan basit bir yöntemdir. Bu yöntem, bir maddenin sıvı halden jel haline geçişini temsil etmektedir [72].

Sol-jel prosesi, bir sol veya jeli kullanarak geleneksel hazırlama metotlarına göre daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanmasına dayanmaktadır [70]. Sol- jel terimi sollar ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jellerin proseslerinin geniş bir bölümünü ifade etmektedir. Bu proses koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin kserojel (kuru jel) şekline dönüşmesini içermektedir [71].

Sol-jel yöntemiyle sentez üç adımdan oluşur: kısmi hidroliz, yoğunlaştırma ve ilave hidroliz. Birinci adımda, alkol-su solüsyonundaki metal alkoksitler kısmen hidrolize edilmektedir. Bu işlemin amacı, polimerizasyon için gerekli olan reaktif monomerleri elde etmektir. Adım iki solu hazırlamak için gerekli olan yoğunlaştırma işlemidir. Üçüncü ve son adımda jel elde edilmelidir. Jelleşmenin meydana gelmesi için polimerizasyon ve çapraz bağlanma meydana gelmelidir. Jelleşme için gerekli koşulları sağlamak amacıyla ek hidroliz yapılır. Jelleşme sürecinde viskozite artar. Sol-jel yöntemini kullanmak için kesin bir prosedür yoktur. Uygulanan prosedür sentezlenecek ürüne göre değişiklik gösterebilmektedir [73,75]. Şekil 4.1’de sol-jel formu gösterilmektedir [75].



Sol

Jel

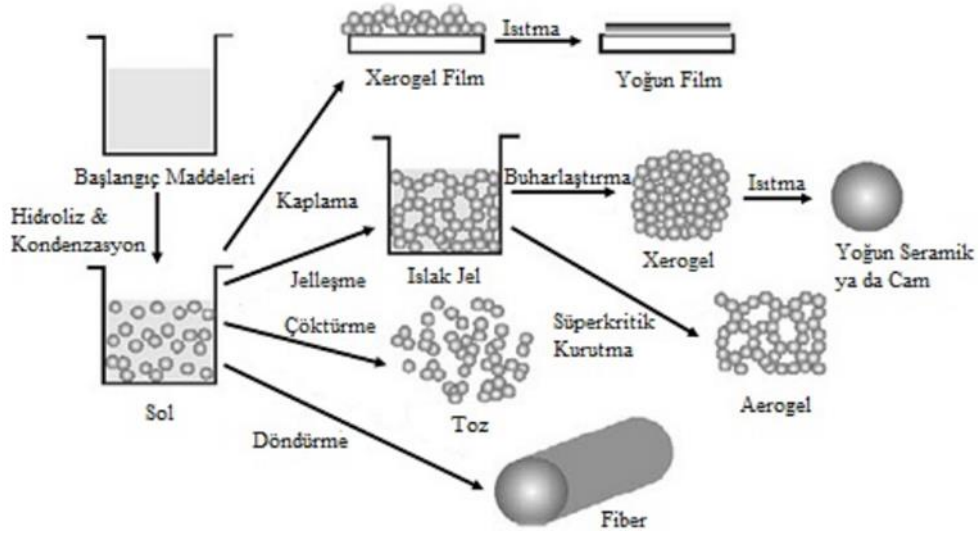
Şekil 4. 1 Sol-jel formunun gösterimi

Sol- jel işlemi, uygun bir çözücü içerisinde (etanol vb.) katalizör kullanarak veya katalizör kullanmadan bir metal-organik ön başlatıcının (tetra n- butil titanat vb.) hidroliz ve kondenzasyonuna dayanmaktadır [73,75]. Alkol-su çözeltisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve -M-O-M- bağlarını oluşturacak olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir ve bu jelleşme noktasında, hem viskozite hem de elastik modülü giderek büyür. Oluşan jelden, atmosferik veya vakum altında kurutma ile kserojel veya süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile kurutularak aerojel elde edilir [71,76]. Bu yöntem daha çok laboratuvar ortamında üretim için kullanılsa da büyük ölçekli endüstriyel üretimler için kullanımı giderek ilgi görmektedir [77].

Sol- jel yöntemi adımları şu şekildedir:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

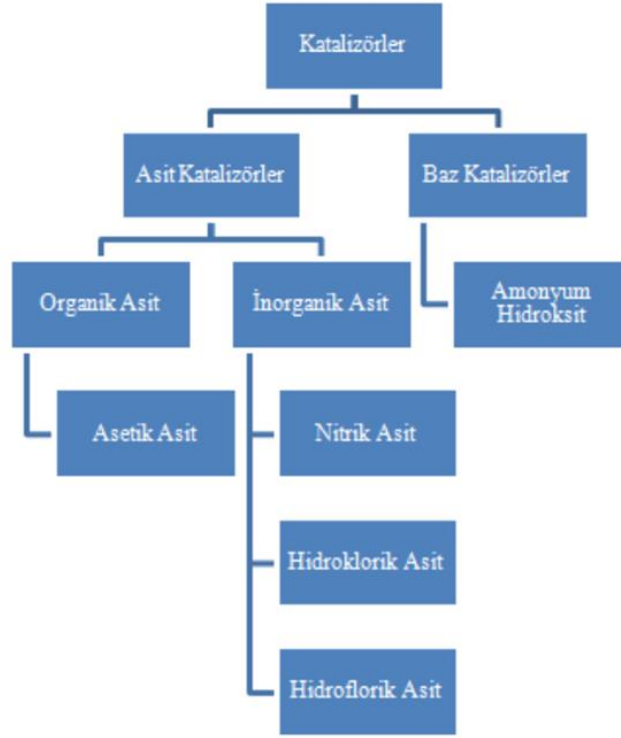
İnorganik sol ve jeller, genellikle sıvı bir ortamda çözünmüş kimyasal reaktanlardan sentez ile doğrudan üretilirler [77,78]. İnorganik sol veya jelde bir metal (M) katyonu içeren reaktan, kimyasal ön başlatıcı olarak adlandırılır. Bu yapının kimyasal dönüşümü oldukça karmaşıktır. Solün jele dönüşümü de benzer şekilde moleküler seviyede çok karmaşık reaksiyonlar içermektedir. Şekil 4.2’de çeşitli sol-jel türevli ürünler gösterilmektedir [79].



Şekil 4. 2 Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi

Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler ön başlatıcılar, çözücüler ve katalizörler olarak gruplandırılmaktadır. Ön başlatıcılar, metal tuzları ve alkoksitler olmak üzere iki ana başlıkta toplanabilirler [77, 80]. Alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından sol-jel prosesinde reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Metal tuzları ve metal alkoksitlerin farklı kimyasal yapılarından kaynaklı çözücü seçimi yapılırken ön başlatıcı türü göz önünde bulundurulmalıdır. Su veya bir organik çözücü, çözücü olarak kullanılabilir. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılmaktadır [79].

Sol-jel yönteminde asit ve baz olmak üzere iki çeşit katalizör kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler ise Şekil 4.3'te belirtilmiştir [80].



Şekil 4. 3 Sol-jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler

4.1.1 Sol-jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel yönteminin yaygınlaşmasındaki en önemli etken avantajlarıdır. Bunlardan bazıları;

- Üretilmesi için yüksek sıcaklık gerektiren maddeler daha düşük sıcaklıklarda üretilmektedir.
- Sentez düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için buharlaşmadan kaynaklanan kayıplar daha azdır.
- Yüksek saflıkta ürünler elde edilebilmektedir.
- Kaplamalar, aktifleştirilmiş seramik partiküller ve fiber gibi benzersiz materyallerin oluşturulmasını sağlamaktadır.
- Düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için enerji tasarrufu sağlamaktadır.
- Parçacıkların boyut dağılımı ve morfolojisi test edilebilmektedir [33].

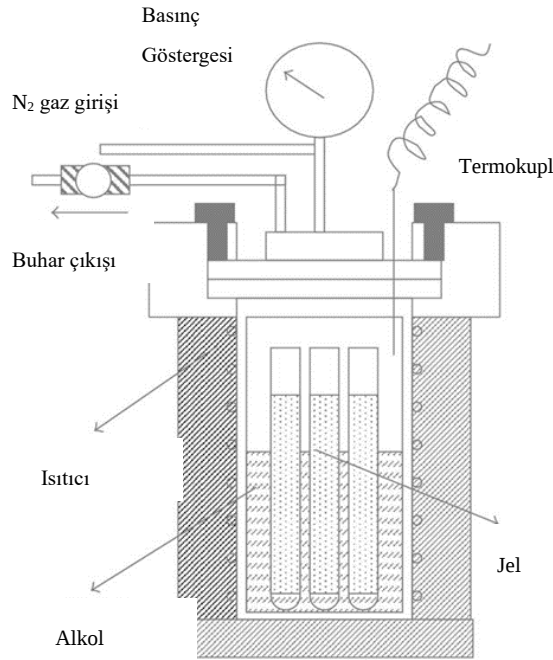
Sol-jel yönteminin kullanmanın avantajları olduğu gibi bazı dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Yöntemin ilk adımı için gerekli olan öncüllerin pahalı olması.

- Sentez işleminin tamamlanmasının uzun zaman alması.
- Kurutma işleminden sonra jel üzerinde irili ufaklı çatlaklar oluşabilmesidir [33].

4.2 Aerojeller

Sol-jel yöntemi ile üretilen ıslak jelin kurutma işleminin farklılığına göre elde edilen ürün değişmektedir. Ortaya çıkan jeller üç farklı yöntemle kurutulabilmektedir. Bunlar termal kurutma, kritik üstü kurutma ve dondurarak kurutmadır. Silikajeller, kılcal kuvvetleri ortadan kaldırmak için süper kritik kurutma işlemlerinde kritik bir noktaya kadar kurutulmaktadır [82]. Süperkritik kurutma en yaygın kullanılan kurutma yöntemlerinden biridir. Kritik sıcaklık ve basıncın üzerine çıkarılan jeller kritik üstü akışkanlara dönüşmektedir. Sol-jel gözeneklerindeki yüzey gerilimi, çözelti buharlaşmaya başladığında bir sıvının kavisli üst yüzeyini oluşturmaktadır. Sıvı buharlaştıkça, gözenğin çevresi boyunca güçler gelişerek gözeneklerin daralmasına neden oldu. Yüzey gerilimi kaçınılmaz olarak sol-jel tabakasının kırılmasına neden olmaktadır [83]. Elde edilen jel, yüzey gerilimi oluşumunu engellemek amacıyla süperkritik bir sıvı haline getirilmektedir. Süper kritik hale getirilmesindeki amaç gerilim oluşumunu engellemektir. Elde edilen jel süperkritik bir akışkan haline getirildikten sonra son işlem içerdiği solventin uzaklaştırılmasıdır. Çözücünün jelden ayrılması için yıkama işlemi uygulanmaktadır.

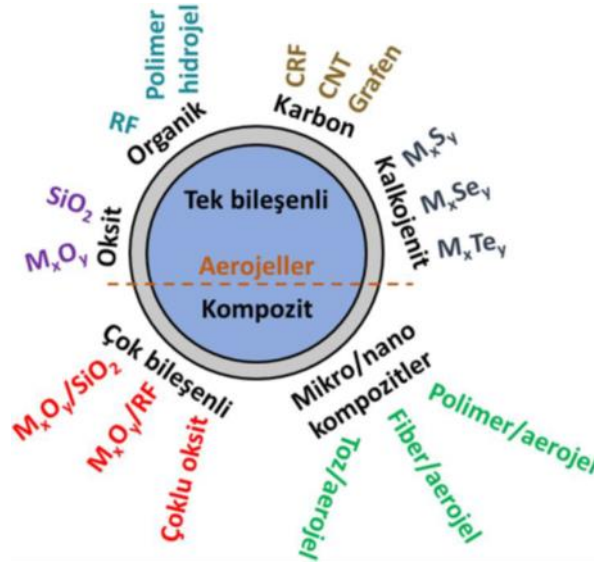


Şekil 4. 4 Süperkritik kurutma düzeneği [84]

Aerojeller jellerin süperkritik kurutma yöntemi ile kurutulmasından sonra elde edilmektedir ve dünyanın en hafif malzemesi olarak bilinmektedirler. Fiziksel özellikleri, yoğunlukları, gözenek yapıları ve çevre dostu olmalarından dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Isı yalıtımı, cam paneller ve parçacık algılama sistemleri dahil olmak üzere çok sayıda potansiyel arojel ürünü üzerinde çalışma yapılmaktadır ve 2000'li yıllardan beri yeni çeşitler üzerinde çalışılmaktadır. Örneğin; araçlarda termal koruma için yalıtım malzemesi, deiyonizasyon elektrotları vs. gibi yeni kullanım alanları bulunmaktadır [84].

4.2.1 Silika Aerojeller

Aerojeller, jel içerisindeki sıvının hava ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen üç boyutlu yapısıyla farklı özelliklerde gözeneklere sahip olan malzemelerden birisidir. Kontrol edilebilen gözenek yapısı, düşük yoğunluk, yüksek termal kararlılık, düşük elektriksel iletkenlik, oldukça yüksek ısı ve ses yalıtımı gibi özellikleriyle arojeller son yıllarda önem kazanmıştır. Aerojeller görünüşüne, kurutma metoduna ya da gözenek boyutuna göre sınıflandırılabilmesine rağmen çoğu zaman bileşenlerine göre sınıflandırılmaktadırlar [85]. Şekil 4.5'te de gösterildiği gibi arojeller tek bileşenli ve kompozit olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır [86].

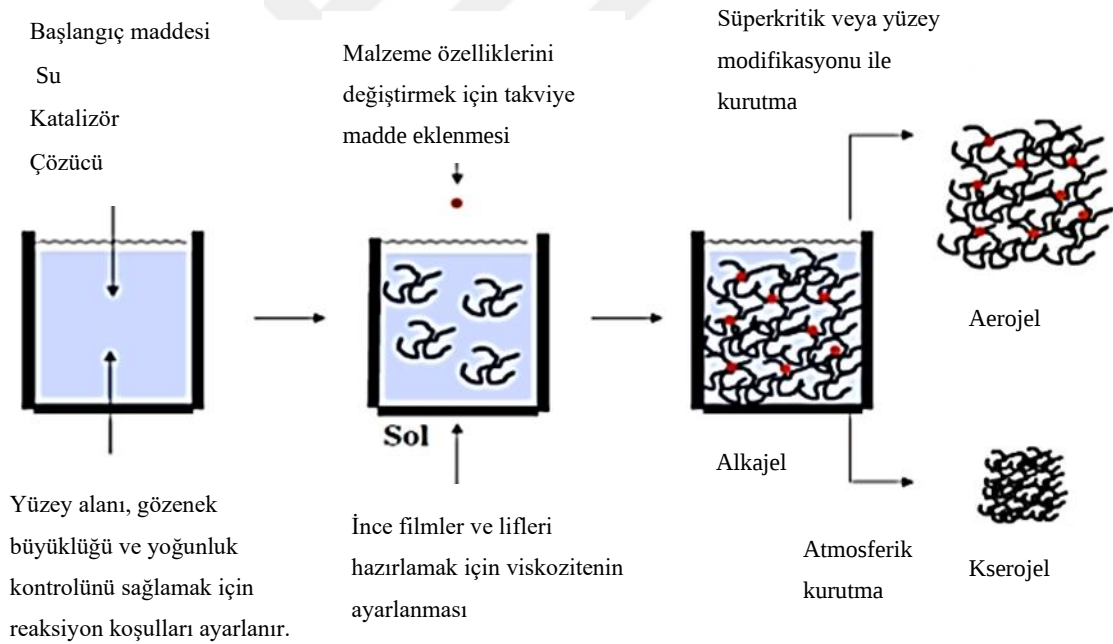


Şekil 4. 5 Aerojellerin sınıflandırması

Oksit temelli tek bileşenli arojeller sınıfında bulunan silika arojeller, %90'dan fazla hava içeren yüksek oranda çapraz bağlı üç boyutlu ağlar biçimindeki gözenekli malzemelerdir ve yüksek gözeneklilik, geniş spesifik yüzey alanı, ultra

düşük yoğunluk, yüksek termal kararlılık, düşük termal iletkenlik, düşük ses hızı ve iyi kimyasal direnç gibi avantajları nedeniyle son yıllarda termal ve akustik yalıtım, çevre temizliği, sensörler, kataliz, dedektörler, kapasitörler, optikler, kompozitler, adsorbanlar olarak büyük ilgi görmektedirler [87].

Silika aerogeller genellikle silikon alkoksitlerden (tetrametoksisilan, tetraetoksisilan ve polietoksidisiloksan vb.) sol-jel yöntemi ile sentezlenmekte ve yöntem asit ve/veya baz katalizörü varlığında hidroliz ve yoğunlaştırma reaksiyonlarından sonra jel hazırlama, jelin yaşılanması ve süper kritik kurutma olarak üç adımdan oluşmaktadır [80,88]. Yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren, operasyon riski ve maliyeti yüksek olan süper kritik kurutma yerine, ortam basıncında kurutma yöntemi yaygın olarak tercih edilmektedir. Jeller süperkritik kurutma sonucu aerogel, atmosfer basıncında kurutma sonucu kserojel ve dondurarak kurutma sonucu kriyojel olarak adlandırılmaktadır [89-91]. Şekil 4.6’da aerogel ve



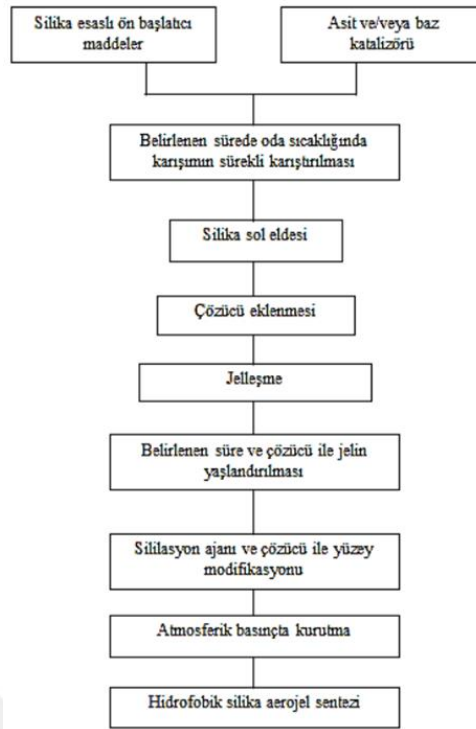
Şekil 4. 6 Aerogel ve kserojel üretimi

Silika aerogel mikro, mezo ve makro gözenek olarak adlandırılan üç gözenek tipini de içerir. Fakat gözeneklerden büyük bir kısmı mezo gözenek yapısındadır. Gözeneklilik %99 üzerine çıkabilmektedir. Aerogelerdeki hacim büzülmesi, hidrojel ve aerogellerin hacmi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Silika aerogellerin karakterizasyonu için iki yoğunluk terimi kullanılmaktadır. Bunlar yığın yoğunluğu ve iskelet yoğunluğudur [93].

Silika aerogeller üretim koşullarına göre hidrofobik veya hidrofilik olmak üzere modifiye özellik göstermektedir. Aerogelin eşsiz yapısındaki silanol (Si-OH), polar malzemeye hidrofilik özelliği sağlamaktadır. Genel olarak aerogellere yüksek sıcaklıklarda süper kritik kurutma yapıldığında hidrofobik, CO₂ ile düşük sıcaklıkta kurutma gerçekleştirildiğinde ise hidrofilik özellik kazanmaktadır. Bu oluşan farklılık son aşamada yapılan kurutma prosesi süresince farklı yüzey formlarının meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Hidrofobikliği artırmak için iki yol bulunmaktadır:

1. Kurutma sırasında ajan eklemek veya jelleşme esnasında yüzey modifikasyonu için ajan eklemek,
2. Kurutma işleminden sonra ısı olarak yüzey modifikasyonu yapmaktır [93].

Silika aerogeller gözenek çökmesini önleyecek şekilde kurutulmuş sol-jel malzemelerdir. Ortaya çıkan maddenin yüksek gözenekliliği; düşük ısı iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve düşük yoğunluk gibi alışlagelmişin dışında fiziksel özelliklere neden olur. Termal, optik ve yapısal özelliklerin bu eşsiz bileşimi kimyasal sensörler, ısı yalıtımı ve toz toplayıcılar gibi birçok uygulama alanında kullanılmasını sağlamaktadır. Hidrofilik aerogeller ortam havasına özellikle nemli ortamlara maruz bırakıldıklarında zamanla bozulabilmektedirler. Yapısal istikrarsızlık hidrofilik aerogellerin kullanımını sınırlamakta olup; bu da hidrofobik aerogellerin sentezinde önemli araştırmaların yapılmasını tetikler ve silika aerogellere hidrofobik özellik kazandırmak için çeşitli sililasyon ajanları kullanılmaktadır [94]. Şekil 4.7’de atmosferik şartlarda üretilen hidrofobik silika aerogel sentez akış şeması verilmiştir [95].



Şekil 4. 7 Atmosferik şartlarda üretilen hidrofobik silika aerjel akış şeması

4.3 Kserojeller

Sol-jel yöntemi ile elde edilen jele ortamda kurutma uygulanırsa kserojel elde edilir. Sol-jel sınıfından üretilen kserojeller zararsız, maliyet açısından çok uygun, geniş ve değiştirilebilir gözenekli yapıya (yani geniş yüzey alanı anlamına gelir) sahip biyolojik olarak uyumlu malzemelerdir [96]. Kserojeller ve aerojeller çok benzer malzemelerdir. Onları birbirinden ayıran tek şey kurutulma şeklidir. Jelin içindeki sıvı oda koşullarında buharlaştırılırsa kserojel oluşur. Buharlaştırma işlemi süperkritik koşullar altında gerçekleştirilirse üretilen malzemeye aerjel denir. Kurutma işlemi sırasında jelde büzülme meydana gelmektedir. Bu büzülmenin nedeni sıvının gözenek duvarına uyguladığı kuvvetlerdir. Jelin kaybettiği hacim, buharlaşan sıvının hacmine eşittir. Kurutma işlemi bittiğinde jel yeterince sert bir kıvam alır ve kıvama ulaştıktan sonra daha fazla sertleşme gözlenmez [96].

4.3.1 Silika Kserojeller

Silika kserojeller, genellikle ortam sıcaklığında yavaş kurutma yoluyla sentezlenen, yüksek gözeneklilik, hafiflik ve çok küçük gözenek boyutları ile yüksek geniş yüzey alanı gibi avantajlı özelliklere sahip olan katı biçimli jellerin bir çeşididir [30]. Bu avantajlı özelliklerinden dolayı silika kserojeller, katalizör ve bir

adsorpsiyon ajanı, süper termal yalıtkan ve dielektrik malzemeler, farmasötikler, damıtma, yağ hidrojenasyon işlemi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar [97]. Geleneksel olarak, silika kserojellerin ticari olarak temin edilebilen organik silikon monomerlerinden sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanması yüksek maliyetli bir işlemdir ve maliyetli silika öncülerinin kullanımı bu kserojellerin endüstriyel ölçekli üretimini sınırladığından son dönemlerde alternatif düşük maliyetli ancak etkili öncülerin arayışına girilmiştir [30,98]. Endüstriyel yan ürünler, inorganik/organik atıklar, pirinç kabuğu, küspe, mısır sapı, uçucu kül, kaolin, montmorillonit, kitosan, selüloz, buğday nişastası gibi tarımsal ve endüstriyel atıklar düşük maliyetli ve yüksek miktarda silika içeren, doğal silika öncüleri olarak literatürde kullanılmışlardır [91,99].

Ubeyitogullari ve Çiftçi biyobozunur nano gözenekli buğday nişastası aerojellerini, süper kritik kurutma kullanarak $59.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lik en yüksek BET yüzey alanı ile başarıyla üretmişlerdir. Buğday nişastasının konsantrasyonunun, aerojellerin yüzey alanına büyük oranda bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir [99]. Li ve ekibi, çapraz bağlı, hafif ve esnek bir kitosan aerojelin potansiyel bir adsorban olabileceğini belirtmişlerdir. Tipik düşük yoğunluk (0.0283 g/cm^3) ve yüksek gözeneklilik (%97,98) sayesinde aerogel, organik kirleticiler ve ağır metal iyonu için adsorpsiyonda olumlu etkinlik göstermiştir. Ham petrol ve dizel için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 41.07 ve 31.07 g/g olarak belirtilmiştir [100]. Kaya ve Deveci tarımsal atıklardan, maliyet ve enerji tasarrufu sağlayan ortam basıncında kurutma işlemi ile sol-jel kullanarak amorf silika kserojel sentezlemişlerdir [91]. Alkil amonyum tuzu ile başarıyla modifiye edilen silika kserojel, FESEM ve TEM-EDX ile analiz edilmiş ve dağılım dereceleri doğrulanmıştır. Modifiye silika kserojel, silika kserojel ile karşılaştırıldığında daha yüksek termal stabilite, daha fazla mezogözenekli yapı ve daha az hidrofiliklik göstermiş [91]. Gao ve ekibi, yağlı şeyl külünü yeni bir silika kaynağı olarak kullanarak hidrofobik silika aerogel tozlarının üretimi için yeni bir çalışma sunmuşlardır. Akışkan yatakla kurutulan aerogel, fırında kurutulmuş aerogel tozlarından nispeten daha düşük yoğunluk (0.0775 g/cm^3), daha yüksek spesifik yüzey ($789 \text{ cm}^2/\text{g}$) ve daha büyük kümülatif gözenek hacmi ($2.77 \text{ cm}^3/\text{g}$) sergilediğini bulmuşlardır [102]. Li ve ekibi, silika aerojeli atmosferik kurutmanın ardından bir sol-jel yöntemi kullanarak pirinç kabuğu külünden hazırlamışlardır [102]. Silika aerojelin atmosferik basınçta

kurutularak, sol içine az miktarda TEOS ilave edilmesi ve jelin gözeneklerindeki suyun etanol ile değiştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma da TEOS dozajının atmosferik ortamda kurutulan silika malzemesinin gözenek yapısını büyük ölçüde değiştirdiğini belirtmişlerdir [102]. Pirinç kabuğu külünden elde edilen atmosferik ortamda kurutulmuş, mezogözenekli bir katı malzeme olan silika aerogel 0.33 g/cm^3 kütle yoğunluğuna, %87 oranında gözenekliliğe, 5 ila 60 nm arasında dağıtılmış gözeneklere, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına ve $3.31 \text{ cm}^3/\text{g}$ gözenek hacmine sahiptir [102]. Hu ve ekibi, hidrofobik silika aerogel elde etmek için kaolini hammadde olarak kullanıp sodyum karbonat ile karıştırmışlar ve ısıtma işleminin, kaolini aktive ederek aerogel üretiminde silika kaynağı olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Araştırmada kullanılan kaolin için HCl'nin optimum konsantrasyonu 4 mol/L olduğunda silika aerogelin gözenek yapısı optimize hale gelmiştir. Silika aerogelin spesifik yüzey alanı $465.03 \text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $2.70 \text{ cm}^3/\text{g}$, sodyum karbonat ve kaolinin optimum ağırlıkları oranı ise 0,6 olarak ölçülmüştür [103]. Nazriati ve ekibi ise yüksek yüzey alanına sahip hidrofobik silika aerojelleri, ortam basıncında kurtma işlemi ile, küspe külünden elde etmişlerdir [104]. Yaşlanma sırasında kullanılan çözücünün türünün, silika aerojellerin özelliklerini etkilediği bildirilmiştir. Hekzanda yaşlandırılan jele göre suda yaşlandırılmış olan silika aerojellerin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Sililasyon ajanlarının silika öncüsü ile karıştırma süresi, silika aerojellerin yüzey alanını etkilemiş ve aerojellerin yüzey alanı 450 ile $1114 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca gözenek hacmi 0.75 ila $2.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasında olduğu bildirilmiştir [104]. Yinchun Li ve ekibi, çalışmalarında adsorban olarak kserojelleri kullanmışlardır. Çalışmaları ilk olarak sol-jel yöntemi kullanılarak fenolik kserojel sentezi ile başlamıştır. Daha sonra elde ettikleri kserojeli modifiye ederek aminosilan ile modifiye kserojele dönüştürmüşlerdir. Bu işlemin amacı, gözenekli yapısını koruyarak mevcut kserojelin sıkıştırılabilirliğini birkaç kat arttırmaktır. Elde ettikleri aminosilan modifiye kserojeli sudan kırmızı boya giderimi için çeşitli deneylerde kullanmışlar ve sıkıştırılabilirlik, gözenek boyutu, adsorpsiyon hızı gibi faktörleri incelemişlerdir [104].

Ayu Dahliyanti ve arkadaşları, bu yöntemi bir adım öteye taşıyarak kserojel sentezinde atıkları kullanarak işi daha çevre dostu ve düşük maliyetli hale getirmeyi amaçlamışlardır. Mısır kabuklarını verimli bir şekilde dönüştürülmek hem de atık

suyun arıtılması için kullanılacak olan kserojellerin sentezi için kullanılmışlardır. Deneysel aşamanın ilk adımında mısır kabuklarından kserojel sentezlenmiş, daha sonra sentezlenen kserojelin atık sudan katyonik boyaların ayrılmasında kullanılabilecek bir adsorban olup olmadığını anlamak için gözenek çapı ve partikül boyutu gibi özellikleri incelenmiştir. Elde edilen silika kserojelin atıksu arıtma yöntemi olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra deneysel çalışma yapılmış ve başarı ile sonuçlanmıştır. Bu çalışmanın günümüzde oldukça ilgi gören ve önemi her geçen gün artan sürdürülebilirlik açısından potansiyel bir örnek olduğu belirtilmiştir [105].

Pirinç samanı, dünyadaki pirinç üretim potansiyeli dikkate alındığında önemli yan ürünlerden biridir. Pirinç samanının işkembede yavaş ve sınırlı bozunması ve protein içeriğinin düşük olması nedeniyle besin değeri düşüktür. Bu nedenle, pirinç samanı atıkları genellikle yakma yoluyla bertaraf edilmektedir. Yeniden kullanılamayan veya başka bir ürüne dönüştürülemeyen ve bertaraf edilmesi gereken bir atık gibi görünse de pirinç samanı yüksek oranda silika ve lignin içermektedir [106]. Oranut Yosma ve Chalad Yuenyao yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemini kullanarak kserojelin sentez aşamasında pirinç samanını kullanmayı denemişlerdir. Bunun için önce pirinç samanını belli bir sıcaklık ve sürede yakıp, sonra yakma işlemi sonucunda ortaya çıkan külü çeşitli solüsyonlarda reaksiyona sokmuşlardır. Çözeltiyi filtre kağıdı ile süzdükten sonra HCl çözeltisi ile karıştırarak nano silika elde etmişlerdir. Silika kserojellerin boya atıklarını atık sudan ayırmada etkili bir yöntem olduğu düşünüldüğünden pirinç samanından elde edilen kserojelin atık su arıtımında kullanılması atıkların etkin kullanımına örnek olmaktadır [106].

5

MALZEME VE METOD

5.1 Hammadde ve Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda silika kaynağı olarak Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'nin işletme içi cam atıkları kullanılmıştır. Atık camlar yıkanıp kurutulularak, öğütme ve eleme ön işlemlerinden geçirilerek deneysel çalışmalara hazır hale getirilmişlerdir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve kullanıldıkları aşamalar Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5. 1 Kimyasal malzemeler ve kullanıldıkları aşamalar

KİMYASAL MALZEME	MARKASI	SAFLIĞI	İŞLEM
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck	>%97	Füzyon İşleminde
Hidroklorik Asit (HCl)	Merck	%37	Füzyon İşleminde
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	Merck	%95-98	Füzyon İşleminde
Asetik Asit (CH ₃ COOH)	Tekkim	%100	Füzyon İşleminde

5.2 Kullanılan Analiz Cihazları

5.2.1 X-ışınları Difraktometresi (XRD)

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin kristalografik faz özellikleri X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Panalytical X'Pert-Pro marka XRD cihazı ile incelenmiştir. Toz haldeki numuneler,

alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analize hazırlanmışlardır. Üretilen ürünlerin XRD analizleri genel olarak 5-80° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Elde edilen XRD diyagramları deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

5.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP/OES)

Atık camdan füzyon sonucu elde edilen çözeltinin kimyasal analizleri Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP/OES spektrometresi ile incelenmiştir. Elde edilen çözeltinin içeriği deneysel sonuçlar bölümünde verilmiştir.

5.2.3 X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)

Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'den alınan atık camın kimyasal bileşimi PANalytical Minipal 4 marka spektrometre cihazıyla belirlenmiştir. Öğütülmüş ve elenmiş numune, numune kabına boşaltılıp Ca-U elementleri aralığında analiz edilmiştir. Numunenin ölçümü üç paralelde yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Elde edilen kimyasal bileşim deneysel sonuçlar bölümünde verilmiştir.

5.2.4 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)

Elde edilen ürünlerin CO₂ adsorpsiyon analizleri Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termogravimetri cihazında incelenmiştir. Analizler 30°C de yüksek saflıkta CO₂ gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.5 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Numunelerin spesifik yüzey alanları ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm ölçümleri Micromeritics ASAP 2020 adsorpsiyon cihazında belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi sıvı azot sıcaklığı olan 77 K'de ölçülmüştür. Analiz öncesinde hazırlanan örnekler vakum altında 200°C'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuşlardır. $0.03 < P/P_0 < 0.30$ aralığında değişim gösteren bağıl denge basıncı, adsorpsiyon verileri kullanılarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları (S_{BET} , m²/g) hesaplanmıştır. Numunelerin gözenek boyutları Barrett-Joyner-Halenda (BJH) kullanılarak desorpsiyon izoterminden belirlenmiştir.

5.3 Kullanılan Ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir.

5.3.1 Etüv

Hazırlanan kserojel numunelerinin atmosfer altında kurutma işlemi için Binder marka etüv kullanılmıştır.

5.3.2 Liyofilizatör

Numune sentezine kurutma tipinin etkisini belirlemek için liyofilizasyon ile kurutmada Labart LFD-10N marka liyofilizatör kullanılmıştır.

5.3.3 Vakum Etüvü

Hazırlanan kserojel numunelerine farklı kurutma tiplerinin etkisini belirlemek amacıyla Nüve marka vakum etüvü kullanılarak numuneler vakum altında 40°C’de kurutulmuşlardır.

5.3.4 Kül Fırını

Atık camdan silisyum eldesi için uygulanan füzyon işlemi, Protherm marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir.

5.3.5 Çalkalamalı İnkübatör

Füzyon işlemi sonrasında elde edilen katı atıktan silisyumun çekilmesinde karıştırma işlemi Zhicheng marka çalkalamalı inkübatörde yapılmıştır. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 24 sa boyunca gerçekleştirilmiştir.

5.4 Deneysel Yöntem

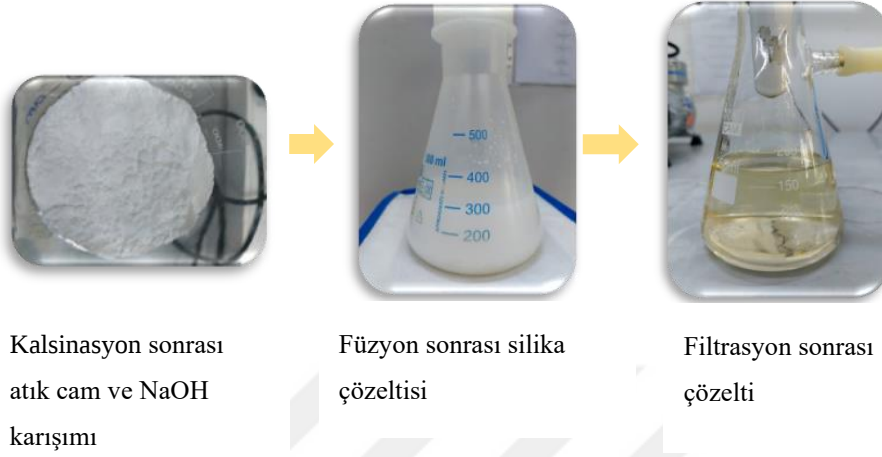
Cam atığından kserojel eldesinde gerçekleştirilecek olan deneysel çalışmalar üç ana başlık altında toplanmıştır. Bunlar;

- 1- Cam atığından silisyum çözeltisinin eldesi
- 2- Kserojel üretimi ve üretim parametrelerinin incelenmesi
- 3- Hazırlanan numunelerin CO₂ yakalama performansının incelenmesi

5.4.1 Cam Atığından Silika Çözeltisi Eldesi

Toz haline getirilmiş cam atık, 1:1 oranında NaOH ile nikel kroze içerisinde homojen bir şekilde karıştırılarak kül fırınında 550°C’de 1 saat kalsine edilmiştir. Ortaya çıkan eriyik ürün oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra karışım belirli miktar distile suya eklenerek 25°C, 150 rpm’de 24 saat çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. Füzyon reaksiyonunun tamamlanmasından sonra

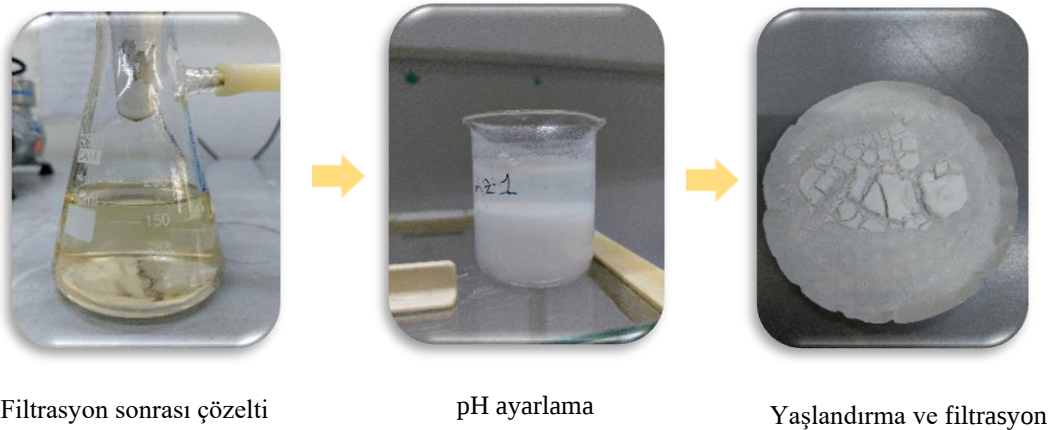
çözelti filtre edilmiş ve silika çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen silika çözeltisinin Si, Al, ve Na elementel konsantrasyonu ICP-OES cihazında belirlenmiştir. Ayrıca, füzyon sonrası katı ve filtrasyon işlemi sonrasındaki katı atığın XRD analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 1 Silika çözeltisinin üretim aşamaları

5.4.2 Kserojel üretimi ve üretim parametrelerinin incelenmesi

Bu tez çalışması kapsamında kserojel üretimine etki eden parametrelerden asit tipinin, pH'ın, yaşlandırma süresinin ve kurutma yönteminin etkisi araştırılmıştır. Asit tipinin üretime etkisini belirlemek amacıyla farklı asitlerden (HCl (H), CH₃COOH (C) ve H₂SO₄ (S)) hazırlanan 2M'lık çözelti füzyon işlemi sonunda elde edilen silika çözeltisine istenilen pH değerlerine (8, 9 ve 10) göre eklenmiştir. Süre bitiminde elde edilen jeller oda sıcaklığında karanlık ortamda farklı sürelerde (24, 48, ve 90 sa) yaşlanmaya bırakılmıştır. Yaşlandırma sonrası ürünler, 3'er kez 100 ml distile su ile yıkanarak filtre edilmiştir (Şekil 5.2). Elde edilen numuneler



Şekil 5. 2 Kserojel üretim aşamaları

kurutma prosesinin etkisinin belirlenmesi amacıyla atmosferik koşullarda etüvde (A), vakum altında (V) ve liyofilizatörde (L) kurutulmuşlardır.

Kurutma sonrası elde edilen numuneler üretim parametrelerindeki değişkenlere göre *xa-by* şeklinde isimlendirilmiştir. Burada *x* kullanılan asit cinsini, *a* pH değerini, *b* yaşlandırma süresini ve *y* ise kurutma yöntemini göstermektedir. Tablo 5.2’de kserojele ait üretim parametreleri ve numunelerin isimleri listelenmiştir.

Tablo 5. 2 Üretim koşulları

Asit	Kurutma Yöntemi	pH	Yaşlandırma Süresi (sa)	Adlandırma
HCl	Atmosferik	10	90	H10-90A
		9	90	H9-90A
		8	90	H8-90A
		10	24	H10-24A
		9	24	H9-24A
		8	24	H8-24A
		10	48	H10-48A
		9	48	H9-48A
		8	48	H8-48A
CH ₃ COOH		10	24	C10-24A
			48	C10-48A
			90	C10-90A
H ₂ SO ₄			24	S10-24A
			48	S10-48A
			90	S10-90A
CH ₃ COOH	Vakum	10	24	C10-24V
	Liyofilizatör			C10-24L
HCl	Vakum	10	24	S10-24V
	Liyofilizatör			S10-24L

5.4.3 CO₂ yakalama performansının incelenmesi

Sentezlenen adsorbanların CO₂ yakalama performansları DTA/TG cihazında incelenmiştir. Bu amaçla yaklaşık 10 mg numune bir alümina krozeyle eklenerek ilk olarak nemini uzaklaştırmak amacıyla N₂ atmosferi (100 ml/dak) altında 105 °C’ye ısıtılarak bekletilmiştir. Daha sonra ortam sıcaklığı 10°C.dak⁻¹ soğutma hızıyla 30°C’ye düşürülmüştür. Ortamdaki gaz ise yüksek saflıkta CO₂ (>%99,99) gazı ile değiştirilerek numune 90 dakika boyunca bekletilmiştir. Numunenin CO₂ adsorpsiyon kapasitesi, numunenin ağırlık kazanımından belirlenerek birimi mmol.g⁻¹ olarak ifade edilmiştir.

6.1 Atık Camın Karakterizasyonu

Atık camın içerik analizi XRF ile belirlenmiştir. XRF sonuçları tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6. 1 Camın kimyasal kompozisyonu (% ağı.)

%											ppm
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₂	Cr ₂ O ₃	CeO ₂	Pb
71,67	1,73	0,045	0,063	9,99	2,82	13,37	0,10	0,21	0,001	-	7

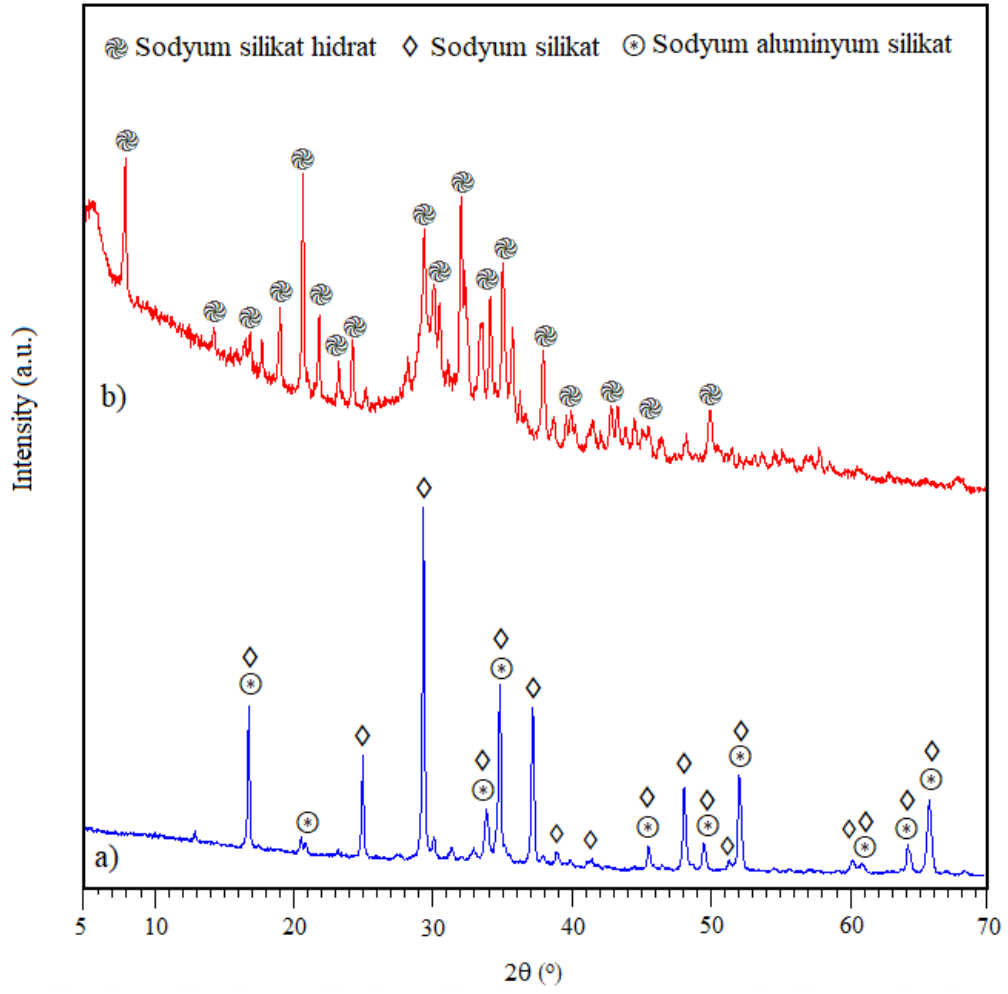
6.2 Füzyon İşlemi ile Elde Edilen Silika Çözeltisinin ve Füzyon Sonrası Eriyik Ürün ile Atığın Analizi

Alkali füzyon işlemi sonrasında elde edilen silika çözeltisinin Si, Al ve Na iyon konsantrasyonları ICP/OES cihazı ile belirlenmiştir. Analiz sonuçları Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6. 2 Elde edilen silika çözeltisinin kimyasal analiz sonucu

Element	Si	Al	Na
Değer (ppm)	236000	522,5	57300

Şekil 6.1’de füzyon işlemi sonunda eriyik ürün ve füzyon işlemi sonrası açığa çıkan atığın XRD analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, eriyik ürünün başlıca sodyum silikattan (Na₂SiO₃, ICDD pdf no: 00-016-0818) ve sodyum alüminyum silikat (NaAlSiO₄, ICDD pdf no: 01-076-1733) fazlarından oluştuğu görülmektedir. Füzyon işlemi sonrasında elde edilen katı atığın ise sodyum silikat hidrat (Na₂SiO₃.6H₂O, ICDD pdf no: 00-019-1238) yapısını içerdiği görülmektedir.

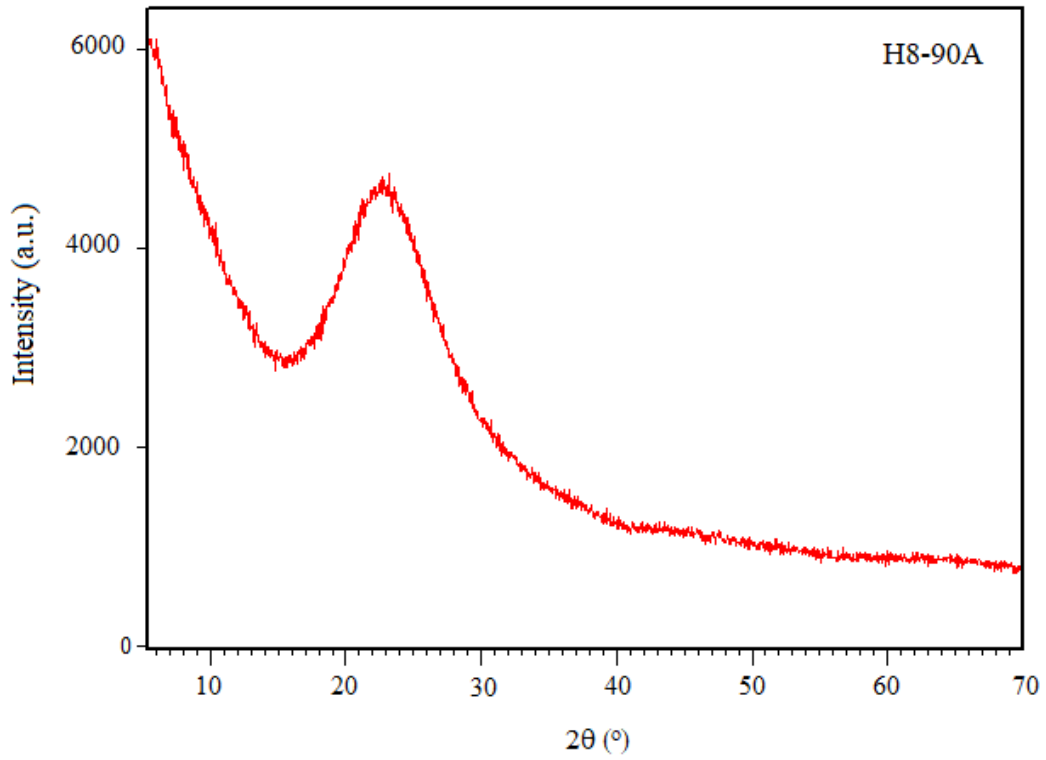


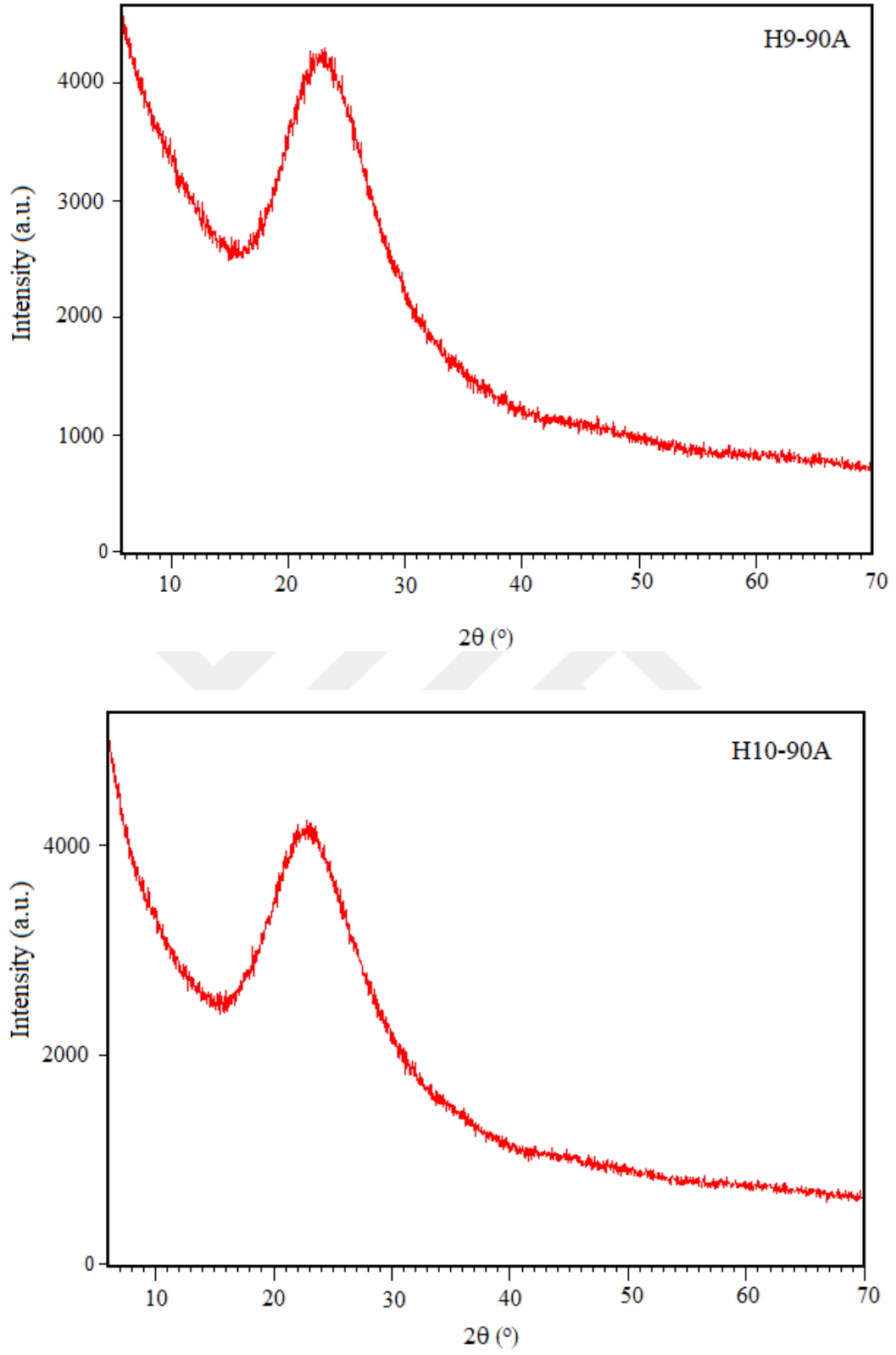
Şekil 6. 1 XRD analiz sonuçları a)Füzyon işlemi ile elde edilen eriyik, b)Füzyon işlemi sonrasında elde edilen atık

6.3 Kserojel Numunelerinin Karakterizasyon Sonuçları

6.3.1 pH ve Yaşlandırma Süresinin Etkisi

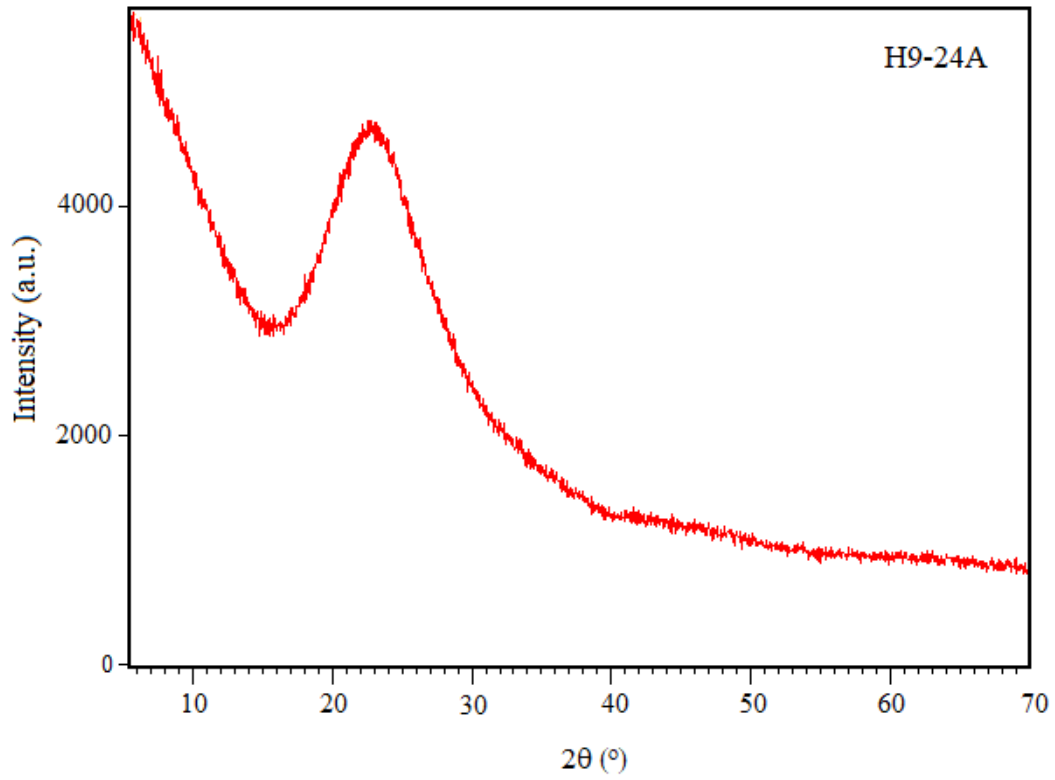
pH değerin kserojel üretimine etkisini belirlemek amacıyla öncelikle asit olarak H kullanılıp 90 sa yaşlandırma süresinde bekletilen numuneler atmosferik koşullar altında kurutulmuştur. Şekil 6.2’de farklı pH’larda üretilen kserojel numunelerine ait XRD grafikleri verilmektedir. Buna göre her üç numunenin de amorf yapının göstergesi olan $2\theta=23^\circ$ ’de tipik geniş tepe noktasına sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca NaCl gibi safsızlığı gösteren herhangi bir kristal faza ait pikin olmaması cam atığından silika kserojelin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

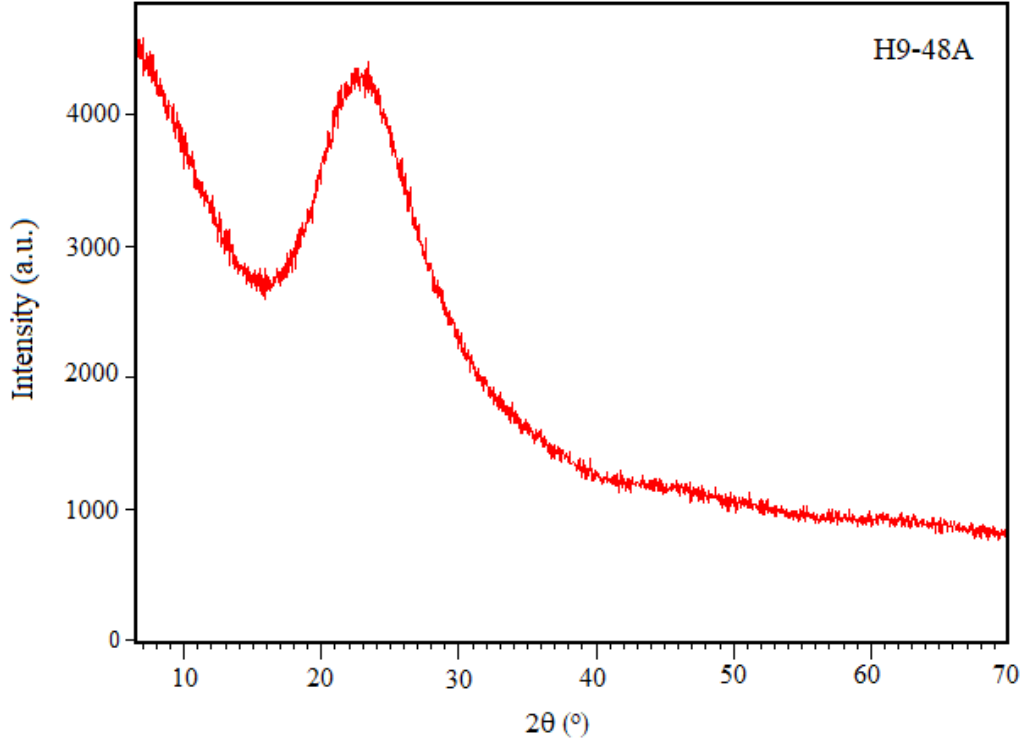




Şekil 6. 2 Farklı pH'larda üretilen numunelerin XRD grafikleri

Yaşlandırma süresinin kserojel üretimine etkisini belirlemek amacıyla asit olarak H kullanılıp pH 9'da ve farklı yaşlandırma sürelerinde hazırlanan numuneler atmosferik koşullar altında kurutulmuştur. Şekil 6.3'te farklı yaşlandırma sürelerinde pH 9'da üretilen kserojel numunelerine ait XRD grafikleri verilmektedir. Buna göre her numunenin amorf yapının göstergesi olan $2\theta=23^\circ$ 'de tipik geniş tepe noktasına sahip olduğu gözlenmiştir. Farklı yaşlandırma sürelerinde numunelerin XRD grafiklerinde önemli bir farklılık görülmemiştir.





Şekil 6. 3 Farklı yaşlandırma sürelerinde üretilen numunelerin XRD grafikleri

Farklı pH'larda ve yaşlandırma süresinde üretilen numunelerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analiz sonuçlarına göre elde edilen dokusal özellikleri Tablo 6.3'te verilmektedir. Buna göre pH artışıyla genel olarak numunelerin yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, yaşlandırma süresinin artması ile genel olarak numunelerin yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin azaldığı gözlenmiştir.

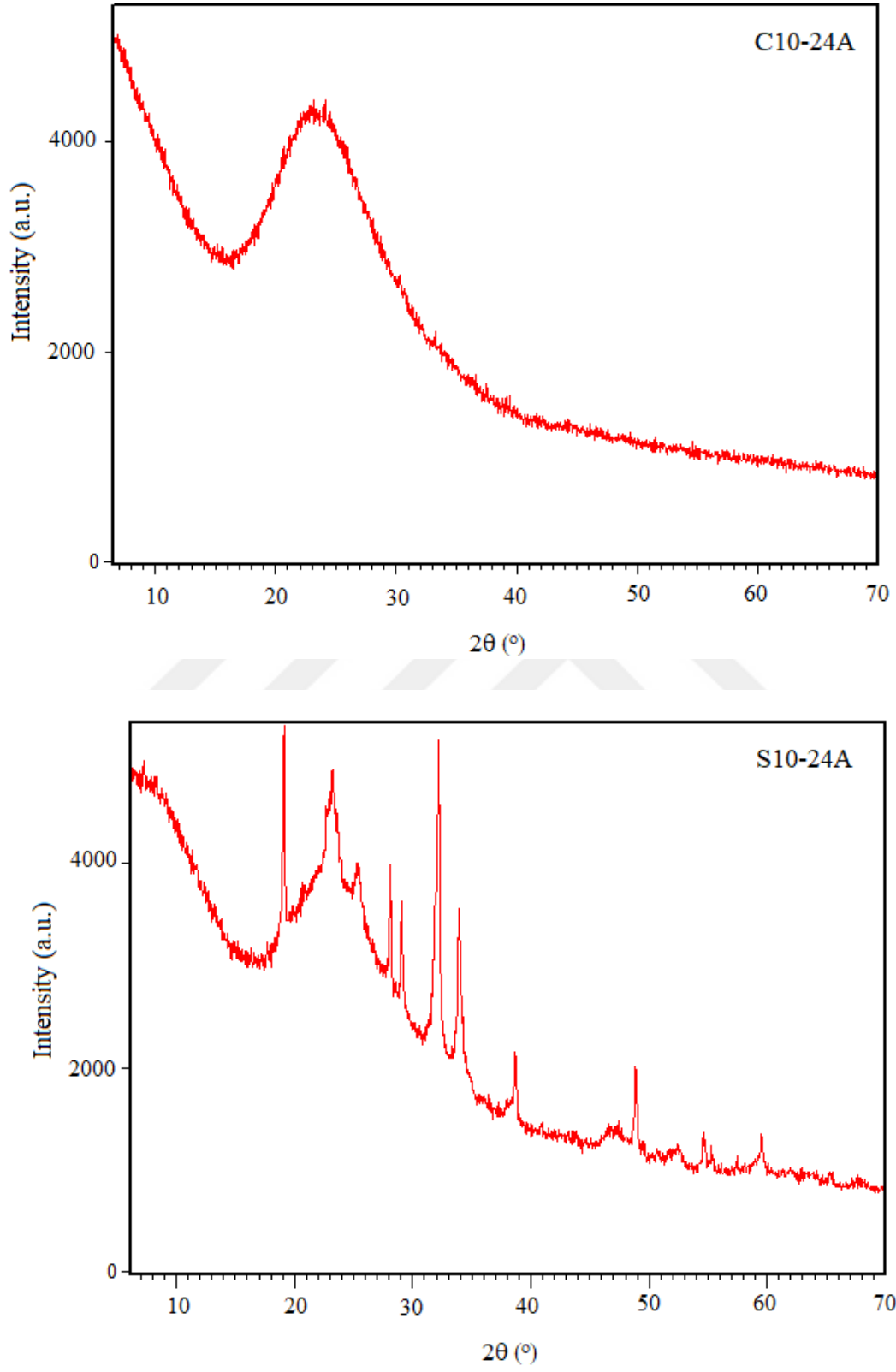
H asidinden kserojel üretimindeki optimum pH ve yaşlandırma süresini belirlemek amacıyla sentezlenen numunelerin $30^\circ C$ 'de CO_2 adsorpsiyon analizleri yapılmıştır. Tablo 6.3'te verilen sonuçlara göre en fazla CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip olan numune H10-24A (1,62 mmol/g) iken en düşük kapasiteye H8-90A (0,38 mmol/g) numunesinin sahip olduğu görülmüştür. Numunelerin CO_2 adsorpsiyonunda yüzey alanı ve gözenek hacminin etkili olduğu görülmüştür. Başka bir ifadeyle yüzey alanı ve gözenek hacmi fazla olan numunelerin daha yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. Sonuçlara göre, H asidinden kserojel üretiminde optimum pH değeri 10 ve yaşlandırma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

Tablo 6. 3 Farklı pH'larda ve yaşlandırma süreslerinde üretilen numunelerin dokusal özellikleri ve CO₂ analiz sonuçları

Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)	CO ₂ adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
H8-24A	165,60	1,21	24,07	0,97
H9-24A	182,56	0,69	20,04	0,94
H10-24A	339,64	2,15	21,09	1,62
H8-48A	147,11	1,03	24,10	0,91
H9-48A	165,41	1,15	21,56	0,94
H10-48A	117,85	0,81	29,94	0,86
H8-90A	75,06	0,32	26,33	0,38
H9-90A	93,93	0,66	34,38	0,47
H10-90A	230,05	1,67	25,98	1,46

6.3.2 Asit Türünün Etkisi

Asit türünün kserojel üretimine etkisini belirlemek amacıyla HCl'den farklı olarak CH₃COOH (C) ve H₂SO₄ (S) asitleri kullanılmıştır. H asidinden üretimde elde edilen optimum değerlere göre C ve S asidinden üretilen numunelerin XRD grafikleri Şekil 6.4'te verilmektedir. Buna göre, C10-24A numunesinin 2θ=23°deki karakteristik geniş tepe noktasına sahip olduğu ve herhangi bir safsızlık içermediği gözlenmiştir. S10-24A numunesinde ise kserojele ait karakteristik geniş pik ile sodyum sülfata ait pikler görülmektedir. Sodyum sülfata ait bu pikler S asidi ile yapılan üretimde yıkama işleminin yeterli olmadığını göstermektedir.



Şekil 6. 4 Farklı asitlerden üretilen numunelerin XRD grafikleri

Farklı asitlerden farklı sürelerde ve pH 10'da üretilen numunelerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analiz sonuçlarına göre elde edilen dokusal özellikleri Tablo 6.4'te verilmektedir. Buna göre C ve S asidinden üretilen numunelerin üretim parametreleri ve dokusal özellikleri arasında net bir ilişki gözlenmemiştir. Fakat yaşlandırma süresi 24 saat olan numunelerin en yüksek yüzey alanlarına ve gözenek hacimlerine sahip olduğu görülmüştür.

C ve S asitinden kserojel üretimindeki optimum koşulları belirlemek amacıyla sentezlenen numunelerin 30°C'de CO₂ adsorpsiyon analizleri yapılmıştır. Tablo 6.4'te verilen sonuçlara göre C asidinden üretilen numunenin en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine (1,53 mmol/g) sahip olduğu ve ayrıca numunelerin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin yüzey alanı ve gözenek hacmi artışıyla arttığı görülmüştür. S asidinden üretilen numunelerin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin, diğer asitlerden üretilen kserojellere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca S asidinden farklı yaşlandırma süresinde üretilen numunelerin hemen hemen aynı kapasiteye sahip olduğu yaşlandırma süresinin çok etkili olmadığı bulunmuştur. Sonuçlara göre, kserojel üretiminde en iyi CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olan numunelerin H ve C asitlerinden üretildiği belirlenmiştir.

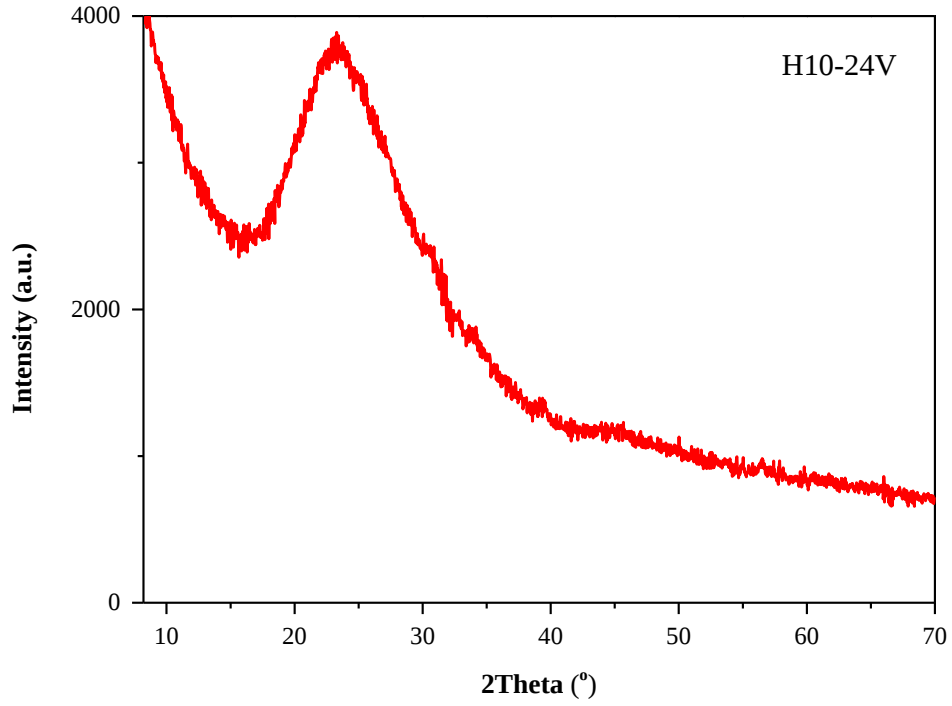
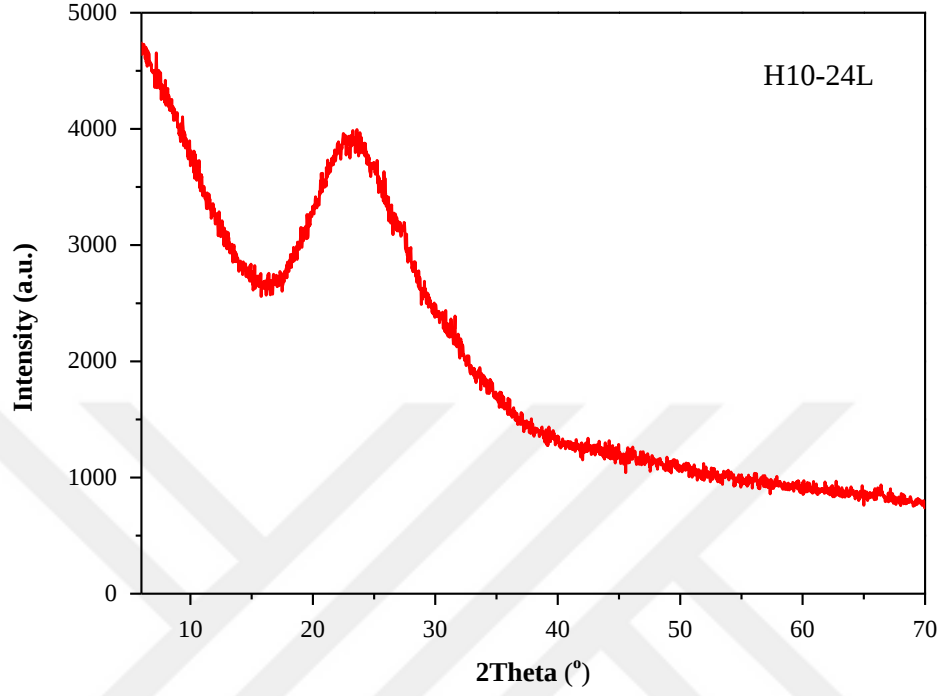
Tablo 6. 4 Farklı asitlerden farklı sürelerde ve pH 10'da üretilen numunelerin dokusal özellikleri ve CO₂ analiz sonuçları

Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)	CO ₂ adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
C10-24A	27,77	0,14	21,36	1,53
C10-48A	17,56	0,08	21,08	1,30
C10-90A	23,08	0,08	26,11	1,37
S10-24A	283,79	0,66	7,41	0,99
S10-48A	87,35	0,31	12,71	1,06
S10-90A	155,23	0,41	11,14	1,11

6.3.3 Kurutma Türünün Etkisi

Kurutma tipinin kserojel üzerine etkisini belirlemek amacıyla pH 10'da ve 24 sa yaşlandırma süresinde H asidinden üretilen numune, liyofilizatör ve vakum altında kurutulmuştur. H asitin farklı kurutma koşullarında üretilmiş her numunesinin amorf yapıyı gösteren $2\theta=23^\circ$ 'deki tipik geniş tepe noktası Şekil 6.5'te

gözlenmektedir. Farklı kurutma koşullarında üretilen numunelerin XRD grafiklerinde önemli bir farklılık görülmemiştir.



Şekil 6. 5 Farklı kurutma koşullarında üretilen numunelerin XRD grafikleri

Farklı kurutma koşullarında, pH 10 ve 24 saatlik yaşlandırma süresinde H ve C asitlerinden üretilen numunelerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analiz sonuçlarına göre elde edilen dokusal özellikleri Tablo 6.5'te verilmektedir. Buna göre vakum altında kurutulan numunelerin liyofilizatör ile kurutulan malzemelere göre daha yüksek yüzey alanlarına ve gözenek hacimlerine sahip olduğu görülmüştür. Fakat atmosfer altında kurutulan numunelerle karşılaştırıldığında, yüzey alanı ve gözenek hacminin fazla olması sebebiyle en iyi kurutma tipinin atmosfer altında kurutma olduğu belirlenmiştir.

Farklı kurutma tipinin kserojel üretimine etkisini belirlemek amacıyla H ve C asidinden sentezlenen numunelerin 30°C'de CO₂ adsorpsiyon analizleri yapılmıştır. Tablo 6.5'te verilen sonuçlara göre, her iki asitten üretilen vakum altında kurutulan numunelerin daha iyi CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen atmosfer altında kurutulan numunelere göre daha az kapasiteye sahip oldukları bulunmuştur.

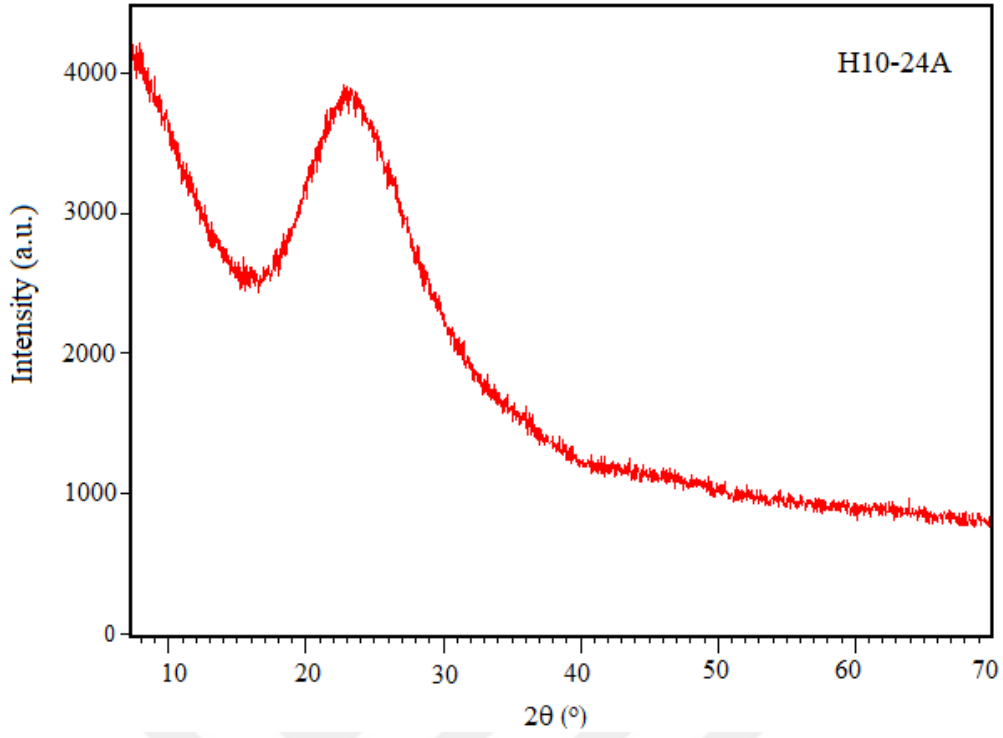
Tablo 6. 5 Farklı kurutma koşullarında üretilen numunelerin dokusal özellikleri ve CO₂ analiz sonuçları

Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)	CO ₂ adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
H10-24V	67,19	0,50	38,21	1,29
H10-24L	48,28	0,30	34,76	1,01
C10-24V	26,47	0,08	18,52	1,34
C10-24L	10,19	0,06	28,70	0,97

Yapılan karakterizasyon ve CO₂ adsorpsiyon analiz sonuçlarına göre cam atığından kserojel eldesinde optimum üretim koşulları pH 10, yaşlandırma süresi 24 saat, asit tipi H ve kurutma tipi atmosferik kurutma olarak belirlenmiştir.

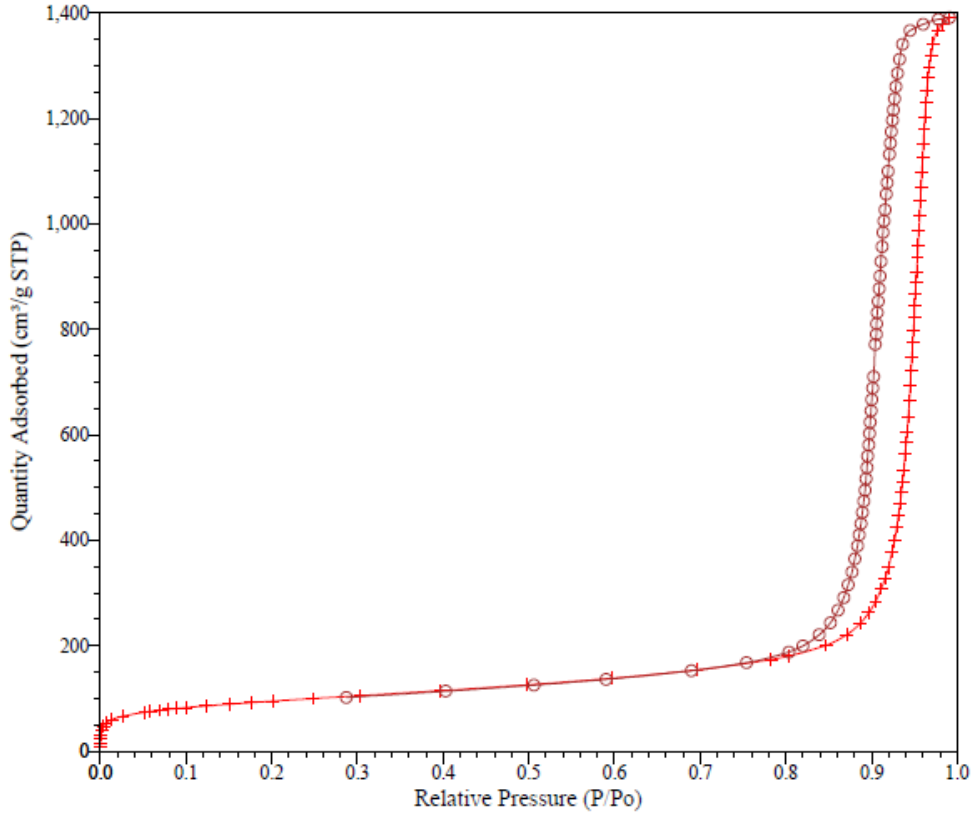
6.4 Optimum Koşullarda Üretilen Numunenin Analiz Sonuçları

Optimum koşullarda üretilen H10-24A'nın XRD analiz grafiği Şekil 6.6'da verilmiştir. Numunenin XRD grafiğindeki 2θ=23°'deki geniş tepe noktası, amorf kserojel yapısını göstermektedir.



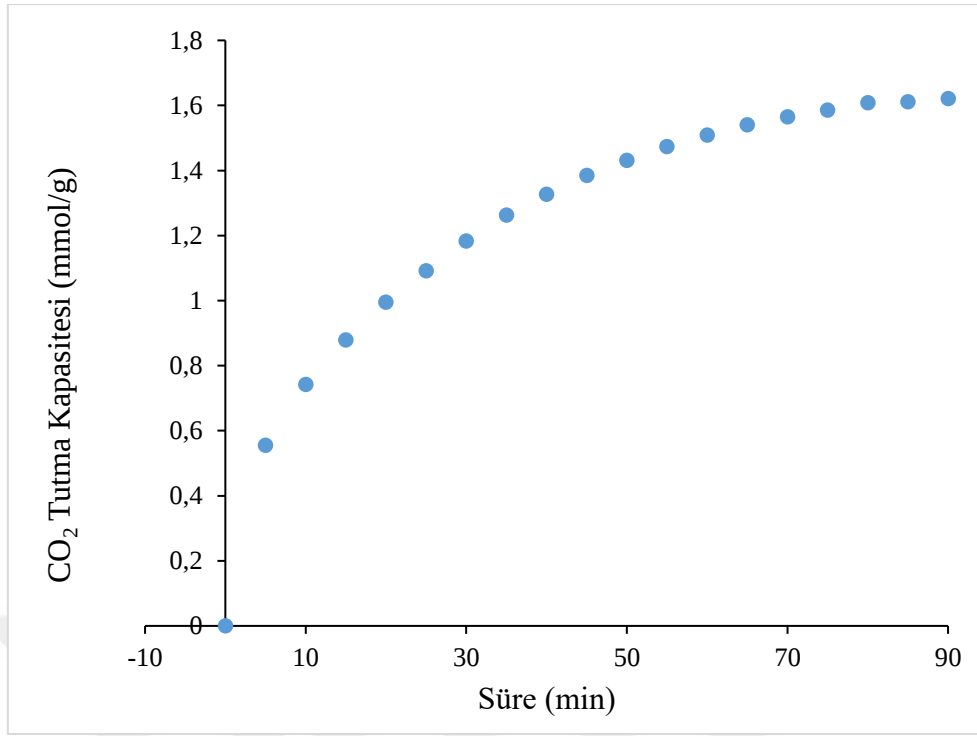
Şekil 6. 6 H10-24A'nın XRD grafiği

Şekil 6.7'de H10-24A'ya ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerindeki histerezis döngüsü, silika kserojelin mezogözenekli yapısının bir özelliğini gösteren Tip IV izoterm olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 6. 7 H10-24A'nın N2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 6.8'de H10-24A'nın 30°C'deki CO₂ tutma kapasitesinin zamanla değişimi verilmektedir. Buna göre numunenin CO₂ adsorpsiyon kapasitesi ilk 20 dakika içerisinde hızlı bir şekilde, 75.dakikaya kadar olan sürede ise daha yavaş bir hızla artmış ve 75.dakikadan sonra sabit kalmıştır.



Şekil 6. 8 H10-24A'nın CO₂ tutma kapasitesinin zamanla değişimi

YORUM VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, ülkemizde bol miktarda açığa çıkan cam atıklarının geri dönüşümünü sağlayarak kserojel elde edilmiş ve üretim parametreleri ayrıntılı incelenerek CO₂ adsorpsiyonunda kullanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmalara göre aşağıda listelenen sonuçlar elde edilmiştir;

- Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'den temin edilen atık camların XRF analizine göre %71,67 oranında yüksek miktarda SiO₂ içerdiği,
- Atığa alkali füzyon işleminin uygulanmasından sonra elde edilen silika çözeltisinin Si, Al ve Na iyon konsantrasyonlarının sırasıyla 236000 ppm, 522,5 ppm ve 57300 ppm olduğu,
- Atığın füzyon işlemi sonunda elde edilen eriyik ürünün XRD analiz sonucuna göre sodyum silikat ve sodyum alüminyum silikat, katı atığın ise sodyum silikat hidrat içerdiği,
- Farklı pH'larda, aynı yaşlandırma süresinde, H asidinden atmosferik kurutma altında elde edilen kserojel numunelerinin XRD sonuçlarına göre tüm numunelerin amorf yapıya sahip oldukları,
- Farklı yaşlandırma süresinde, aynı pH'da H asidinden atmosferik kurutma altında elde edilen kserojel numunelerinin XRD sonuçlarına göre tüm numunelerin amorf yapıya sahip oldukları,
- C ve S asitlerinden pH 10'da 24 sa yaşlandırma süresinde atmosferik kurutma altında elde edilen kserojel numunelerinin XRD sonuçlarına göre C asidinden üretilen numunenin amorf yapıya, S asidinden üretilen numunenin ise yıkama işleminin yetersiz olması nedeniyle amorf yapı ile sodyum sülfat içerdiği,
- Farklı pH'larda üretilen numunelerin pH artışıyla genel olarak yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin arttığı,
- Farklı yaşlandırma süresinde üretilen numunelerin yaşlandırma süresinin artması ile genel olarak yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin azaldığı,

- C ve S asidinden üretilen numunelerin üretim parametreleri ve dokusal özellikleri arasında net bir ilişki gözlenmediği,
- Atmosfer altında kurutulan numunelerin vakum ve liyofilizatör ile kurutma yöntemlerine göre daha iyi yüzey alanı ve gözenek hacimlerine sahip olduğu,
- H asidinden üretilen kserojellerin CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanı ve gözenek hacmi artışıyla arttığı,
- Kserojel üretiminde en iyi CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olan numunelerin H ve C asitlerinden üretildiği,
- Farklı kurutma tiplerine göre hazırlanan numunelerin CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri sıralandığında en yüksek kapasitenin atmosferik kurutmada en düşük kapasitenin ise liyofilizatörde kurutmada elde edildiği,
- Sentezlenen kserojel numuneleri içerisinde en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olan numune H10-24A (1,62 mmol/g) iken en düşük kapasiteye H8-90A (0,38 mmol/g) numunesinin sahip olduğu,
- Yapılan karakterizasyon ve CO₂ adsorpsiyon analiz sonuçlarına göre cam atığından kserojel eldesinde optimum üretim koşulları pH 10, yaşlandırma süresi 24 sa, asit tipi H ve kurutma tipi atmosferik kurutma olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, cam atıklarının silika öncüsü olarak kserojel üretiminde ve dolaylı yoldan CO₂ yakalama çalışmalarında kullanılabileceği görülmüştür. Bu sayede ülkemizde yüksek miktarda oluşan cam atığının hammadde olarak kullanılmasıyla, bu atığa yeni bir kullanım alanı yaratılacak ve döngüsel ekonomiye katkıda bulunacaktır. Ayrıca yapılan tez çalışması ile uygun maliyette elde edilen kserojel numunesinin iyi CO₂ yakalama performansına sahip olması, karbon yakalama teknolojisinde adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

-
- [1] Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/technology/glass>, 11.03.2023.
- [2] A. Albo, P. Luis, A. Irabin, "Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 11045-11051, 2010.
- [3] B. Sreenivasulu, D. Gayatri, I. Sreedhar, K. Raghavan, "A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies," *Renewable and Sustainable Energy Review*, 41, 1324-1350, 2015.
- [4] L. Cuccia, J. Dugay, D. Bontemps, M. Louis-Louisy, J. Vial, "Analytical methods for the monitoring of postcombustion CO₂ capture process using amine solvents: A review," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 72, 138-151, 2018.
- [5] R.J. Littel, G.F. Versteeg, S. Van, "Physical absorption into non-aqueous solutions in a stirred cell reactor," *Chemical Engineering Science*, 46(12), 3308-3313, 1991.
- [6] C.E. Powell, G.G. Qiao, "Polymeric CO₂/N₂ Gas separation membranes for the capture carbon dioxide from power plant flue gases," *Journal of Membrane Science*, 279(1-2), 1-49, 2006.
- [7] F.Y. Chang, K.J. Chao, H.H. Cheng, C.S. Tan, "Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas," *Separation and Purification Technology*, 70(1), 87-95, 2009.
- [8] D. Wawrzynczak, I. Majchrzak-Kuceba, K. Srokosz, M. Kozak, W. Nowak, J. Zded, W. Smotka, A. Zajchowski, "The pilot dual-reflux vacuum pressure swing adsorption unit for CO₂ capture from flue gas," *Separation and Purification Technology*, 209, 560-570, 2019.
- [9] R. Castro-Munoz, V. Fila, V. Martin-Gil, C. Muller, "Enhanced CO₂ permeability in Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for separating binary CO₂/CH₄ mixtures," *Separation and Purification Technology*, 210, 553-562, 2019.
- [10] W. Yong, T. Chung, M. Weber, C. Maletzko, "New polyethersulfone (PESU) hollow fiber membranes for CO₂ capture," *Journal of Membrane Science*, 552, 305-314, 2018.
- [11] C. Song, Q. Liu, N. Ji, S. Deng, J. Zhao, Y. Kitamura, "Advanced cryogenic CO₂ capture process based on Stirling coolers by heat integration," *Applied Thermal Engineering*, 114, 887-895, 2017.
- [12] E. Knapik, P. Kosowski, J. Stopa, "Cryogenic liquefaction and separation of CO₂ using nitrogen removal unit cold energy," *Chemical Engineering Research and Design*, 131, 66-79, 2018.
- [13] G.T. Rochelle, "Amine scrubbing for CO₂ capture," *Science*, 325(5948), 1652-1654, 2009.

- [14] X. Wu, Y. Yu, Z. Qin, Z. Zhang, "The advances of post-combustion CO₂ capture with chemical solvents: Review and Guidelines," *Energy Procedia*, 63 1339-1346, 2014.
- [15] P. Gunasekaran, A. Veawab, A. Aroonwilas, "Corrosivity of amine-based absorbents for CO₂ capture," *Energy Procedia*, 114, 2047-2054, 2017.
- [16] A. Modak, S. Jadak, "Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture," *Microporous and Mesoporous Materials*, 276, 107-132, 2019.
- [17] E. Ünveren, B. Monkul, Ş. Sarıoğlu, N. Karademir, E. Alper, "Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review," *Petroleum*, 3 (1) 37-50, 2017.
- [18] S. Chakravartula Srivatsa, S. Bhattacharya, "Amine-based CO₂ capture sorbents: a potential CO₂ hydrogenation catalyst," *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 397-407, 2018.
- [19] Y. Lin, Y. Lin, C. Lee, K. Lin, T. Chung, K. Tung, "Synthesis of mechanically robust epoxy cross-linked silica aerogel membranes for CO₂ capture," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 117-122, 2018.
- [20] Y. Chen, G. Shao, Y. Kong, X. Shen, S. Cui, "Facile preparation of cross-linked polyimide aerogels with carboxylic functionalization for CO₂ capture," *Chemical Engineering Journal*, 322, 1-9, 2017.
- [21] Y. Kong, X. Shen, M. Fan, M. Yang, S. Cui, "Dynamic capture of low-concentration CO₂ on mine hybrid silsesquioxane aerogel," *Chemical Engineering Journal*, 283 1059-1068, 2016.
- [22] R. Kishor, A. Ghoshal, "Aqueous aminosilane solution grafted three-dimensional mesoporous silica for CO₂/N₂ separation," *Microporous and Mesoporous Materials*, 246 137-146, 2017.
- [23] M. S. Yilmaz, "Synthesis of novel amine modified hollow mesoporous silica@Mg-Al layered double hydroxide composite and its application in CO₂ adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 245, p.p. 109-117, 2017.
- [24] M. S. Yilmaz, "The CO₂ adsorption performance of aminosilane-modified mesoporous silicas," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 146, p.p. 2241–2251 (2021).
- [25] Y. Ji, C. Zhang, X.J. Zhang, P.F. Xie, C. Wu, L. Jiang, "A high adsorption capacity bamboo biochar for CO₂ capture for low temperature heat utilization," *Separation and Purification Technology*, 293, 121131, 2022.
- [26] P. B. Ramos, M. F. Ponce, G. P. Barreto, M. A. Bavio, "Assessment of industrial waste for adsorption and capture of CO₂: Dynamic and static capture system," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.10, Issue 3, 2022.
- [27] A. C. Lai, H. Loehde-Woolard, W. Wilson McNeary, J. Burger, R.W. Pfeffer, A. Weimer, "Amine-functionalized fumed silica for CO₂ capture through particle molecular layer deposition," *Chemical Engineering Science*, 245, 116954, 2021.

- [28] S. Venet, F. Plantier, C. Miqueu, A. Shahtalebi, R. Brown, T. Pigot, P. Bordat, "CO₂ capture and CO₂ /CH₄ separation by silicas with controlled porosity and functionality," *Microporous and Mesoporous Materials*, 332, 111651, 2022.
- [29] A. Policicchio, G. Conte, R.G. Agostino, P. Caputo, C.O. Rossi, N. Godbert, I. Nicotera, C. Simari, "Hexagonal Mesoporous Silica for carbon capture: Unrevealing CO₂ microscopic dynamics by Nuclear Magnetic Resonance," *Journal of CO₂ Utilization*, 55, 101809, 2022.
- [30] S.S. Owoeye, F.I. Jegedea, S.G. Borisadeb, "Preparation and characterization of nano-sized silica xerogel particles using sodium silicate solution extracted from waste container glasses," *Materials Chemistry and Physics*, 248, 122915, 2020.
- [31] H. Palabıyık, D. Altınbaş, "Kentsel Katı Atıklar ve Yönetimi," (Ed. C. Marin ve U. Yıldırım), *Çevre Sorunlarına Çağdaş Yaklaşımlar: Ekolojik, Ekonomik, Politik ve Yönetimsel Perspektifler*, İstanbul: Beta Yayıncılık. 2004
- [32] D. Yılmaz, D. Bozkurt, Türkiye’de Kentsel Kati Atık Yönetimi Uygulamaları ve Kütahya Kati Atık Birliği (Kükab) Örneği. Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 15 (1) , 11-28, 2010.
- [33] E. Erdin, S. Gaeth, B. Yağmur, "Kompost Uygulamasının Potansiyel Toprak Kirliliği Açısından Değerlendirilmesi," 8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Çevre-Hukuk-Siyaset, 12-14 Kasım, Antalya, 2009.
- [34] M. Bigdeloo, T. Teymourian, E. Kowsari, S. Ramakrishna, A. Ehsani, "Sustainability and Circular Economy of Food Wastes: Waste Reduction Strategies, Higher Recycling Methods, and Improved Valorization," *Materials Circular Economy*, 3:3, 2021
- [35] K. Ulaşlı, "Geri Kazanılabilir Atıkların Yönetimi ve Sifir Atık Projesi Uygulamaları: Kadıköy Belediyesi," Hasan Kalyoncu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep, 2018.
- [36] *Green Economics an Introduction to Theory, Policy and Practice*, Molly Scott Cato, p.p. 52-102, 2009.
- [37] G.W. McLellan, E.B. Shand, *Glass Engineering Handbook*; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1984.
- [38] A. Schmitz, J. Kaminski, B.M. Scalet, A. Soria, "Energy consumption and CO₂ emissions of the European glass industry," *Energy Policy*, vol. 39, 142–155, 2011.
- [39] IEA. Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions, 2007. https://iea.blob.core.windows.net/assets/84e31bc6-6ebd-4026-90603c9ae64e4c11/tracking_emissions.pdf, 11.04.2023.
- [40] S. Supino, O. Malandrino, M. Testa, D. Sica, "Sustainability in the EU cement industry: the Italian and German experiences," *J. Clean. Prod.* vol. 112, 430–442, 2016
- [41] B.M. Scalet, M. Garcia Muñoz, A.Q. Sissa, S. Roudier, L. Delgado Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control); JRC Reference Report, European Union:

- Luxembourg, 2013; Available online: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/GLS_Adopted_03_2012.pdf
- [42] EIA. Annual Energy Outlook with Projections to 2040; DOE/EIA-0383; U.S. Energy Information Administration, Office of Energy Analysis, U.S. Department of Energy: Washington, DC, USA, 2016. Available online: [https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383(2016).pdf)
- [43] <https://www.cevremuhendisligi.org/index.php/sifir-atik/1100-cam-atiklarin-geri-kazanimi> , 27.03.2023
- [44] A. Sattari, A. Ramazani, H. Aghahosseini, M.K. Aroua, “The application of polymer containing materials in CO₂ capturing via absorption and adsorption methods”, *Journal of CO₂ Utilization*, 48, 101526, 2021.
- [45] https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/75263/mod_resource/content/0/Global%20C4%B1s%C4%B1nma%2C%20atmosferdeki%20ozonun%20eksilmesi%20ve%20sonu%C3%A7lar%C4%B1.pdf, 27.05.2022.
- [46] M. Pera-titus, “Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects,” *American Chemical Society*, 2013.
- [47] H.J. Herzog, “What Future for Carbon Capture and Sequestration?” *Environmental Science and Technology*, 35(7):148A-153A, 2001.
- [48] Z. Yuan, M.R. Eden, R. Gani, “Toward the development and deployment of largescale carbon dioxide capture and conversion processes,” *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 55, 3383–3419, 2016.
- [49] A. Mehrdad, N. Noorani, “Study of CO₂ adsorption onto poly(1-vinylimidazole) using quartz crystal microbalance and density functional theory methods”, *Journal of Molecular Liquids*, 291, 111288, 2019.
- [50] A. Narin, “Demir Esaslı Metal Organik Kafes Yapının Üretimi, Modifikasyonu ve CO₂ Adsorpsiyonlarının İncelenmesi”. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2019.
- [51] A. Kaithwas, M. Prasad, A. Kulshreshtha, S. Verma, “Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: A mini review,” *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1632-1641, 2012.
- [52] C. Song, Q. Liu, S. Deng, H. Li, Y. Kitamura, “Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V.101:265-278, 2019.
- [53] J. Ahmad, W. U. Rehman, K. Deshmukh, “Recent Advances in Poly (Amide-B-Ethylene) Based Membranes for Carbon Dioxide (CO₂) Capture: A Review,” *Polymer-Plastics Technology and Materials* , Volume 58 - Issue 4, 366-383, 2019.
- [54] A. Olajire, “CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications A review,” *Energy*, 35(6):2610 – 2628, 2010.
- [55] C. Nwaoha, T. Supap, R. Idem, C. Saiwan, P. Tontiwachwuthikul, M.J. AL-Marri, A. Benamor, “Advancement and new perspectives of using formulated reactive amine blends for post-combustion carbon dioxide (CO₂) capture Technologies,” *Petroleum*, V.3:10 – 36, 2017.

- [56] X. Wang, F. Zihang, W. Lipinski, "Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications," *Applied Energy*. V.269:114 – 928, 2020.
- [57] J. He, Y. Liu, Z. Ma, S. Deng, R. Zhao, L. Zhao, "A literature research on the performance evaluation of hydrate-based CO₂ capture and separation process," *Energy Procedia*, V.105: 4090 – 4097, 2017.
- [58] Z. Xia, Z. Li, J. Cai, Y. Zhang, Y. Wang, K. Yan, Z. Chen, X. Li, "Gas Hydrate Formation Process for Simultaneously Capture of CO₂ and H₂S," *Energy Procedia*, Vol. 158, 5705 – 5710, 2019.
- [59] H.C. Mantripragada, E.S. Rubin, "Chemical looping for pre-combustion and post-combustion CO₂ capture," *Energy Procedia*, vol. 114, 6403 – 6410, 2016.
- [60] S. Abuelgasim, W. Wang, A. Abdalazeez, "A brief review for chemical looping combustion as a promising CO₂ capture technology: Fundamentals and progress," *Science of the Total Environment*, 142892, 2020.
- [61] C. Song, Q. Liu, N. Ji, S. Deng, J. Zhao, Y. Kitamura, "Advanced cryogenic CO₂ capture process based on Stirling coolers by heat integration," *Applied Thermal Engineering*, vol. 114, 887 – 895, 2017.
- [62] H. Mikulčić, I.R. Skov, D.F. Dominkovic, S.R. Wan Alvi, Z.A. Manan, R. Tan, N. Duic, S.N.H. Mohamad, X. Wang, "Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 114, 109 – 338, 2019.
- [63] A. Elhambakhsh, M.R. Zaeri, M. Mehdipour, P. Keshavarz, "Synthesis of different modified magnetic nanoparticles for selective physical/chemical absorption of CO₂ in a bubble column reactor," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, 104 – 195., 2020.
- [64] Y. Li, Y. You, W. Huang, J. Yang, "Solubilities of CO₂ in, densities and kinematic viscosities of poly(propylene glycol) diglycidyl ether and poly(ethylene glycol) monooleate," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 130, Pages 38-46, 2019.
- [65] F. Mengxiang, Y. Ningtong, D. Wentao, W. Tao, W. Qinhuai, "Emission and control of flue gas pollutants in CO₂ chemical absorption system – A review," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol.93, 102 – 904, 2020.
- [66] F. Hussin, M.K. Aruoa, "Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews," *Journal of Cleaner Production*, vol. 253, 119 – 707, 2020.
- [67] M.A.A. Shahmirzadi, S.S. Hosseini, J. Luo, "Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal," *Journal of Environmental Management*, vol. 215, 324 – 344, 2018.
- [68] G.Q. Lu, X.S. Zhao, *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, vol. 4, 2004.
- [69] K.A. Cychosz, M. Thommes, "Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials," *Engineering*, vol.4, 559 – 566, 2018.

- [70] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review", *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30, 2010.
- [71] S.V. Aurobind, K.P. Amirthalingam, H. Gomathi, "Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis", *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1–7, 2006.
- [72] S.S. Prasanna, K. Balaji, S. Pandey, S. Rana, "Metal Oxide Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites," *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*, 123–144, 2019.
- [73] T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials — a review," *Progress in Organic Coatings*, 41, 233–238, 2001.
- [74] J.D. Mackenzie, E.P. Bescher, "Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process", *Acc. Chem. Res.*, 40 (9), 810–818, 2007.
- [75] J. Livage, F. Beteille, C. Roux, "Sol- Gel Synthesis of Oxide Materials" *Actamater*, 46, 3, 743-750, 1998.
- [76] M. Niederberger, N. Pinna, "Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents", *Springer Dordrecht Heidelberg London, New York*, 7-16, 2009.
- [77] A.C. Pierre, "Introduction to Sol-Gel Processing", *Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London*, 1998.
- [78] R. Gupta, N.K. Chaudhury, "Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects" *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387–2399, 2007.
- [79] Ş. Toygun, G. Köneçoğlu, Y. Kalpaklı, "General Principles of Sol – Gel", *Sigma* 31, 456-476, 2013.
- [80] A. Kloskowski, M. Pilarczyk, W. Chrzanowski, "Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation", *Analytical Chemistry*, 40, 172–186, 2010.
- [81] Y.F. Lin, J.W. Kuo, "Mesoporous bis(trimethoxysilyl)hexane (BTMSH)/tetraethyl orthosilicate (TEOS)-based hybrid silica aerogel membranes for CO₂ capture," *Chem. Eng. J.* 300, 29–35, 2016.
- [82] J. L. Gurav, I. K. Jung, H. H. Park, E. S. Kang, D. Y. Nadargi, "Silica Aerogel: Synthesis and Applications", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2010, Article ID 409310, 11 pages, 2010.
- [83] D. M. Smith, G. W. Scherer, J. M. Anderson, "Shrinkage during drying of silica gel," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 188, no. 3, pp. 191–206, 1995.
- [84] L.W. Hrubesh, "Aerogel applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 335–342, 1998.
- [85] P.R. Aravind, P. Shajesh, G.D. Soraru, K.G.K. Warriar, "Ambient pressure drying: a successful approach for the preparation of silica and silica based mixed oxide aerogels," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54 (1), 105-17, 2010.

- [86] G. G. Kaya, "Silika Esaslı Kserojel ve Aerojel Kompozitlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2020.
- [87] J. Zhu, J. Xie, X. Lü, D. Jiang, "Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure," *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 342, 97–101, 2009.
- [88] S. Iswar, W.J. Malfait, S. Balog, F. Winnefeld, M. Lattuada, M.M. Koebel, "Effect of aging on silica aerogel properties," *Microporous Mesoporous Mater.* 241, 293–302, 2017.
- [89] H. Liu, P. Chu, H. Li, H. Zhang, J. Li, "Novel three-dimensional halloysite nanotubes/ silica composite aerogels with enhanced mechanical strength and low thermal conductivity prepared at ambient pressure," *J. Solgel Sci. Technol.* 80, 651–659, 2016.
- [90] S.S. Çok, F. Koç, F. Balkan, N. Gizli, "Exploring a new preparation pathway for the synthesis of silica based xerogels as crack-free monoliths," *Ceramic Int.* 45, 1616–1626, 2019.
- [91] G.G. Kaya, E. Yilmaz, H. Deveci, "Sustainable nanocomposites of epoxy and silica xerogel synthesized from corn stalk ash: Enhanced thermal and acoustic insulation performance," *Composites Part B*, 150, 1-6, 2018.
- [92] S. Yavuz, E. Tanrıseven, "Fuller Toprağı ile Aerojel Üretimi", Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, 2014.
- [93] D. Güler, "Silis Kumu, Feldspat ve tetraetilortosilikattan sol-jel yöntemi ile silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 2009.
- [94] A. Michel, N.L. Aegerter, M.K. Matthias, "Hydrophobic silica aerogels: Review of synthesis, properties and applications," *Aerogel Handbook, Advances in sol-gel derived materials and technologies*, 47-74, 2011.
- [95] B.S. Prapid, K. Jong-Kil, H. Askwar, T.K. Hee, "Production of low-density sodium silicate-based hydrophobic silica aerogels beads by a novel fast gelation process and ambient pressure drying process," *Solid State Sciences*, 911-918, 2010.
- [96] G. Sriram, U.T. Uthappa, M. Kigga, H.Y. Jung, T. Altalhi, V. Brahmkhatri, M.D. Kurkuri, "Xerogel activated diatoms as an effective hybrid adsorbent for the efficient removal of malachite green," *New Journal of Chemistry*, 43(9), 3810–3820, 2019.
- [97] G.P. Khushbu, M.M. Nirendra, R.S. Rakshith, "Preparation and characterization of silica xerogel from wheat straw," *Int. J. of Chem. Engr. and Applications*, 7, 344 – 347, 2016.
- [98] H.A. Mohammed, K.A. Jaleel, M.A. Hajir, "Production of nanosilica from water glass," *Academic Res. Inter.*, 6, 89 – 97, 2015.
- [99] A. Ubeyitogullari, O.N. Ciftci, "Formation of nanoporous aerogels from wheat starch," *Carbohydr Polymer*, 147, 125–32, 2016.

- [100] A. Li, R. Lin, C. Lin, B. He, T. Zheng, L. Lu, "An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion," *Carbohydr Polymer*, 148,272–280, 2016.
- [101] G.M. Gao, D.R. Liu, H.F. Zou, L.C. Zou, S.C. Gan, "Preparation of silica aerogel from oil shale ash by fluidized bed drying," *Powder Technology*, 197,283–7, 2010.
- [102] T. Li, T. Wang, "Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure", *Mater. Chem. Phys.* 112,398–401, 2008.
- [103] W. Hu, M. Li, W. Chen, N. Zhang, B. Li, M. Wang, "Preparation of hydrophobic silica aerogel with kaolin dried at ambient pressure," *Colloid Surface A Physicochem Eng Asp*, 501, 83–91, 2016.
- [104] N. Nazriati, H. Setyawan, S. Affandi, M. Yuwana, S. Winardi, "Using bagasse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 400, 1-6, 2014.
- [105] A. Dahliyanti, D. Yunitama, I.M. Rofiqoh, M. Mustapha, "Synthesis and characterization of silica xerogel from corn husk waste as cationic dyes adsorbent", *F1000Research*, 11;11:305, 2022.
- [106] O. Yosma, C. Yuenyao, "Facile synthesis of high purity silica xerogel from rice straw," *Journal of Physics: Conference Series*, 2145;012029, 2022.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans

1. 15. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi (UBAK), 17-18 Aralık 2022, Poster Sunum

Projeler

1. Cam Atıklarından Silika Bazlı Malzeme Sentezi ve CO₂ Adsorpsiyonunda Kullanımının İncelenmesi, YTU-BAPK, FYL-2022-5198, 2022-2023, Researcher.

