

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK LASTİK PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN PİROLİTİK YAĞIN
ENDÜSTRİYEL KULLANIMI AÇISINDAN KALİTESİNİN BELİRLENMESİ
VE ARTTIRILMASINA DAİR METOTLARIN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlayda ANDAÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Ocak 2022

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK LASTİK PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN PİROLİTİK YAĞIN
ENDÜSTRİYEL KULLANIMI AÇISINDAN KALİTESİNİN BELİRLENMESİ
VE ARTTIRILMASINA DAİR METOTLARIN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlayda ANDAÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez /01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

İlayda ANDAÇ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezime devam ederken, yardımlarını esirgemeyen, tezle ilgili bütün çalışmalarımın her evresinde bilgi ve deneyimleriyle yanımda olan danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma ortamının hazırlanmasında, üretimsel ve deneysel olarak yapılan çalışmaların ve bilgilerin değerlendirilmesi konusunda, değerli bilgileriyle yaptığı bütün katkılarından ve bana yapmış olduğu yardımlardan dolayı ERA Çevre Teknolojileri A.Ş. Ar-Ge Merkezi Müdürü Serkan ARSLAN’a, çalışmalarımda kullandığım prolitik yağın üretimi ve özellikleri konusunda bana sundukları üretim ve Ar-Ge Merkezi altyapısı imkanlarından dolayı ERA Çevre Teknolojileri A.Ş. firmasına, firmanın yöneticilerine ve çalışanlarına, tez çalışmalarımın laboratuvar analizlerini gerçekleştirebilmem için gerekli bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve her zaman yardımlarıyla ve engin tecrübeleriyle yanımda olan Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Enerji Enstitüsü çalışanlarından Selim SANDALCI ve Halil SEKMEN’e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Dünyadaki Genel Durum	1
1.2. Türkiye’deki Durum.....	2
1.3. Genel Değerlendirme	3
BÖLÜM 2.	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
BÖLÜM 3.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	17
3.1. Biyokütle	17
3.2. Biyokütle Kaynakları	17
3.3. Lastik ve Özellikleri	18
3.3.1. Araç lastiklerinin tarihçesi	18
3.3.2. Araç lastiklerinin yapısı	18
3.3.3. Araç lastiklerinin mekanik yapısı.....	20
3.3.4. Araç lastiklerinin kimyasal yapısı	22

3.3.4.1. Doğal kauçuk.....	23
3.3.4.2. Sentetik kauçuk	25
3.3.4.3. Karbon siyahı	26
3.4. Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Yönetimi (ÖTL).....	27
3.4.1. Türkiye ve Dünyada atık lastik yönetimi	27
3.4.2. Ömrünü tamamlamış lastiklerin değerlendirilme yöntemleri	29
3.4.2.1. Doğrudan değerlendirme yöntemi.....	29
3.4.2.2. Termik değerlendirme	29
3.4.2.3. Hammadde olarak değerlendirme	30
3.5. Atık Geri Dönüşümü	31
3.6. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri.....	32
3.6.1. Doğrudan yakma	33
3.6.2. Gazlaştırma.....	33
3.6.3. Sıvılaştırma.....	33
3.6.4. Piroliz	34
3.6.4.1. Pirolizin tanımı	34
3.6.4.2. Pirolizin tarihçesi.....	35
3.6.4.3. Piroliz türleri.....	36
3.6.4.3.1. Yavaş piroliz.....	36
3.6.4.3.2. Flaş piroliz	36
3.6.4.3.3. Hızlı piroliz.....	37
3.6.4.4. Pirolizi etkileyen faktörler.....	37
3.6.4.5. Piroliz ürünleri.....	39
3.6.4.5.1. Katı ürünler.....	39
3.6.4.5.2. Sıvı ürünler	40
3.6.4.5.3. Gaz ürünler	41

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE YÖNTEM	42
4.1. Materyal	42
4.2. Yöntem	42
4.2.1. Kullanılan araç-gereçler	42

4.2.2. Kullanılan kimyasallar	42
4.3. Analizler	43
4.3.1. Setan sayısı tayini.....	43
4.3.2. Oktan sayısı tayini	45
4.3.3. Destilasyon tayini.....	46
4.3.4. Yoğunluk tayini.....	46
4.3.5. Kinematik viskozite tayini	47
4.3.6. Toplam kirlilik tayini	48
4.3.7. Parlama noktası tayini	50
4.3.8. Su Tayini	50
4.3.9. Asit sayısı tayini	51
4.3.10. X-Ray yöntemi ile kükürt tayini.....	52
4.3.11. Isıl değer tayini.....	52
4.3.12. Toplam tortu tayini.....	53
4.3.13. Mikro karbon kalıntı tayini	54
4.3.14. Bakır korozyon tayini.....	55

BÖLÜM 5.

ARAŞTIRMA BULGULARI	56
5.1. Hammadde	56
5.2. Piroliz Yakıtının Fiziksel Özellikleri	57
5.3. Piroliz Prosesinin Farklı Noktalarından Alınan Numunelerin Fiziksel Özellikleri	58
5.3.1. 1 nolu reaktörden çıkan hafif ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune	59
5.3.2. 1 nolu reaktörden çıkan ağır ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune	59
5.3.3. 2 nolu reaktörden çıkan hafif ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune	60
5.3.4. 2 nolu reaktörden çıkan ağır ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune	60

5.3.5. Prosesten çıkan hafif ve ağır ürün karışım tankından alınan numune	61
5.3.6. Yakıt separatöründen alınan numune.....	61
5.3.7. Mum filtre çıkışından alınan numune	61
5.3.8. Servis tankından alınan numune	62
5.4. 1 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün Ron ve Mon Özelliklerinin Araştırılması	63
5.5. Reaktörden Çıkan Ağır Ürünün TS13350 Denizcilik Yakıtları ile Harmanlanabilme Özelliklerinin Araştırılması	63
5.6. Proliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkileri.....	65
5.7. Mum Filtre Çıkışından Alınan Piroliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkisi.....	67
5.8. Piroliz Yakıtına Katılan Performans Yakıt Katkısının Setan Sayısına Etkisi	68
5.9. Piroliz Yakıtına Katılan Farklı Ülkelerden İthal Edilen Setan Artırıcı (2EHN) Katkılarının Setan Sayısına Etkisi	68
5.9.1. Çin sahra menşeyli setan artırıcı (2EHN) katkı	68
5.9.2. Fransız veryone menşeli setan artırıcı (2EHN) katkı	69
5.9.3. Hindistan menşeyli setan artırıcı (2EHN) katkı	70
5.10. Maddelerin Genel Değerlendirmesi	70
5.11. Piroliz Yakıtına Katılan Sediment Kırıcı Katkının Toplam Kirlilik Değerine Etkisi	71
5.12. Piroliz Yakıtına Aynı Anda Katılan Sediment Kırıcı Katkı + Setan Artırıcı Katkının (2EHN) Toplam Kirlilik ve Setan Sayısı Değerlerine Etkisi	72
5.13. Piroliz Yakıtına Katılan Setan Artırıcı (2EHN) + Sediment Kırıcı Katkılarının Asit Sayısına Etkisi.....	73
5.14. Maddelerin Genel Değerlendirmesi	73
5.15. Pirolitik Yağın Atık Lastiklerin Pirolizinden Elde Edilen Gazlar İle Zenginleştirilerek Jeneratörlerde Yakılması Çalışmaları	74
5.15.1. Pirolitik yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	75

5.15.2. Pirolitik yağın jeneratör motorunda yakılması sonucunda tespit edilen yanma özellikleri.....	76
5.15.3. Pirolitik yağın jeneratörlerde yakılması sonucunda meydana gelen pirolitik yağ kaynaklı problemler	77
5.15.4. Pirolitik gaz kullanımı için gerekli ön donanım.....	80
5.15.5. Pirolitik gazın içeriğinin tespit edilmesi.....	80
5.15.6. Pirolitik gaz kaynaklı meydana gelen problemler.....	82
5.15.7. Pirolitik gaz kullanımı için yapılan modifikasyonlar.....	82
5.15.7.1. Enjektör	83
5.15.7.2. Elektronik kontrol ünitesi.....	84
5.15.7.3. Krank konum sensörü.....	85
5.15.8. Pirolitik yağın pirolitik gaz ile zenginleştirilerek yakılması neticesinde meydana gelen yanma karakteristikleri.....	85
5.15.8.1 Standard dizel yakıtı, pirolitik yağ ve pirolitik gaza ait basınç verileri.....	86
5.15.8.2. Dizel yakıt, pirolitik yağ, pirolitik yağ+pirolitik gazın silindir içi tork ve güç değerleri.....	87
5.15.9. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi.....	87

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE SONUÇ	89
-------------------------	----

KAYNAKLAR	99
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	108
----------------	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: Amerikan Malzeme ve Test Derneği (American Society for Testing and Material)
BR	: Bütadien Kauçuğu (Butadiene Rubber)
CB	: Karbon Siyahı (Carbon Black)
CR	: Kloropren Kauçuğu (Chloroprene Rubber)
DF	: Dizel Yakıt-Diesel Fuel
EPDM	: Etilen-Propilen Kauçuğu (Ethylene-Propylene Rubber)
ETRMA	: Avrupa Lastik ve Kauçuk Üreticileri Derneği-The European Tyre & Rubber Manufacturers Association
FO	: Kara Petrol (Fuel Oil)
GC	: Gaz Kromatografi (Gas Chromatography)
H	: Hızlı Proliz
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı (International Energy Agency)
IIR	: Bütil Kaçuğu (Butyl Rubber)
IR	: İzopren Kauçuğu (Isoprene Rubber)
K	: Kademeli Piroliz
LHV	: Alt Isıl Değer (Lower Heating Value)
LTPO	: Hafif Lastik Proliz Yağı (Light Tyre Pyrolysis Oil)
MON	: Motor Oktan Sayısı (Motor Octane Number)
NBR	: Akrilonitril-Bütadien Kauçuğu (Acrylonitrile-Butadiene Rubber)
OECD	: Avrupa Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı (Organisation for Economic Co-operation and Development)
ÖTL	: Ömrünü Tamamlamış Lastik
PAH	: Poli Aromatik Hidrokarbon (Poly Aromatics Hydrocarbons)
RON	: Araştırma Oktan Sayısı (Research Octane Number)

SBR	: Stiren- Bütadien Kauçuğu (Styrene Butadiene Rubber)
TEP	: Ton Eşdeđer Petrol
TGA	: Termogravimetrik Analiz (Thermal Gravimetric Analysis)
TPL	: Lastik Proliz Sıvısı (Tyre Pyrolysis Liquid)
TPO	: Lastik Proliz Yağı (Tyre Prolysis Oil)
VOC	: Uçucu Organik Karbon (Volatile Organic Carbon)
WT	: Atık Lastik (Waste Tyre)
2EHN	: 2 Etil Hekzil Nitrat (2 Ethyl Hexyl Nitrate)



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	2011 Yılında Dünyada Birincil Enerji Kullanım Payları	1
Şekil 3.1.	Oto Lastiğinin Mekanik Yapısı	21
Şekil 3.2.	Radyal ve Çapraz Lastiklerin Yapısı.....	22
Şekil 3.3.	İzoprenin Molekül Yapısı	23
Şekil 3.4.	Cis 1-4 Poli İzopren Polimeri.....	23
Şekil 3.5.	Hevea Brasiliensis Ağacı	23
Şekil 3.6.	Kükürt ile Çapraz Bağlanmış Poli İzopren Polimeri.....	24
Şekil 3.7.	SBR'nin Açık Formülü	26
Şekil 3.8.	Lastik Malzeme Oranları	27
Şekil 3.9.	Atık Lastik.....	31
Şekil 3.10.	Geri Dönüşüm Teknikleri.....	32
Şekil 3.11.	Piroliz Kimyasının Basitleştirilmiş Çizimi	35
Şekil 3.12.	Piroliz Ürünlerinin Sıcaklıkla Değişimi	39
Şekil 3.13.	Piroliz Ürünleri	39
Şekil 4.1.	Setan Motoru	44
Şekil 4.2.	Oktan Motoru	45
Şekil 4.3.	Herzog HDA 627 Atmosferik Destilasyon Cihazı.....	46
Şekil 4.4.	Antonpaar DM DMA 4500 Yoğunluk Cihazı.....	47
Şekil 4.5.	Herzog HVM 472 Kinematik Viskozite Cihazı	48
Şekil 4.6.	Seta Vakum ve Süzme Aparatı.....	49
Şekil 4.7.	Sediment Kırıcı İlaveli	49
Şekil 4.8.	Sediment Kırıcı İlavesiz	49
Şekil 4.9.	Herzog HFP 360 Flash Point Cihazı	50
Şekil 4.10.	Mitsubishi Chemical Corporation CA-200 Su Tayini Cihazı	51
Şekil 4.11.	Mettler Toledo T50 Titrator Cihazı.....	51
Şekil 4.12.	X-Ray Kükürt Cihazı (Oxford Instruments - Twin-X)	52

Şekil 4.13. Leco AC 600 Isıl Değer Cihazı	53
Şekil 4.14. Toplam Tortu Tayini Aparatı	54
Şekil 4.15. Mikro Karbon Kalıntı Tayini Cihazı	54
Şekil 4.16. Bakır Korozyon Tayini Cihazı	55
Şekil 5.1. Ömrünü Tamamlamış Lastik Geri Dönüşüm Akış Şeması.....	56
Şekil 5.2. TPO Fraksiyonlarının Soldan Sağa Doğru: Hafif, Düşük-Orta, Yüksek-Orta, Ağır Görünüşleri.....	58
Şekil 5.3. Piroliz Yakıt Numunesine Farklı Oranlarda Setan Arttırıcı (%v/v 2EHN) Katılarak Bulunan Setan Sayısı Değerleri	66
Şekil 5.4. Mum Filtre Çıkışından Alınan Piroliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkisi.....	67
Şekil 5.5. Çin Sahra Menşeyli Setan Arttırıcı (2EHN) Katkı Sonuçları	69
Şekil 5.6. Fransız Veryone Menşeyli Setan Arttırıcı (2EHN) Katkı Sonuçları....	69
Şekil 5.7. Hindistan Menşeyli Setan Arttırıcı (2EHN) Katkı Sonuçları Grafiği ..	70
Şekil 5.8. 2800 d/d 'da Yapılan Testlerde Standart Dizel Yakıtı ve Pirolitik Yağa ait Basınç Verileri	76
Şekil 5.9. Wartsila Motorlarının Silindirlerinde Görülen Pirolitik Yağın Özelliklerinden Kaynaklı Basınç Dengesizlikleri	77
Şekil 5.10. Ön Deneylerin Yapıldığı Test Düzeneklerinin Şematik Görünüşü	77
Şekil 5.11. Enjektör Nozul Basma Yüzeyleri a) Yeni Enjektör b) Kullanılmış Enjektör	79
Şekil 5.12. Enjektör Nozul Basma Yüzeyleri a) Yeni Enjektör b) Kullanılmış Enjektör	79
Şekil 5.13. Yüksek Basınçlı Yakıt Pompası Planceri a) Yeni Plancer b) Kullanılmış Plancer.....	80
Şekil 5.14. Pirolitik Gazın Özelliklerinden Kaynaklı Basınç Dengesizlikleri.....	82
Şekil 5.15. Gaz Enjektörünün Olduğu Sistem Çalışma Şeması.....	83
Şekil 5.16. Keihin Markalı bir Gaz Enjektörü.....	84
Şekil 5.17. Elektronik Kontrol Ünitesi	85
Şekil 5.18. Krank Konum Sensörü	85
Şekil 5.19. 2200 d/d' da Yapılan Testlerde Standard Dizel Yakıtı, Pirolitik Yağa ve Pirolitik Gaza ait Basınç Verileri	86

Şekil 5.20. Dizel Yakıt, Pirolitik Yağ, Pirolitik Yağ + Pirolitik Gazın Silindir içi Tork ve Güç Değerleri.....	87
--	----



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1.	Türkiye'nin Birincil Enerji Kaynaklarında ki Durumu.....	2
Tablo 3.1.	Otomobil ve Kamyon Lastiklerinin Bileşimi ve Ağırlıkları.	19
Tablo 3.2.	Araç Lastiklerinin Bileşenleri	20
Tablo 3.3.	Dünya Kauçuk Üretimi	25
Tablo 3.4.	Kimyasal Dönüşüm Süreçleri ve Elde Edilen Ürünler.....	32
Tablo 3.5.	Piroliz İşleminin Sınıflandırılması.	37
Tablo 3.6.	ÖTL Piroliz Ürünleri ve Isıl Değerleri.....	38
Tablo 5.1.	Pirolitik Yakıtın Genel Fiziksel Özellikleri	58
Tablo 5.2.	1 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri.....	59
Tablo 5.3.	1 Nolu Reaktörden Çıkan Ağır Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri	59
Tablo 5.4.	2 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri.....	60
Tablo 5.5.	2 Nolu Reaktörden Çıkan Ağır Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri	60
Tablo 5.6.	Prosesten Çıkan Hafif ve Ağır Ürün Karışım Tankından Alınan Numune Analizleri	61
Tablo 5.7.	Yakıt Separatöründen Alınan Numune Analizleri.....	61
Tablo 5.8.	Mum Filtre Çıkışından Alınan Numune Analizleri	62
Tablo 5.9.	Servis Tankından Alınan Numune Analizleri.....	62
Tablo 5.10.	1 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün RON ve MON Değerleri	63
Tablo 5.11.	TS 13350 - Sınıf 2 Ürünlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	64
Tablo 5.12.	Sınıf 2 Ürünleri İçin Kirletici Element İçerikleri.....	65

Tablo 5.13. Jeneratör Yakıtı Olarak Kullanılacak Piroliz Yakıt Numunesine Farklı Oranlarda Setan Artırıcı (%v/v 2EHN) Katılarak, Bulunan Setan Sayısı	66
Tablo 5.14. Mum Filtre Çıkışından Alınan Piroliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkisi.....	67
Tablo 5.15. Piroliz Yakıtına Katılan Performans Yakıt Katkısının Setan Sayısına Etkisi.....	68
Tablo 5.16. Çin Sahra Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonrası Setan Sayısı Değerleri	68
Tablo 5.17. Fransız Veryone Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonrası Setan Sayısı Değerleri	69
Tablo 5.18. Hindistan Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonrası Setan Sayısı Değerleri	70
Tablo 5.19. Piroliz Yakıtına Katılan Sediment Kırıcı Katkı Sonrası Toplam Kirlilik Değerleri	71
Tablo 5.20. Piroliz Yakıtına Katılan Sediment Kırıcı + Setan Artırıcı Katkı Sonrası Toplam Kirlilik ve Setan Sayısı Değerleri	72
Tablo 5.21. Piroliz Yakıtına Katılan Setan Artırıcı (2EHN) + Sediment Kırıcı Katkı Sonrası Asit Sayısı Değerleri	73
Tablo 5.22. Pirolitik Yağın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	75
Tablo 5.23. Sürekli Beslemeli Reaktör Pirolitik Gaz Analiz Sonuçları	81
Tablo 5.24. Enjektörlerin Performans Özellikleri	83

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Atık Lastik, Termokimyasal işlemler, Piroliz, Pirolitik yağ, 2EHN, Sediment Kırıcı, Pirolitik gaz

Toplum hem yakıtlar hem de temel hammaddeler için fosil kaynaklara ihtiyaç duymakta ve bu kaynaklar artan nüfusa bağlı olarak her geçen yıl biraz daha tükenmektedir. Öte yandan otomotiv sektöründeki artış beraberinde atık lastik bertarafı gibi çevresel sorunlar meydana getirmiştir. Atık lastiklerin depolanması, çevreye zarar vermeden saklanması ve nakliyesi büyük maddi zararlar oluşturmaktadır. Dünyanın birçok yerinde bu konu üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Piroliz ve gazlaştırma işlemleri konusu, atık lastiklerin bertaraf edilmesine ve enerji geri kazanımında, değerlendirilebilecek ürün elde edilmesine imkan vermesi nedeniyle önem taşımaktadır. Ülkemizde oluşan ömrünü tamamlamış lastiklerin geri kazanılmasıyla, yüksek miktarda pirolitik yağ, karbon siyahı ve çelik elde edilmektedir. Ömrünü tamamlamış lastiklerin geri kazanımı amacıyla ortaya konulacak bir çözüm ile hem atık minimizasyonu hem de ülke ekonomisine katkı sağlanacaktır.

Bu tezde çalışmasında, ömrünü tamamlamış atık lastiklerden termokimyasal işlemler ile değerlendirilebilecek ürün elde edilebilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analizlerin bazıları laboratuvar imkânları dâhilinde gerçekleştirilemediğinden akredite laboratuvarda yaptırılmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasının asıl amacı, atık lastik giderimi için piroliz yöntemini kullanarak enerji geri dönüşümünü sağlamaktır. Lastiklerin içerisinde bulunan demir vb maddeler ayrıldıktan sonra küçük parçalara bölünmüş, yüksek sıcaklıkta inert bir gaz ortamında piroliz edilerek pirolitik yağ, karbon siyahı ve gaz elde edilmiştir. Elde edilen pirolitik yağın içerisine farklı markalarda sediment kırıcı ve farklı ülkelerden gelen 2 Etil heksil nitrat çeşitli oranlarda katılarak ürün kalitesinin artırılması amaçlanmıştır.

INVESTIGATION OF METHODS FOR DETERMINING AND INCREASING THE QUALITY OF PYROLITHIC OIL OBTAINED FROM WASTE TIRE PYROLYSIS IN TERMS OF INDUSTRIAL USE

SUMMARY

Keywords: Waste tire, Thermochemical Process, Pyrolysis, Pyrolysis Oil, 2Ethyl Hexyl Nitrate, Sediment Breaker, Pyrolysis Gas

Society needs fossil resources for both fuels and basic raw materials, and these resources are getting depleted with each passing year due to the increasing population. On the other hand, the increase in the automotive sector is accompanied by environmental problems such as waste tire disposal; It has created a serious problem especially in developed countries. Storage, environmentally friendly storage and transportation of waste tires cause great material damage. Studies are carried out on this subject in many parts of the world. The subject of pyrolysis and gasification processes is important because it allows the disposal of waste tires and the obtaining of products that can be used in energy recovery. High amounts of pyrolytic oil, carbon black and steel are obtained with the recycling of end of life tires in our country. Both waste minimization and contribution to the national economy will be provided with a solution to be put forward for the recycling of end of life tires

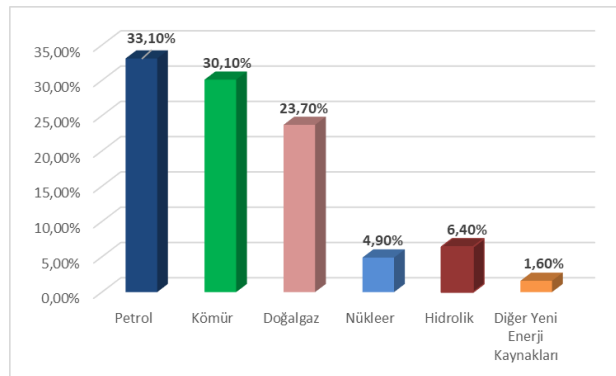
In this thesis, the availability of products that can be evaluated by thermochemical processes from waste tires that have reached the end of their life has been investigated. Experimental studies were carried out in the laboratory of Sakarya University Chemistry Department. Since some of the analyzes could not be carried out within the laboratory facilities, they were made in an accredited laboratory. The main purpose of this study is to provide energy recycling by using the pyrolysis method for waste tire removal.

After the iron, etc. materials in the tires were separated, they were divided into small pieces and pyrolyzed in an inert gas environment at high temperature, and pyrolytic oil, carbon black and gas were obtained. It is aimed to increase the product quality by adding different brands of sediment crusher and 2EHN coming from different countries into the obtained pyrolytic oil.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Dünyadaki Enerji Kaynaklarındaki Genel Durum

Dünya nüfusunun artışı ile birlikte enerjiye olan gereksinim hızla artmakta, mevcut kullanılabilir enerji kaynakları (petrol, kömür) giderek azalmaktadır. Geçtiğimiz yüzyılda enerji alanında en önemli etmen ve küresel rekabeti belirleyen en temel eleman fosil yakıtlar olmuştur. Petrol kullanımı, 2004 yılında yaklaşık 4 milyon tondan 2014 yılında ise yaklaşık 6 milyon tona artış göstermiştir ve veriler her geçen yıl daha çok artışın olacağı yönündedir. The World Energy Outlook projesinin verilerine dayanarak, 2030 yılına kadar dünyada %40 artacak olan enerji ihtiyacı, 2050 yılı itibariyle fosil yakıt kaynaklarının ihtiyacı gidermekte yetersiz olacağı yönünde bilgilendirmeler yapılmıştır [1-2]. Sanayi devrimini tamamlayan ülkelerde, çevreye verilen zararın giderilmesinin meydana getirdiği maliyet onu korumaktan çok daha fazla ve güçtür. Dünya çapında araç sayısında meydana gelen önemli artış ve ömrünü tamamlamış otomobil lastiklerinin işlenmesine yönelik hem teknik hem de ekonomik mekanizmalarının olmaması çöplüklerde atık lastiklerin birikmesine yol açarak bunların bertaraf edilmesini ciddi bir kirlilik sorunu haline getirmiştir [3].



Şekil 1.1. 2011 Yılında Dünyada Birincil Enerji Kullanım Payları [4].

1.2. Türkiye’deki Enerji Kaynaklarındaki Genel Durum

Son yıllarda enerji talebi artışının en hızlı gerçekleştiği ülke olarak OECD ülkeleri içerisinde Türkiye başı çekmektedir. Dünyada elektrik ve doğalgazda en fazla talep artışına sahip ikinci büyük ekonomi konumuna son yıllarda Çin’den sonra Türkiye adını yazdırmıştır. Türkiye’de enerji talebinin karşılanmasında %32 pay ile doğalgaz birinci sıradayken, %29,9 ile petrol, ardından %29,5 ile kömür ve kalan kısım %8,6 oranla yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmıştır. İlerleyen yıllarda Türkiye’nin enerji talebinde artış olacağı yönünde hesaplamalar yapılmıştır [5]. Her yıl Türkiye’de yaklaşık olarak 350.000 ton civarında ömrünü tamamlamış lastik olduğu hesaplanmakta olup hem teknoloji hem de ekonomik olarak atık lastiklerin bertarafının ciddi bir kirlilik sorunu meydana getirdiği görülmektedir.

Tablo 1.1. Türkiye’nin Birincil Enerji Kaynaklarındaki Durumu [6]

Enerji Kaynağı	Tüketim	Üretim
Taş Kömürü (Bin ton)	11,039	2367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğal gaz (Milyon m ³)	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551
Hidrolik (GWh)	24,01	24,01
Jeotermal + Rüzgâr (Elektrik) (GWh)	152	152
Jeotermal Isı (Bin TEP)	618	618
Odun (Bin ton)	16,263	16,263
Hayvan ve Bitki Atıkları (Bin ton)	5790	5790
Güneş (Bin TEP)	287	287
Toplam (Bin TEP)	97,044	28,266

1.3. Genel Değerlendirme

Atıklara ekonomik değer kazandıran ve çevre kirliliği sorunlarının bertarafında en önemli etmenlerden biri olan geri dönüşümün önemi her geçen yıl biraz daha artmaktadır. Sanayisi gelişmiş ve hammadde ithal eden ülkelerden olan Almanya, Japonya geri dönüşüm faaliyetlerine çok fazla önem verdikleri için büyük kazançlar sağlamaktadır. Fakat gelişmekte olan ve geri kalmış ülkelerde durum pek parlak değildir. Çünkü bu ülkelerde geri dönüşüm tesisi mevcut değildir ve atık yönetimi konularında eksiklikler çok fazladır. Otomotiv sektörü dünyada yarattığı katma değer ve doğal kaynaklarda ki tüketim bakımından dikkat çekicidir. Otomotiv sektöründe yakıt olarak fosil yakıttan faydalanmakta aynı zamanda otomotiv sektörünün parçalarından biri olan ve sık sık değiştirilen lastikler de petrol türevlerinden imal edilmektedir. Milyarlarca adet atık lastik birçok ülkede geri dönüştürülemediğinden dolayı atık alanlarında toplanmaktadır. Bu durum bu alanlarda sık sık yangınlara sebep olmakta ve söndürülmesi birtakım zorluklara neden olmaktadır. Meydana gelen bu yangınların neticesinde oluşan zehirli gazlar hava kirliliklerinin artmasına ve çevre halklar için sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Öte yandan, dünya çapında ihtiyaç haline gelen otomotiv sayısındaki belirgin artış beraberinde atık lastik miktarında da artış eğilimi göstermektedir. Atık lastik, tüm dünyada yaygın katı atıklardan biridir. Katı atıkların yönetimi çevreciler için bir diğer zorluktur. Binek otomobil lastik tüketimi kamyon ve otobüs lastiklerine oranla daha fazladır. Kullanılmamış bir otomobil lastiğinin yaklaşık ağırlığı 11 kg iken, kullanılmış bir lastik 9kg'dir. Kamyon ve otobüs lastiklerinin ağırlığı ise 54 kg ve 45 kg'dir [7]. Hacimlerinin de büyük olması düzenli depolama alanlarında yer kaplamasına sebep olmaktadır. Lastikler, ozon (kauçuklar üzerinde en zararlı faktör), ı ışık, ısı ve bakteriler gibi zorlu mekanik ve hava koşullarına dayanacak şekilde tasarlanmıştır. Düzenli depolama alanındaki lastik ömrü, 80 ile 100 yıl arasındadır. Lastikler ağırlıkça %60-65 oranında karbon siyahı ve dolgu maddelerinden oluşmakta ve bazı lifli malzemelerde lastik yapısında bulunduğundan bunlar termoset polimerler olarak kabul edilmektedirler. Bu durum polimerlerin eritemeyeceği ve kimyasal bileşenlerine ayırlamayacağı anlamına gelir. Atık lastiklerin birçoğu biyolojik olarak bozunmayan yapısından kaynaklı doğada parçalanması uzun yıllar almasına rağmen, belirli düzenlemelerin bulunmaması ve

geri dönüşümün maliyetinin fazla olması nedeniyle doğaya bırakılmaktadır. Başlangıçta WT (Atık Lastik) acil bir tehlikeyi temsil etmese de, uygun olmayan şekilde atılması veya büyük miktarlarda üretilmesi çevreyi ciddi şekilde kirlitebilir veya uygun şekilde işlenmediklerinde sorunlara neden olabilir. Doğaya bırakılan atık lastikler, yağmur suyu gibi çevresel etkenlerle sivrisineklerin veya diğer bakterilerin üremesi için iyi bir ortam yaratabilirler. Aynı zamanda potansiyel olarak zararlı bileşiklerin atmosfere, toprağa ve yeraltı suyuna kontrolsüz emisyonlarına neden olarak çevre için çok büyük bir tehdit haline gelebilirler. Bu yüzden ömrünü tamamlamış lastiklerin (ÖTL) geri dönüşümü, çevrenin korunması ve hammaddelerin geri kazanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Geri dönüşüm teknolojileri farklı ürünler için biyokimyasal dönüşüm ve termokimyasal dönüşüm olarak iki ana yoldan yapılmaktadır. Yapılan bu çalışma termokimyasal dönüşüm üzerinedir. Termokimyasal dönüşüm Yanma, Piroliz ve Gazlaştırma olarak üç ana alt teknoloji de yapılır. Hurda lastiklerin doğrudan yakılması; benzen, stiren, bütadien fenol ve hidrokarbonlar (dioksinler, PAHS, VOCS, partikül madde) vb kimyasal maddeler açığa çıkararak özellikle insan ve çevre sağlığı açısından ciddi tehlikeler meydana gelmesine sebep olabilir. Atık lastiklerin depolanması Avrupa Birliği genelinde kanuni olarak yasaklanmıştır ve bunların doğrudan yakılması sonucu oluşan emisyon ölçümleri, sınırları geçmemelidir [8]. Hurda lastik yığınları Üçüncü dünya ülkelerinde, birçok kasaba ve şehirde büyük ölçüde kirliliğe sebep olmaktadır ve bu sorunun bertaraf edilmesi için atık lastikler çoğu zaman vatandaşlar tarafından yakılmaktadır [9]. Çevre, insan sağlığı için oldukça tehlikeli olan bu prosedür sonucunda kazara meydana gelen lastik yangınları toprağı, havayı ve su yollarını kirleten toksik bir etki yapabilir. Piroliz ise atık lastiğin bertarafında çevreye zarar verebilecek unsurların kontrol altında tutulmasını sağladığı için çevre dostu ve verimli bir yöntemdir. Piroliz; en temel izahıyla inert ortamda organik maddelerin ısı etkisiyle bozunmaya uğramasıdır, bu işlem neticesinde katı, sıvı ve gaz halinde ürünler meydana gelmektedir. Piroliz işlemlerinin en önemli faydası, kullanım ömrünü tamamlamış malzemelerin üretime tekrar kazandırılmasıdır. Ayrıca bu yöntemler; enerji ihtiyacının karşılanması için alternatif bir metottur. Atık araç lastiklerinin pirolizi üzerine yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur. Örneğin atık lastiğin termal parçalanması incelendiğinde piroliz yöntemi sonunda ürün olarak char (kömür), pirolitik yağ ve gaz

elde edilir. Piroliz yöntemiyle elde edilen pirolitik yağ, doğrudan kazanlarda yakıt olarak kullanılabildiği gibi kükürt azaltma ve dizel yakıtla karıştırma gibi işlemlerden geçtikten sonra içten yanmalı motorlarda da kullanılabilir.

Bu tez çalışmasında, Era Çevre Teknolojileri Fabrikasının reaktörlerinde atık lastiklerin piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu piroliz işlemlerinden elde edilen pirolitik yağın, katkı malzemeleriyle iyileştirilme çalışmaları laboratuvar ortamında yapılan araştırmalarla bulunmuştur.



BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Murugan ve diğerleri (2007) atık lastiklerin pirolizinden elde edilen yüksek viskoziteye ve kükürt içeriğine sahip olan pirolitik yağın, ilk önce kükürtünün giderilmesi daha sonra ise damıtma işlemi yaparak içten yanmalı dizel motorlarda alternatif bir yakıt olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Atık lastik piroliz yağının performans, emisyon ve yanma karakteristiklerini tek silindirli, dört zamanlı, hava soğutmalı dizel motorlar üzerinde çalışmışlardır [10].

Cumali İlkılıç ve Hüseyin Aydın (2011) yaptıkları çalışmada, katalizör olarak kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) kullanarak atık araç lastiklerini piroliz etmişlerdir. Elde edilen pirolitik yağdan, kükürt içeriğinin uzaklaştırılması için Ca(OH)_2 kullanarak dizel motorlarda denemeler yapmışlardır. Yapılan denemeye ilişkin motor gücü, motor torku, frene özgü yakıt tüketimi ve egzoz sıcaklığı, azot eksenleri, emisyon parametreleri, karbon monoksitler (CO), toplam yanmamış hidrokarbon (HC), sülfür dioksitler (SO) gibi özellikleri pirolitik yağ, pirolitik yağ + dizel yakıt karışımları ile petrol dizel yakıt numunesini karşılaştırmışlardır. Motorda herhangi bir değişim yapılmaksızın, standard bir motorda elde edilen pirolitik yağın kullanılabileceği saptanmıştır [11].

Diez ve diğerleri (2004) tarafından yapılan bu çalışmanın amacı atık lastik pirolizi sonucu oluşan ürünlerin yakıt olarak kullanılabilme olasılıklarını, çıkan ürünlerin kalorifik değerlerini ve sıcaklığın bu ürünlere etkisini incelemektir. Termogravimetrik analizi katı ve sıvı ürünlerin yanıcılık değerlerinin tespiti için öncelikli olarak yapılmış ve maksimum sıcaklık olarak 350 °C, 450 °C ve 550 °C belirlenmiştir. Yakıt olarak kullanılmasında sorun teşkil edebilecek olduğunu düşündükleri klor ve kükürt içeriklerinin de araştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. CO, CO₂, H₂ ve

hidrokarbon içeriği gibi gaz fraksiyonunda bulunan ürünleri belirlemek için gaz kromatografi yöntemiyle analizler yapılmıştır [12].

MF Laresgoiti ve diğerleri (2004) yaptıkları çalışmada, otomobil atık lastiklerinden piroliz yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda elde edilen pirolitik yağı; brüt kalorifik değer, gaz kromatografisi (GCV), kütle spektroskopisi (GC / MS) ve damıtma gibi analizlerle karakterize etmişlerdir. Atık lastik örnekleri 2-3 cm genişliğinde kullanılmış olup azot basıncı altında 300, 400, 500, 600 ve 700° C'de ve paslanmaz çelik 3,5 dm³ otoklavda piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir ve 175 g atık lastik parçaları ile reaktör beslenmiştir. Sisteme hedef sıcaklığa kadar her bir dakikada 15°C ısıtma hızı ve dakikada bir dm³ akış hızıyla azot verilmiş ve 30 dk süresince bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün elementel ve kalorifik değerleri analiz edilmiş ve bu veriler ışığında petrol fraksiyonların damıtma verileri ile piroliz sonucu oluşan sıvı ürün damıtma verileri kıyaslanmıştır [13].

Berruoco ve diğerleri (2005) sabit yataklı ve kesikli reaktörde atmosferik basınç altında elde edilen gaz ürünlerin kompozisyonlarını araştırmışlardır. Hammadde olarak 20 mm boyutuna küçültülmüş lastiğin, kauçuk kısmıyla beraber metal ve tekstil bölümünde kullanılmış olup 400 °C ve 700 °C sıcaklık civarında ve azot basıncı altında çapı 5,5 cm ve yüksekliği 40 cm olan bir paslanmaz reaktörde atık lastik pirolizi gerçekleştirmişlerdir. 300 g numune kullanılmış olan deney sonucunda, katı ürünlerin %47 - 63, sıvı ürünlerin %30-43 ve gaz ürünlerin de %2,4 - 4,4 arasında bir ağırlıkta olduğu tespit edilmiştir. Deneyde 400° C'den 500° C'ye kadar sıvı ürünlerde artış gözlemlendiği ancak 500 °C'de aşağı yukarı bir tepitle sabit kaldığı gözlenmiştir. Katı ürünlerde ise sıvı ürünün aksine bir durumun söz konusu olduğu belirlenmiştir. Gaz ürünlerinde 400 °C'den (%2.4), 700 °C'ye (%4.4) kadar hafif ve sürekli bir artış gözlenmiştir. İşlem sonunda elde edilen ana gazlar H₂, CO, CO₂ ve hidrokarbonlar (CH₄, C₂H₄, C₃H₆ ve C₄H₈) gaz kromatografisi ile analiz edilmiş olup gaz ürün (H₂, CO, CO₂ ve CH₄) fraksiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu tespit edilmiştir [14].

Juan Daniel Martinez ve diğerleri (2013) ilk kez atık lastik pirolizi ile ilgilenerek, atık lastiklerin bertarafı problemini çözmek ve enerji geri kazanımı konusunda alternatif yakıtlar bulmak üzere çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında termokimyasal bir işlem olarak yapılan piroliz ile karbon siyahının ayrılması ve piroliz sonucunda oluşan yoğunlaşabilen ya da yoğunlaşmayan bileşiklerin ve lastiklerde bulunan doğal kauçuğun önemli olması nedeniyle yenilenebilir enerji geri kazanım potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir. Bu süreçte temel koşulların (ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, taşıyıcı gaz, akış hızı ve tipi, uçucuların kalma süresi ve piroliz süresi) etkilerini belirlemek için incelemeler yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin fiziko kimyasal özellikleri ve dağılımları da incelenmiştir. Pirolitik ürünlerin, ateşlemeli motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabileceği konusu önemle vurgulanmıştır [15].

Dina Czajczyńska ve diğerleri (2020) atık lastik piroliz süreci, bu sürecin ve ürünlerin çevreye etkisi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Pirolizin, atık yönetimi prosedürleri arasında en umut verici bir yöntem olduğu ve atıkların ağırlığını ve hacmini azaltmanın haricinde gazlı yakıt, değişik kompozisyondaki yağlar ve karolar gibi değerli ürünler oluşması sebebiyle sektörde önem verilen termokimyasal işlemlerden biri olduğu vurgulanmıştır. Sürecin oksijensiz ortamda yapılmasıyla çok daha az kirleticisi madde yaydığı görülmüştür. Lastik pirolizi (400, 500 ve 600 °C'lerde) üç farklı sıcaklıklarda yapılmıştır, oluşan ürünlerin atmosfer, hidrosfer, toprak ve biyosfer gibi çevresel bileşenler açısından etkileri incelenmiş olup özellikle sülfür içeren bileşikler ve ağır metaller üzerinde durulmuş, analizler yapılmış ve sıvı fraksiyonun organik içeriği incelenmiştir. Sıvı ürünlerde toplam ağır metal konsantrasyonunun çok düşük olduğu, cihazların minimum limitinin altında kaldığı, yağlarda ise sadece cıva konsantrasyonları bulunmuş olup hurda lastik piroliziyle elde edilen yağların genel olarak ağır metaller içermediği sonucuna varılmıştır. Piroliz yağlarındaki ağır metal içeriğinin ve miktarının çok düşük olduğu bulunmuş ve daha fazla kullanımlarının çevre ve insan sağlığı için güvenli olduğu tespit edilmiştir [16].

Oludare Johnson Odejebi ve diğerlerinin (2020) yaptığı bu çalışmada, atık otomobil lastiklerinden termal piroliz yöntemiyle, elektrikle çalışan bir reaktörde sıvı yakıt üretilmiştir ve elde edilen yağ saflaştırma işlemlerinden geçirilmek suretiyle yakıt olarak

kullanılabilir hale getirildi ve hafif lastik piroliz yağı (LTPO) normal benzin ile harmanlanarak elde edilen bu karışım yakıtları, elektrik jeneratörüne güç sağlamak için kullanıldı. Piroliz yağ oranındaki artışla, jeneratördeki yakıt tüketim oranının azaldığı görüldü. Egzos baca gazlarının analizi sonucunda, CO seviyelerinde benzin-LTPO karışımlarında önemli bir azalma meydana geldiği gözlemlendi. Atık lastiklerin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı yakıt, çevre dostu olduğundan çok fazla ilgi görmektedir. Piroliz yağı verimini maksimuma çekmek için piroliz işleminin parametrelerinde değişikliğe gidilebilir ve jeneratörlerde kullanımının yanında kazanlar, dizel motorlar ve türbinlerde de yakıt görevi görebilir. Yapılan bu çalışmada, maksimum piroliz sıcaklığı 400 °C ve süre 15 dak belirlendi. Saf hafif lastik piroliz yağının (LTPO) yanmasından ve yağın normal benzinle harmanlanmasından kaynaklı emisyonları izlemek için deney sürecinde hiçbir inert taşıyıcı gaz kullanılmadı. Bu çalışma hafif damıtık pirolitik yağın (LTPO), motor modifikasyonu olmaksızın elektrik jeneratörleri gibi küçük motorlarda yakıt olarak kullanılabileceğini ve yakıt tüketim oranındaki azalmaya rağmen, jeneratör güç yükünde artış meydana getirdiğini gösterdi [17].

Felipe Campuzano ve diğerleri (2020) lastik piroliz yağı TPO'nun geniş bir kaynama aralığında olan karmaşık bir hidrokarbon karışımı olmasından yola çıkarak ve yanma uygulamalarında doğrudan kullanım zorluklarını göz önünde bulundurarak, damıtma yoluyla atmosferik basınçta farklı fraksiyonlarına ayırmak suretiyle (hafif, düşük-orta, yüksek-orta ve ağır) saflaştırarak, kullanımının kolaylaştırılmasını sağlamış ve her fraksiyonun yapısal özelliklerini araştırmışlardır. GC-MS, APPI FT-ICR MS ve ^1H ve ^{13}C NMR gibi gelişmiş tekniklerle geniş bir kaynama noktası aralığındaki (70-550,9°C) TPO'nun fraksiyonlarının yapılarını belirlemişlerdir. TPO da damıtmanın amacı benzin (kaynama noktası aralığı: 35 - 200 °C), dizel (kaynama noktası aralığı: 150 - 338 °C), ağır fuel oil (kaynama noktası aralığı: 350 - 650 °C) gibi kaynama noktası aralığında olan geleneksel yakıtlar ile çakışan fraksiyonlar oluşturmaktır. Bu sayede elde edilen fraksiyonların özellikleri, geleneksel yakıtların özellikleri ile karşılaştırılarak, yakıt olarak kullanılabilme olasılıklarının belirlenmesini kolaylaştırmaktadır. TPO'yu fraksiyonlara ayırmak için damıtmanın kullanılması,

sülfür içeren bileşiklerin ve aromatik yapıların en ağır fraksiyonda kalmasına neden olarak, hafif fraksiyonların özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır [18].

Helleur ve diğerleri (2001) atık lastik pirolizinde katı ürünlerin kullanım alanları ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Piroliz 550 °C sıcaklığında ve azot basıncı altında gerçekleştirilmiş olup pirolitik ajanların ticari uygulamaları ve kimyası incelenmiştir. Çalışmada piroliz sonucu katı ürünlere farklı sıcaklıklarda karbonlaştırma yapılmıştır ve günde 0.25 ton ve 1 cm çapındaki lastik parçacıkları kullanılmıştır. Aktif karbon koku ve yağ giderimi konusunda etkili olduğundan, elde edilmesi için karbonlaştırma işlemi 600 °C sıcaklıkta yapılması gerekmektedir. İyi bir yüzey alanı ($302 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) olan aktif karbon buhar ile 900 °C sıcaklıkta ve 3 saat kalma süresi ile yapılan karbonlaştırma işlemi neticesinde elde edilmiştir [19].

Chiemeka Onyeka Okoye ve diğerlerinin (2020) kullanılmış lastiklerden elde edilen piroliz yağından, karbon siyahı üretimine dair yaptıkları bu çalışmada, elde edilen piroliz yağının fiziksel özellikleri ve kimyasal içerikleri analiz edilmiş ve CB üretimi için lastik piroliz yağının kullanılması olasılığının değerlendirilmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışma kullanılmış lastiklerden elde edilen piroliz yağının hammadde olarak kullanılarak, elde edilen CB üretiminin daha iyi çevresel performans ve daha düşük maliyetlerle temiz ve ekonomik bir üretim sağladığını da vurgular. Bu çalışmada aynı zamanda CB üretiminin endüstride kullanılan beş geleneksel yöntemleri olan lamba siyahı, fırın siyahı, asetilen siyahı, kanal siyahı, ve termal siyahı hakkındaki çalışmalar ve lastik pirolitik yağla elde edilen CB ile alakalı fiziksel ve kimyasal özelliklerle ilgili bilgi ve kaynaklarda özetlenmiştir [20].

Mustafa Karagöz ve diğerleri (2020) atık lastik piroliz yağı üretimi ve dizel motorlarda kullanılabilirliğinin kapsamlı analizi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Atık araç lastiği pirolize edilmiş ve elde edilen pirolitik yağ farklı oranlarda (hacimce% 0, %10, %30 ve %50) saf dizel yakıtı (DF) katılmıştır. Testler; dört farklı motor yükünde (3, 6, 9 ve 12 Nm), 2000 rpm sabit motor devri altında, tek silindirli bir dizel motor üzerinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra atık lastik piroliz sıvılarının dizel yakıt içerisine TPL ilavesinin etkilerini gözlemlemek için performans (BSFC, BTE),

emisyona (CO, NO_x ve HC), yanma, gürültü ve titreşim özellikleri araştırılmıştır. TPL'nin ısıtma değeri dizel yakıttan daha düşük olduğu için TPL-dizel karışımının tüm motor yüklerinde, TPL içeriğindeki artışla BSFC kademeli olarak yükselmiş ve BTE azalmıştır. Diğer yandan TPL-dizel karışımıyla oluşan yakıtın, tutuşma gecikmesinin TPL'nin setan sayısının düşüklüğü sebebiyle DF'ninkinden daha uzun olduğu görülmüştür. Elde edilen TPL'nin oksijen ve karbon muhtevası, kısmen temiz dizel yakıtıya yakın olmakla birlikte hidrojen içeriği dizel yakıtta daha fazladır. Ancak karışımların TPL oranının artırılmasıyla paralel olarak, NO_x emisyonunda biraz artmış ve HC emisyonu ise yüksek ve kademeli olarak azalmıştır [21].

Saksham Arya ve diğerleri (2020) atık lastiğin piroliz işlemi ile faydalı enerji formuna dönüştürülmesine ilişkin çalışmalardan bahsetmişlerdir. Piroliz işlemi, atık lastiğin imhası problemini çözmenin ve fosil yakıtlara alternatif bir yakıt elde etmenin iyi bir yolu olup yüksek sıcaklıkta oksijensiz bir ortamda, termal ayrışmayla oluşan bir işlemdir. Piroliz işlemi sonucunda 3 temel ürün oluşur ve oluşan sıvı miktarı, katı ve gaz ürünlerden çok fazladır. Oluşan ürünler; piroliz yağı, karbon siyahı ve bazı yoğunlaşmayan gazlar (pirogaz veya pirolitik gaz). Gaz ürünler hidrojen, karbondioksit, karbon monoksit, metan, etan, propan, bütan, düşük konsantrasyonlarda kükürt ve nitrojen bileşiklerinden oluşur. Piroliz işlemi sonunda, kısmen karbon siyahı, kısmen Si, Zn, Ca gibi lastiklere ilave edilen inorganikleri de içeren karbon açısından zengin bir katı elde edilir. Bu katıya, pirolitik karbon siyahı denir. Elde edilen sıvının rengi ise koyu kahverengidir ve ham petrole benzer (TPO). Değişik oranlarda dizel yakıt ve pirolitik yağ karışımlarının dizel motordaki performansları üzerine çok fazla çalışmalar yapılmış ve bu makalede bu çalışmalardan da bahsedilmiştir. Ayrıca Jatropha yağından elde edilen biyodizel ile TPO'nun harmanlanması sonucunda yapılan çalışmalarda kullanılan beş karışımdan biri olan %80 biyodizel ve %20 TPO karışımının diğer yakıt karışımlarına göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [22].

Alexander R. Gamboa ve diğerleri (2020) Brezilya'daki lastik piroliz yağının (TPO) potansiyelinin kantitatif ve kalitatif değerlendirilmesi hakkında çalışmalar yapmışlardır. Brezilya'da üretilen bir TPO numunesine uygulanan kalitatif

değerlendirme için ana atomizasyon, spesifik kütle, viskozite ve yüzey gerilimi gibi analizler yapılarak, ürünün kalitesi ve içeriği araştırılmıştır. Kantitatif değerlendirmenin sonuçlarına göre Brezilya'da üretilen kara petrol ve akaryakıtın (FO) yaklaşık %2' sini kapsayan yılda 230 ila 280 bin m³ civarında TPO üretmenin imkan dahilinde olduğu belirlenmiştir. En fazla atık lastiğe sahip 10 ülkeden biri olan Brezilya için bu potansiyeli vurgulamak çok önemlidir. Brezilya'da 20 adet lastik fabrikası bulunduğu ve lastik üretimi çok fazla olduğundan Brezilya ve lastik üretimi fazla olan diğer ülkelerde TPO miktarının, ölçülmesi gerekmektedir. TPO'nun enerji potansiyelinin fazla olması sebebiyle; sıkıştırılmalı ateşlemeli motorlarda, alternatif yakıt olarak fırınlarda, termal makinelerde ve kazanlarda kullanımı konusunda bazı araştırmacılar tarafından çalışmalar yapılmıştır. Pirolizin Brezilya'da atık lastiklerin işlenmesi için bir teknoloji olarak kabul edilmesi, 2012 yılında olmuştur. O sene piroliz için sadece 336 ton atık lastik gönderilmiş ve bu miktar toplam atık lastiklerin %0,07' sini oluşturmuştur. Piroliz teknolojisi açısından kütle oranı %2,26' ya yükselen 2017 de ise bu oran 13,21 bin tona karşılık gelmekte ve hala önemsiz bir miktar olarak göze çarpmaktadır [23].

Khan and Md. Ikram Hossain ve diğerleri (2016) atık lastiklerin bozunmayan ve çöp sahaları için uygun olmayan yapısından dolayı alternatif yakıt olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında atık lastik numunelerinin paslanmaz çelikten yapılmış reaktörlerde, termal piroliz sonucunda elde edilen lastik piroliz yağının dizel yakıt ile karşılaştırılarak; yakıt özellikleri, element analizleri, fonksiyonel gruplar üzerine araştırmalar verilmiştir. Yapılan çalışmalarda, lastik piroliz yağının miktarsal verimleri de sunulmuştur. Hurda lastik pirolizlerinden elde edilen yağın, yakıt özelliklerinin dizel ile karşılaştırılabilir olduğu ve dizel motoru çalıştırabildiği, dizel karışımları ile motor performansı ve emisyon özelliklerinin iyileştirilebildiği ortaya konulmuştur [24].

Nurul Islam ve Rafson Nahion (2016) çalışmalarının ana konusunu, vakum piroliz yöntemiyle elde edilen atık lastik piroliz yağının dizel yakıtı benzer özellikleri olmasından yola çıkılarak, piroliz yoluyla ham lastik piroliz yağını üretmek ve ürünün iyileştirilmesi üzerine araştırmalar oluşturmaktadır. Çalışmalarında ki piroliz

işleminin amacı, atık lastiğin geri kazanılma yeteneğidir. Ayrıca piroliz yakıtının kalorifik değerinin de yüksek olduğu tespit edilmiştir. Piroliz sonucunda, elde edilen ürün çeşitleri, yakıt verimlilikleri ve piroliz yağının iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. İlaveten yakıtın damıtılması, damıtma sıcaklıkları, motor performansları üzerine araştırmalar sunulmuştur ve damıtılmış lastik piroliz yağının dizel yakıtlara benzer özellikler gösterdiği, dizel motorlarda dizel yakıtın yerini alabileceği sonucuna ulaşılmıştır [25].

Rodriguez ve diğerleri (2001) araç lastiklerinin farklı sıcaklık değerleri ile yapılan pirolizlerinden çıkan ürünlerin karakterizasyonunu incelemişlerdir. Hammaddelerin TGA analizi LECO TGA-500 cihazında yapılmış olup hazırlanan lastik örneklerinin elementel bileşimi ve ısı değeri analizleri LECO CHN-600, SC-132 LECO otomatik belirleyici ve bir LECO AC 300 otomatik kolorimetrik cihazlarında yapılmıştır. Azot atmosferi altında 300, 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklık derecelerinde gerçekleştirilen piroliz deneylerinde paslanmaz 3.5 dm³ otoklav kullanılmıştır. Reaktör içine yerleştirilmiş 175 g atık lastik granülü ve 15 °C/dakika bir sıcaklık hızında hedef sıcaklığa kadar ısıtılıp, 1 dm³/dak hızında azot verilmiş, bu sıcaklıkta 30 dakika süresince tutulmuştur. Elde edilen katı ve sıvı ürünlerin ağırlığı alınmış ve ağırlıkça yüzdesi hesaplanmıştır. 300 ve 400 °C sıcaklıklarda pirolizin tam olarak gerçekleşmediği yapılan deneylerde görülmüştür. Bunun nedeninin katı ürün yoğunluğu seviyesinin, lastiğin termogravimetrik analizinde (TGA) beklenen (%41.2) seviyeden daha yüksek (%87,6 ve %55.9) olarak gerçekleşmiş olmasıdır. 500°, 600° ve 700 °C gibi diğer sıcaklık değerlerinde, katı ürün yoğunluğunun (%44,8, %44.3, %43.7) hedef seviyenin üstüne bir miktar çıktığı görülmüştür ve bu sıcaklıklardaki piroliz süresinin miktarsal olarak, katı ürün üzerinde bir etkisi yoktur sonucuna varılmıştır. Uçucu maddelerin ve sıvı ürünlerin lastik piroliz işlemleri sırasında, katı hammaddeden tam olarak ayrılmadığının göstergesi olarak yorumlanmıştır. Sıvı ürün verimi sıcaklık artışlarından etkilenmemiş olup başlangıç sıcaklığı 300 °C, maksimum artış sıcaklığı 500 °C ye kadar sürmüş ve sonra stabil bir hal almıştır. Gaz ürün verimi 500 °C'de maksimum seviyeye ulaşmış ve stabil duruma gelmiştir. Atık lastik pirolizinde maksimum sıcaklık değerinin 500 °C olduğu ve bu sıcaklığın üzerindeki

pirolizlerin verimli olmadığı aksine fazladan enerji tüketimine sebep olduğu sonucuna varılabilir [26].

Okoro E.E. ve diğerleri (2019) kullanılmış lastiklerden biyoyağ eldesi için bir işlem şeması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Lastik piroliz yöntemleri sonucu oluşan bir ara ürün olarak elde edilen kullanılmış lastik yağı ve bu yağın belirli alanlardaki kullanılmasına dair uygun spesifikasyonlarının elde edilmesi için yeterli katkı malzemelerinin kullanılması sonucunda istenen nihai ürünün elde edilebilmesi hakkında bir çalışmayı açıklar. Hızlı pirolizin, kullanılmış lastikleri işlemede çok etkili bir yol olduğu ve bu çalışmanın odak noktası olan yüksek bir sıvı yakıt verimi sağladığı görülmektedir. Katı yakıtın kısa reaksiyon süresinde termal bozunmaya uğramasıyla oluşan hızlı piroliz, oksijensiz ortamda meydana geldiğinden, yağın kalitesi için bir avantaj sağlamaktadır [27].

Ertay Hürdoğan ve diğerleri tarafından (2016) atık lastiklerin pirolizi sonucu elde edilmiş piroliz yağının; dört zamanlı, dört silindirli, doğrudan enjeksiyonlu dizel motorlardaki performans ve emisyon özellikleri üzerine çeşitli çalışmalar sunulmuştur. Piroliz yağının motordaki performansı, yakıt özellikleri ve egzoz emisyonları analiz edilerek, dizel yakıt ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar piroliz yağ + dizel karışımların tork ve test motorunun güç çıkışı bakımından, dizel yakıtla benzer performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Çalışma sonucu; piroliz yağı harmanlarının, dizel motorlarda herhangi bir motor modifikasyonuna gerek duyulmadan performanslı bir şekilde çalışabileceğini göstermiştir [28].

Hao Wang ve diğerleri (2020) atık lastiklerin piroliz işlemi süresince yüksek ısıtma oranlarının (60 ila 6000 °C/dak arasında değişen), kükürt ve ürün dağılımı dönüşümüne etkisi üzerine incelemeler yapmışlardır. Deneyler, 425 °C ile 575 °C arasındaki sıcaklıklarda, tasarımı kendilerine ait olan fototermal reaktör kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar, artan ısıtma oranlarının 425 °C 'de ürün verimine hafif bir etki yarattığını, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça daha fazla gaz oluşturarak kömür verimini düşürdüğünü gösterdi. Yüksek ısıtma hızları, küçük moleküllü H₂, CH₄ ve H₂S gibi çok sayıda radikal parçalar oluşturmak için lastiklerin hızlı bir şekilde

çatlamasını sağladı. Özellikle 500 °C ve 575 °C 'de meydana gelen uçucular arasındaki ikincil reaksiyonlar, pirolitik katran içindeki aromatik bileşikler, fazla miktarda artırdı. Yüksek ısıtma hızları, kömürdeki karbon dağılım özellikleri üzerinde hiçbir etki yapmamış olmasına rağmen ısıtma oranını 60'tan 600 °C / dak'ya yükseltti. Son piroliz sıcaklığından bağımsız olarak, kömürdeki sülfür içeriğini önemli ölçüde azalttı. Isıtma hızı 60 °C / dak'dan 6000 °C / dak'ya çıktığında normalden fazla SH radikali oluştu ve SH ile bazı organik gruplar arasındaki reaksiyon, kükürt üretimine katkıda bulundu. Sonuç olarak, sülfür içeriği gazlarda yaklaşık %10 arttı ve kömürdeki sülfür içeriği yaklaşık %9 azaldı. İlave kömürdeki kükürt içeriği, ısınma hızındaki yükselmeye birlikte düşme eğilimi gösterdi, bu bilgiler atık lastiklerin pirolizi sırasında kükürdün kontrolü için fayda sağlamaktadır [29].

Makhan Mia ve diğerleri (2017) atık lastiklerden elde edilen piroliz yağında, kesirli damıtma ve sıvı ürün bazını yükseltmek için oksidatif kükürt giderme ve renk giderimi çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Fraksiyonel destilatta, farklı hacimlerde ve farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen fraksiyonlar, FTIR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Piroliz yağının dizel motorlar için alternatif bir yakıt olarak uygunluğu araştırılmıştır [30].

Lin ve diğerleri (1996) atık lastiklerin pirolizi sırasında hammaddenin bozunma hızını ve elde edilen ürünü araştırmışlardır. Atık lastikler 2 mm çapına kadar granüle edilmiş olup deney şartlarında ajan olarak azot gazı ve 20 mg ağırlığında numune kullanılmıştır. 200 °C ve 800 °C arasında sıcaklıkların kullanılması kararlaştırılmıştır. Buna göre 400 °C'de, dönüşüm seviyesinin %95'e 2 dak'da ulaştığı belirlenmiştir. Çalışmada atık lastik bozunma hızının, piroliz sıcaklığına bağlı olduğu, sıcaklık yükseldikçe bozunma hızının arttığı, bozunma nedeninin atık lastiğin yüksek uçucu madde içeriğinden kaynaklandığı tespit edilmiştir [31].

Zabaniotou ve Stravropoulos (2003) atık lastik pirolizi sonucu oluşan katı ürünlerin kullanım alanlarını araştırmışlardır. Birinci olarak katı ürün birleşimi için piroliz sıcaklığının etkisi incelenmiş, ikinci olarak da piroliz sonucu oluşan katı ürünün yakıt olarak kullanımını, yüksek katma değerli aktif karbon elde etme ve üretmek amacıyla

alternatif kullanımlarını incelemişlerdir. İlk olarak piroliz işlemi yapılmış, sıcaklığın etkisi ürün verimliliği açısından analiz edilmiştir. İkinci deneyde, piroliz sonucunda oluşan katı fraksiyonu iyileştirmek ve zenginleştirmek amacıyla CO₂ ve buhar yardımıyla gazlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyde 500 mm çapında granüle edilmiş atık lastik tozundan yaklaşık 200 mg miktarında numune kullanılmış ve 390 °C ve 890 °C sıcaklık arasında, helyum basıncı altında (70-90 °C s⁻¹ ısıtma hızıyla) gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda katı ürün veriminin, sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür. Piroliz sonucu oluşan katı ürünün karbonlaştırılması sonucunda oluşan aktif karbon ile ticari olarak elde edilen aktif karbonun yüzey alanı incelemelerinde benzerlikler görülmüştür [32].



BÖLÜM 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Biyokütle

Biyokütle, hayvanlar ve bitkiler gibi canlılardan gelen maddelerle oluşan yani biyolojik kökenli tüm maddeler için kullanılan bir terimdir. Başka bir tanımı ise güneş enerjisini doğrudan fotokimyasal olaylar ile kimyasal bağlarında depolayan organik maddelere, biyokütle denir. Biyokütle bünyesindeki kimyasal enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Yenilebilir enerji kaynakları arasında en büyük potansiyele sahip olan biyokütleye verilen önem fosil yakıtların hızla azalmasıyla daha da artış göstermiştir [33]. 2050 yılında biyokütlenin küresel enerji ihtiyacına katkısı %25 ile %33 arasında (250 EJ) olacağı International Energy Agency (IEA)'nın tahminlerine göre yayınlanmıştır [34]. 17 Haziran 2016 itibari ile 10/5/2005 tarihli ve 5346 sayılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanunda yapılan değişikliğe göre biyokütle tanımı; *“İthal edilmemek kaydıyla; kentsel atıkların yanı sıra bitkisel yağ atıkları, tarımsal hasat atıkları dâhil olmak üzere tarım ve orman ürünlerinden ve bu ürünler ile atık lastiklerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan yan ürünlerden elde edilen kaynakları ve sanayi atık çamurları ile arıtma çamurlarını”* ifade eder [35]. Bu çalışmada ömrümü tamamlamış lastikler biyokütle olarak kullanılmıştır.

3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütleden sağlanan enerjinin %65'lik kısmını orman atıkları, %33'lük kısmını ise tarımsal atıklar oluşturmaktadır [36]. Tarımsal atıklar olarak; kentsel endüstriyel atıklar, hayvansal atıklar, buğday, arpa, yulaf, saman, küspe, kahve kabuğu Orman atıkları olarak; ağaç ve ormanda toplanan atıklar, talaş, ahşap, yonga, kereste, ağaç değerlendirilmektedir. En fazla tarımsal atık buğday, arpa ve yulaftan oluşmaktadır. Buna ek olarak, enerji bitkileri diye adlandırılan bir grupta biyokütle kaynaklarının bir

kısmını oluşturmaktadır. Bitkisel harmanlar, çim, şekerpancarı, su bitkileri(algler ve su yosunları), baklagiller bunlardan bazılarıdır [37]. Biyokütle malzemeleri arasında saman, küspe, kahve kabuğu gibi tarımsal atıkların yanında talaş, ahşap, yonga ve ağaç kabuğu gibi orman atıkları yüksek enerji potansiyeline sahiptir [37]. Tarımsal atıklar, dünya çapında 3 milyar tonun üzerindedir. Fakat enerji olarak geri dönüşümü konusunda dünya çapında çok fazla eksiklik mevcuttur. 4 milyon ton samanın sadece 2.2 milyon tonunun enerji dönüşümüne kazandırılabilirdiği Finlandiya, örneklerden biridir [38].

3.3. Lastik ve Özellikleri

3.3.1. Araç lastiklerinin tarihçesi

Lastik tekerleği hammaddesi olan kauçuğun kullanılma süreci, 19 yy sonlarına dayanmaktadır. Sümerlerin tekerleği bulmasından itibaren 5000 yılı aşkın bir süre geçmiştir. İlk zamanlar tekerlekler ahşap ve demirden yapılmıştır. 20.yy'da kauçuğun araç lastiği olarak kullanımı en yüksek seviyelere çıkmıştır ve günümüzde de sürekli olarak artmaktadır [39]. Benz ilk motorlu otomobili 1886 yılında icat ettiğinde ahşap tekerlekler kullanmıştır. Charles Goodyear, 1840 yılında vulkanizasyon prosesini ve kauçuk karışımını bulmuştur. John Boyd Dunlop, 1880'de ise bisikletler için pnömatik lastiğin patentini almış ve Fransa'da Michelin, ABD'de Goodrich ve diğerleri otomobiller için pnömatik lastikleri üretmeye 1898'den itibaren başlamışlardır. Karbon siyahının lastiklerin yapısına katılmasıyla, sert ve dayanıklı bir hale gelmesi sağlanmıştır [40,41]. Çelik kuşaklı radyal lastikler, 1948 yılında ilk kez Avrupa'da üretilmeye başlanmıştır. Çelik kuşaklar lastiğin sertleşmesini ve daha dayanıklı bir yapıya dönüşmesini sağlamıştır [42].

3.3.2. Araç lastiklerinin yapısı

Doğada kendiliğinden yok olması mümkün olmayan araç lastikleri, berteraf edilmediklerinde ciddi çevresel sorunlar meydana getirirler. Bileşimini oluşturan polimerik bağlar ve katkı maddelerinden dolayı, sağlam bir yapıya sahiptir. Lastik, çeşitli bileşenlerden oluşan yüksek teknolojik karmaşık bir yapıdadır [43]. Bir araç

lastiği 30 çeşit sentetik kauçuk, 8 çeşit karbon siyahı, polyester, çelik kordon teli, çelik kord silika, naylon, mumlar, yağ ve pigmentler gibi karmaşık birçok yapıdan meydana gelmiştir. Alternatif termo işlemler yolu ile geri dönüştürülebillen bu karbonlu bileşenler, lastiklerin yapısının %70-80 'ni oluşturmaktadır. Günümüzde geri dönüştürülmüş kauçukla yapılan lastiklerin kullanımı, otomobilin performansında olumsuz etkiler yaratması sebebiyle azalmıştır [44]. Kauçuk, çelik teller, kord bezi ile çeşitli kimyasal maddelerin birleşiminden meydana gelen lastiğin kullanımı, Otomotiv sektöründe meydana gelen fazla taleple doğru orantılı olarak çok fazla artış göstermiştir. Araç lastiklerinin bileşenleri; ana katkı maddeleri ana bileşenleri toplam; % Kauçuk Doğal ve Yapay Kauçuk 51.0; Takviye edici maddeler Karbon karası, Silis 25.0; Yumuşatıcılar Petrol İşlemi Yağ, Petrol Sentetik Reçine, vb 19.5 ; Vulkanizasyon hızlandırıcılar Tiyazol hızlandırıcı, Sülfenik Asit hızlandırıcılar 1.5; Vulkanizasyon ajanı Sülfür, Organik Vulkanizatörler 1.0; Vulkanizasyon hızlandırıcı yardımcıları Çinko Oksit, Stearik Asit 0.5; Antioksidan Amin Antioksidan, Fenol Antioksidan, Balmuru 1.5 ; Doldurucu maddeler Kalsiyum Karbonat, Kıl 2.3. Tablo 3.1.'de gösterilmiştir [45]. Atık hurda lastiğin yeniden kullanımı ve bertarafı için kimyasal ve mekanik yapısının bilinmesinde fayda vardır [46]. Otomobil ve kamyon lastiklerinin bileşimleri Tablo 3.1. ve Tablo 3.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Otomobil ve Kamyon Lastiklerinin Bileşimi ve Ağırlıkları [45].

Bileşim	Otomobil Lastiği	Kamyon Lastiği
Kauçuk/elastomerler	% 47	% 45
Karbon Siyahı	%21,5	% 22
Metal	% 16,5	% 25
Tekstil	% 5,5	-
Çinko Oksit	% 1	% 2
Sülfür	% 1	% 1
Diğer Katkı maddeleri	% 7,5	% 5
Ortalama Ağırlık	6,5-10 Kg	54 Kg

Tablo 3.2. Araç Lastiklerinin Bileşenleri [45].

Temel Kompozisyonu	Ana katkı maddeleri	Toplam, %
Kauçuk	Doğal ve Yapay Kauçuk	51,0
Takviye edici maddeler	Karbon karası, Silis	25,0
Yumuşatıcılar	Petrol İşlemi Yağ, Petrol	
	Sentetik Reçine vb	19,5
Vulkanizasyon	Tiyazol hızlandırıcı,	
hızlandırıcılar	Sülfenik	1,5
	Asit hızlandırıcılar	
Vulkanizasyon ajanı	Sülfür, Organik	
	Vulkanizatörler	1,0
Vulkanizasyon	Çinko Oksit, Stearik Asit	
hızlandırıcı yardımcıları		0,5
Antioksidan	Amin Antioksidan, Fenol	
	Antioksidan, Balmuru	1,5
Doldurucu maddeler	Kalsiyum Karbonat, Kil	

3.3.3. Araç lastiklerinin mekanik yapısı

Lastikler sesi absorbe etme özelliğine sahiptir ve üzerine gelen darbelere dayanıklıdır. Araç Lastikleri sırt, omuz, karkas, yanak ve damak olarak adlandırılan 5 temel mekanik bölümlerden oluşmaktadır. Lastiği meydana getiren bölümler aşağıda tanımlanmıştır.

Sırt (Taban): Üzerinde yola yapışmayı, lastiğin soğmasını çekişi, su atmayı, yerle temasını sağlayan kanal ve bloklardan meydana gelmiş şekiller içeren kauçuk kısımdır.

Omuz: Lastiğin üst yanak bölgesi olup sırt kısımdan, yanak kısmına uzanan tok kauçuktan yapılmıştır.

Karkas: Bir damak telinden, lastiğin alt ucunda bulunan diğerine uzanan destek bölümüdür ve lastiğe bağlanır.

Yanak: Topuk ve omuz bölgesi arasında olan alandır.

Damak: Lastiğin alt ucunda var olup tel ile çevrelemiş destek bölümüdür. Damak telinin etrafı sarılarak, lastiğe bağlantı sağlanır.

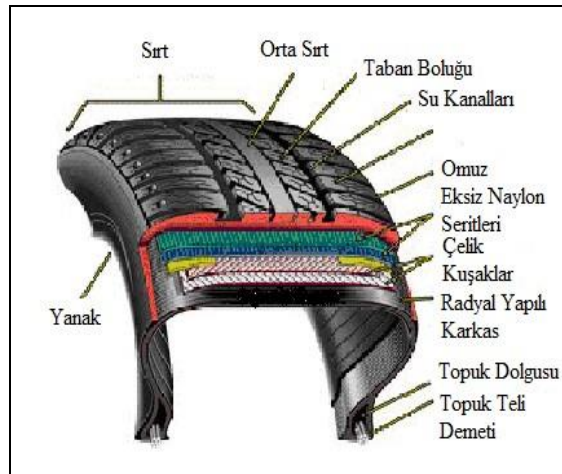
Topuk: Lastiğin sıkıca tutunmasını sağlayan bölgesidir ve janta temas eder.

Ceyfir ve astar, çelik ve bez kuşaklar gibi bileşimler de oto lastik yapısında bulunmaktadır.

Ceyfir: Karkas yapının aşındırılmasını ve tahrip edilmesini engellemek için damak telinin dış kısmına yerleştirilir. Karkas yapıda uzunlamasına lifler ağırlığı taşır ve polyester kord bezinden üretilmiştir.

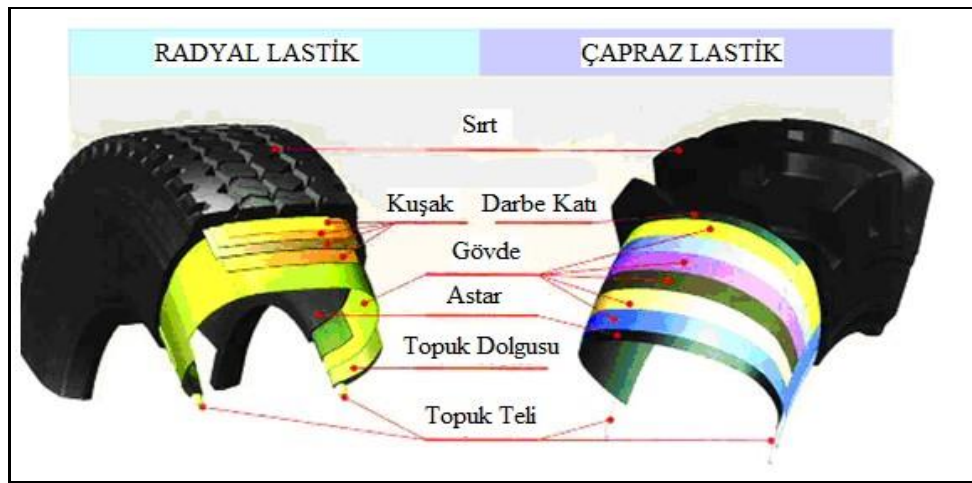
Kuşaklar: Lastik sırt deseninin altında mevcut, dar katmanlardır. Kuşaklar, karkas yapıyı sıkıştırır, çelik ve bez olmak üzere ikiye ayrılır.

Astar: Hava sızdırmazlığını sağlar. Lastiğin iç kısmında ince bir kauçuktan oluşur. Sıkıştırılmış basınçlı havanın dışarı kaçmasını önler [44].



Şekil 3.1. Oto Lastiğinin Mekanik Yapısı [47].

Lastikler; çapraz (konvansiyonel) ve radyal olmak üzere yapılarına göre iki gruba ayrılırlar. Şekil 3.2.'de lastiklerin radyal ve çarpaz yapısı gösterilmiştir. Yapılarına göre esas, lastiğin karkas yapısındaki kord bezinin geometrisi belirler. Merkez hattından geçtiği farzedilen bir 8 doğruya göre, bir damaktan, diğer bir damağa uzanan kord bezinin 30°-40° lik açılarda üst üste getirilmesiyle oluşan yapı, otomobil lastiklerinin çapraz yapısını belirler. Radyal yapı ise; kod bezlerinin bir damaktan diğer bir damağa 90°'lik açılarla üst üste getirilmesiyle ve merkez hattından geçtiği düşünölen bir doğruya göre oluşur [46].



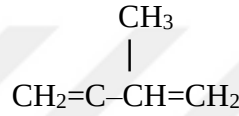
Şekil 3.2. Radyal ve Çarpaz Lastiklerin Yapısı [48].

3.3.4. Araç lastiklerinin kimyasal yapısı

Araç lastiklerinin yapısında, değişik çeşitlere bağılı olarak yüzden fazla bileşik bulunmaktadır [49]. Doğal kauçuk, karbon siyahı, sentetik kauçuk, dolgu maddeleri, çelik ve kimyasal maddeler araç lastiklerinin imalatında kullanılan bileşenlerdir. Bu bileşenler doğal ve sentetik kauçuk, aromatik, silika, çinko, asit, kükürt ve kükürtlü bileşikler, naftanik ve parafinik yağ, fenolik reçine, karbon siyahı, çelik teller, yağ asitleri ve titanyum dioksit gibi dolgu malzemeleri içermektedir [50]. Lastiklere dayanıklılık ve uzun ömür sağlayan sentetik kauçuklar daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik kauçuğun daha dayanıklı olmasından dolayı doğal kauçuğun sadece lastiğin yanaklarında kullanılması tercih edilir [51].

3.3.4.1. Doğal kauçuk

%30 – 40 lastik, %60 – 65 su, %2 reçine, %2- 5 oranında protein ve yağ doğal kauçuğun yapısını oluşturmaktadır [52]. 1826 yılında, Michael Faraday tarafından doğal kauçuğun ampirik formülü ilk defa C_5H_8 olarak ifade edilmiştir. Charles Hanson Greville Williams, 1860 yılında saf izopreni damıtmak suretiyle kauçuğu elde etmiş ve bulduğu bu malzemeyi izopren olarak adlandırmıştır. Kauçuk malzemesinin, izopren moleküllerinin lineer birleşmesinden meydana geldiğini açıklamıştır. Şekil 3.3.'de izoprenin molekül yapısı gösterilmektedir [53,54].



Şekil 3.3. İzoprenin Molekül Yapısı [54].



Şekil 3.4. Cis 1-4 Poli İzopren Polimeri [55].

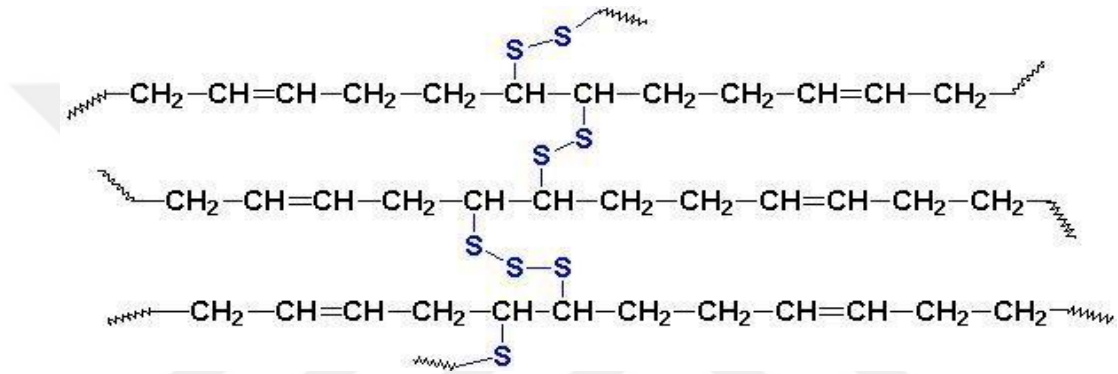
Tabii kauçuk, Brezilya kökenli bir ağaç olup çoğu kez kauçuk adıyla anılan Hevea brasiliensis'ten elde edilir.



Şekil 3.5. Hevea Brasiliensis Ağacı

Tabii kauçuk, %99 cis yapısında ve oldukça düzenli olduğu için yüksek sıcaklıklarda kristallenme özelliğine sahiptir ve kolaylıkla sertleşir. Karbon atomlarının hareketi

yüksek derecede kristallenme özelliğinden dolayı sınırlanmıştır. Bu sebeple kauçuk moleküllerinin kimyasal ve mekanik olarak parçalanması gerekir. Molekül yapısında içerdiği çift bağ ve metil grupları sebebiyle oldukça aktiftir. Aktif çift bağların reaksiyona girme özellikleri oldukça fazla olduğundan, kükürt ile kolaylıkla vulkanize olur. Charles Good Year vulkanizasyonu ilk defa bulan kişidir. Tabii kauçuk ile kükürdü karıştırıp ısıtıldığında, tabii kauçuğun fiziksel ve kimyasal birçok özelliğinde iyileşmeler olduğunu görmüştür. Kükürt ile yapılan vulkanizasyonda, 8 atomlu halka şeklinde olan kükürt molekülü açılır. Kükürt atomları, poliisopren zincirlerini birbirlerine bağlar ve çapraz bağlanma gerçekleşmiş olur [55].



Şekil 3.6. Kükürt ile Çapraz Bağlanmış Poli İzopren Polimeri [55].

Tabii kauçuğun 2/3'ü otomobil lastiği üretiminde, diğer kısmı mekanik parçalar, ayakkabı tabanı (özellikle yüksek kalitede spor ayakkabıları), diğer otomotiv ürünleri, eldivenler, radyatör hortumları, oyuncaklar, diğer lateks ürünler, konveyör bant, yer döşemesi, sünger ve yapıştırıcı üretiminde kullanılmaktadır.

Tablo 3.3.'de dünyadaki üretilen doğal ve sentetik kauçuk miktarları verilmiştir [52,56].

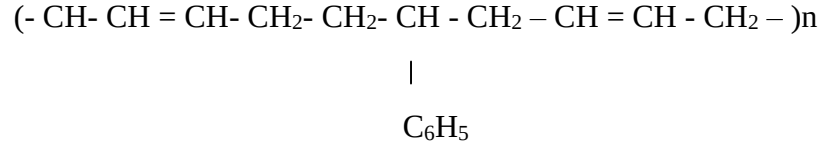
Tablo 3.3. Dünya Kauçuk Üretimi [56]

Yıllar	Doğal Kauçuk	Sentetik kauçuk	Toplam milyon/ton	Doğal Kauçuk %	Sentetik kauçuk %
1998	6.634	9.880	16.514	40	60
1999	6.577	10.390	16.967	39	61
2000	6.762	10.870	17.632	38	62
2001	7.332	19.483	26.815	27	73
2002	7.326	10.877	18.203	40	60
2003	8.005	11.341	19.346	41	59
2004	8.744	11.961	20.705	42	58
2005	8.896	12.100	20.996	42	58
2006	9.706	12.653	22.359	43	57
2007	9.833	13.387	23.220	42	58
2008	10.042	12.743	22.785	44	56
2009	9.662	12.087	21.749	44	56
2010	10.291	14.002	24.293	42	58
2011	10.900	15.100	26.000	42	58

3.3.4.2. Sentetik kauçuk

II. Dünya savaşından sonra sanayinin hızla gelişmesi, doğal kauçuğun belirli ülkelerde yetişmesi, doğal kauçuk tarlalarının azalması sentetik kauçuk üretimi için alternatif yöntemler bulunmasını hızlandırmıştır [57]. 1909 yılında Almanya'da F.Holman Bayer, firmasında ilk sentetik kauçuğu üretmiştir. Petrolden elde ettikleri bütadieni polimerleştirerek yapay kauçuğu üreten Alman kimyacılar sayesinde, pekçok ürünün elde edilmesinde kullanılan bu sentetik kauçuklar, maliyetlerin düşürülmesi ve hammadde çeşitliliği konusunda kazanç sağlamıştır. En çok kullanılan yapay kauçuklar, Stiren-bütadien kauçuğu (SBR), Butil kauçuğu (IIR), Bütadien kauçuğu (BR), İzopren kauçuğu (IR), Etilen-propilen kauçuğu (EPM ve EPDM), Akrilonitril-bütadien kauçuğu (NBR), Kloropren kauçuğu (CR) ve Polisülfid (PTR) [58]. Stiren-

bütadien kauçuğu (SBR), en çok kullanılan yapay kauçuktur. Şekil 3.7’de SBR’nin açık formülü gösterilmektedir.

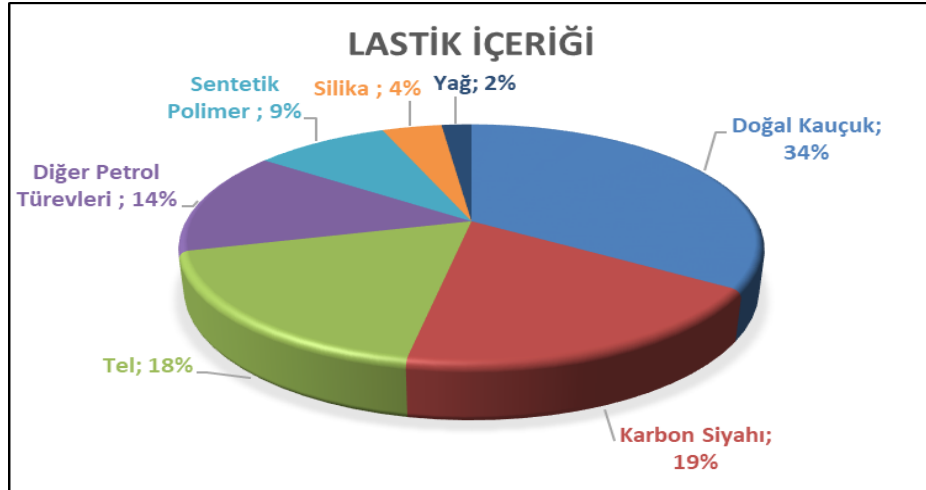


Şekil 3.7. SBR’nin Açık Formülü [52].

Petrol ürünlerinden türetilen stiren ve bütadien monomerlerinden üretilen Stiren-bütadien kauçuğu SBR, yüksek sıcaklığa ve çözücülere karşı çok mukavemet göstermektedir. Stiren-bütadien kauçuğunun dörtte üçü lastik üretiminde, diğer oranı ise sünger, ayakkabı ve suya dayanıklı malzemelerin imalatında kullanılmaktadır [59].

3.3.4.3. Karbon siyahı

3500 yıl önce Çinliler tarafından üretilen karbon siyahı, atmosferik ortamda bulunan karbonların ortak adıdır. Kontrollü koşullar altında gaz veya sıvı haldeki hidrokarbon temelli hammaddelerin eksik yanması veya termal ayrışmasıyla üretilen yüksek oranda saf karbon elementidir [60,61]. Araç lastiğinin yaklaşık %20’lik kısmını içeren karbon siyahı, lastiğin dirençli hale gelmesini sağlar ve direnç kattığının keşfi, 1910 yılında İngiltere’de bulunmuştur [62]. Araç lastiğinin iç astarı, karkas, yanak ve sırt yapısında karbon siyahı kullanılmaktadır [63]. Dünyada üretilen karbon siyahının(CB) %93’ü, kauçuk sanayinde elastomer takviye edici olarak kullanılmaktadır [64]. Karbon siyahının geri kalan %7’ si, kaplamalar, mürekkepler, boyalar [65], pillerde elektriksel iletkenlik ajanı olarak [66], ultraviyole (UV) dengeleyici [67] ve ağır metallerin uzaklaştırılması için nanomalzemeler [68] olarak değerlendirilmektedir. Uluslararası Karbon Siyahı Derneği’ne göre CB, 2012 de dünyada yaklaşık 11 milyon tonluk üretimle ilk 50 endüstriyel kimyasallardan biri olmuştur [69].



Şekil 3.8. Lastik Malzeme Oranları [70].

3.4. Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Yönetimi (ÖTL)

Ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL), dış derinliği 1.6 mm'nin altına düşmüş, fiziksel özelliklerini kaybederek sürüş güvenliğini tehlikeye sokan yani amacına uygun olarak kullanılamayan ve tekrar kaplama yapılamayan lastiklere denir. Özetle, Faydalı ömürlerini tamamladıktan sonra araçtan çıkarılan ve araçta lastik olarak kullanılamayan orijinal veya kaplanmış bütün lastikler, ÖTL olarak ifade edilir. Üretim sırasında atılan lastikler de ÖTL olarak tanımlanır.

“Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği ne göre, yenileme pazarına lastik satan her üretici/ithalatçı, o yılı takip eden sene piyasaya sattığı miktarın, seneler bazında artan bir oranını toplayarak geri kazandırmak zorundadır.” [71]

3.4.1. Türkiye ve Dünyada atık lastik yönetimi

Sentetik ve doğal kauçuklardan üretilen ömürlerini tamamlayan araç lastikleri, çevresel açıdan problem meydana getiren atık halini almaktadır. Yıllık bazda 1.4 milyar lastik, dünya genelinde satılmaktadır ve aynı oranda lastikte ÖTL kategorisine katılmaktadır [72]. %90'ını otomobil lastikleri ve %10'unu kamyon ve diğer kategoriler oluşturmakta olan bütün satılmış lastikler [73], aynı zamanda potansiyel atık durumundadır. Dünya çapındaki stoklarda ve depolama alanlarında 4 milyar ÖTL depolandığı tahmin edilmektedir. 2010 yılında 27 AB ülkesi ve Türkiye'de 4.5 milyar

lastik üretilmiştir. Dünyada üretilen lastiklerin %26.5' ini oluşturan bu oran, aynı zamanda 3.213 milyar tondan fazla lastiğin ÖTL olarak atılmış olduğunun da göstergesidir ve karşımıza büyük bir çevresel ve ekonomik sorun olarak çıkmaksına neden olmaktadır [74]. Atık lastiklerin depolama sahalarında bertaraf edilmesi, ülkemizde ve AB ülkelerinde yasaktır [75]. Yapıları gereği yüksek bir enerji potansiyeline sahip olan atık lastiklerin piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi termokimyasal prosesler ile enerji üretimi mümkün olmaktadır. Piroliz yoluyla ÖTL'ler %73 granüler kauçuk malzeme, %19 çelik tel, %8 tekstile ayrılır. Enerji geri kazanımı ve atık yönetimi açısından büyük faydalar oluşturmaktadır [76]. Ekonomik maliyetlere ve endüstriyel kullanıma bağlı olarak atık lastik yönetimi işlemleri değişikliğe uğramaktadır [77-78]. Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde ÖTL geri kazanımı yaklaşık 20 yıl önce getirilen direktifle başlamıştır. AB'de tüm ülkeler ETRMA'ya (Avrupa Lastik ve Kauçuk Üreticileri Derneği) bağlı olup her yıl ÖTL ile ilgili geri kazanım miktarlarını "end of life tyre" (ömrünü tamamlamış lastikler) bölümüne rapor etmektedirler. Türkiye'de atık araç lastikleri ile ilgili düzenlemeler 2006 yılında başlamıştır. Türkiye'de %30 ile başlayan kota yükümlülüğü bu gün itibarıyla %80'e ulaşmıştır. Çünkü Yenileme pazarına satılan bir lastik, ÖTL olduğu zaman %20'lik kısmı aşınmaya uğramıştır. Türkiye'de lastik toplamaya yetkili tek kuruluş olan Lastik Sanayicileri Derneği (LASDER), Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ile koordineli olarak çalışmalarını sürdürmektedir. 2018 ve 2019 yıllarında hammadde geri kazanımı amacıyla sırasıyla 200.234 ton ve 177.611 ton ÖTL LASDER tarafından toplanmıştır [79]. Türkiye'de her yıl yaklaşık olarak 350.000-400.000 ton ömrünü tamamlamış lastik ortaya çıkmaktadır. Bu miktarın 180.000 tonu LASDER tarafından toplanmaktadır.

Böylece, Türkiye'de ömrünü tamamlamış lastiklerin uygun koşullarda geri kazanımı ile elde edilecek potansiyel ekonomik kazanç ortaya konulmuştur.

3.4.2. Ömrünü tamamlamış lastiklerin değerlendirilme yöntemleri

3.4.2.1. Doğrudan değerlendirme yöntemi

Lastiklerin hiçbir işleme tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmasıdır. Pek çok farklı alanda kullanılabilen atık lastiklerin boyutu, şekli, yüksek esnekliği, gürültü ve titreşime karşı dayanıklılık gibi özellikleri sebebiyle inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Yol kenarlarında koruyucu bariyerler için ve gemilerin güvenli yanaşabilmesi için eğimli kıyı limanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca yapay resifler oluşturmak için de kullanılabileceği Amerika'da yapılan bir çalışma da ortaya konmuştur [80]. Tam olarak aşınmadan ve ömrünü tamamlamadan atılan lastiklerden kullanılabilecek ve tekrar satılabilecek durumda olanların ayrılması, depolama alanına giren lastik oranını %5-10 civarında azaltmaktadır [81]. Lastiğin kaplanıp yeniden kullanılması yöntemi de atık lastiğin doğrudan değerlendirilmesinde kullanılan diğer bir uygulamadır. Bu yöntemle %50 daha uygun lastik kullanımı sözkonusu olmaktadır. Hurdaya çıkartılmadan önce birden çok kez kaplanıp kullanılabilen kamyon atık lastiklerinin tabanının dış derinliği önemlidir ki bu derinlik AB standartlarına göre 1 mm'dir [77,82]. Hiç işlem yapılmadan atık lastiklerin doğrudan kullanım alanlarından bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz (A – Taban olarak yol yapımında kullanılması; B- Gemi tamponu olarak iskele de kullanılması; C- Gemi stabilitesi için kullanılması; D - Oyun alanı olarak çocukların hizmetine sunulması) [42].

3.4.2.2. Termik değerlendirme

Çimento fabrikaları ve termik santrallerde yakıt olarak da değerlendirilmektedir. ÖTL'nin 25.000 - 30.000 kJ/kg olan ısı değeri kaliteli bir kömürle aynıdır ve fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilir [81]. Lastiklerin çimento fabrikalarında 1925 °C civarında bir sıcaklıkta yakılması gerekmektedir [42]. Lastikler 4-12 saniye içerisinde oksijen ve yüksek sıcaklık ortamında çimento fırınlarında tamamen yok edilebilmektedir. Toplam üretimin %25' i oranındaki ÖTL, Avrupa ülkelerinde, 250-300 civarında çimento fabrikasında ek yakıt olarak kullanılmaktadır [83]. Atık lastiklerin termik değerlendirilmesi için diğer bir olasılık Elektrik santrallerinde yakıt olarak kullanılmasıdır. Atık lastiklerin, yakıt olarak kullanıldığı termik santraller az

olmakla birlikte Avrupa’da Almanya, Fransa ve İtalya gibi ülkelerde atık lastik yakan küçük çapta termik santraller bulunmaktadır.

3.4.2.3. Hammadde olarak değerlendirme

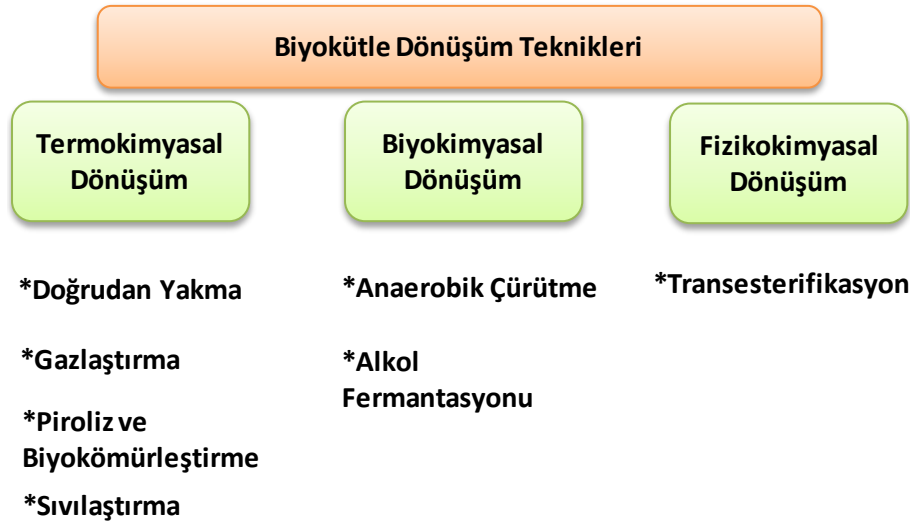
Lastiğin kullanım süresi dolduğunda tüm kauçuk, çelik ve kumaş geri kazanılabilir. ÖTL’den malzeme geri kazanımı parçalama, granüle etme ve proliz işlemleri yoluyla gerçekleştirilebilir [77]. Bu yöntemler, termal kullanıma göre daha değerli hammaddelerin geri kazanılması açısından son derece ekonomik ve çevre dostudur. Parçalama veya diğer adıyla granüle etme; granüle makinaları vasıtasıyla lastiklerin parçalanarak kauçuk kırıntısı haline getirilmesidir. Parçalama işleminde mekanik ve kriyojenik parçalama yöntemleri uygulanmaktadır. Mekanik parçalama; atık lastiklerin çeşitli büyüklüklerde ayrılması ve lastik içinde ki diğer malzemelerin de ayrıştırılmasıdır. Kriyojenik işlem; sıvı azot yardımıyla soğutulan lastiğin çok ince toz haline getirilerek çelik, tekstil ve kauçuk kısmının kolayca ayrıştırılmasını sağlamaktadır [81,82]. Granül haldeki lastikler otomobil sektöründe; tampon, amortisör, kayış, çamurluk, balata bağlayıcı, lastik gibi malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Golf sahaları, atletizm alanları, yüzme havuzu çevresi, basketbol sahası, tenis sahaları gibi spor sahalarında, kreş oyun alanları, bahçe içi yollarda, kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe granül lastikler; halı tabanı, tutkallar ve izolasyon sıvıları, baraj, havuz, atık giderme alanları ve çatı örtüleri, paspaslar, banyo zeminleri, bina zemin kaplamaları, inşaat boyası, çatı ve duvarlarda su izolasyon maddesi, zemin yükseltme malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Zemin ve asfalt kaplama alanlarında; metalik yüzeyler için filtreleyici malzeme, sulama boruları, drenaj boruları, karayolu inşası ve onarımı, karayollarında granül lastik ilaveli asfalt, demiryolu ray sistemleri, toprak altı drenajı ve trafikte de barikatlarda kullanılır [52].



Şekil 3.9. Atık Lastik

3.5. Atık Geri Dönüşümü

Kaynakların azalmasını önlemek ve atık çöp miktarını minimum seviyede tutmak amacı ile geri dönüşüm yapılmaktadır. Geri dönüşüm, kullanılabilirliğini yitirmiş yani atık malzemelerin çeşitli yöntemlerle yeniden değerlendirilerek, hammadde olarak tekrar üretim sürecine dahil edilmeleridir. Günümüzde geri dönüşüm, hem hammadde kaynağı hemde atıkların bertarafı açısından dünya çapında önemli bir yere sahiptir. Katı, sıvı ve gaz atıkların geri dönüşümle bertaraf edilmesi, çevre kirliliğinin önemli ölçüde önlenmesini de sağlayacaktır. Çevresel riskleri azaltmak ve atık lastik kaynaklarını faydalı bir şekilde değerlendirmek için birçok ülke standartlar ve ilgili yönetim sistemleri oluşturmuştur [84]. Avrupa, kullanılmış lastiklerin geri dönüşümünün uygulanmasında dünya lideridir [85]. Atık lastiklerin yönetimi ve geri dönüşümü, atık lastiklerin imha edilmesi probleminin temel çözümüdür. Termokimyasal, biyokimyasal ve fizikokimyasal olmak üzere üç adet dönüşüm tekniği vardır. Şekil 3.10.'da gösterilmiştir. Bu çalışmada termokimyasal dönüşüm tekniği kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Geri Dönüşüm Teknikleri

3.6. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri

Termokimyasal dönüşüm teknikleri; doğrudan yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olarak 4 ana başlık altında incelenebilir.

Tablo 3.4. Kimyasal Dönüşüm Süreçleri ve Elde Edilen Ürünler

Kimyasal Dönüşüm Süreçleri	Primer Ürün	Uygulama Alanı
Doğrudan Yakma	Isı	Isıtma
Piroliz	Gaz Sıvı Katı (char)	Yakıt gazı Sıvı yakıt Katı yakıt veya bulamaç yakıt
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı yakıt

3.6.1. Doğrudan yakma

Biyokütleyle uygulanan ısı işlemler içerisinde en yaygın olarak kullanılan yakma, biyokütlede depolanmış bulunan kimyasal enerjinin ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılmaktadır. Biyokütlenin doğrudan yakılması ile biyokütleden oluşan enerjinin %95'inden fazlası elde edilmektedir. Biyokütlenin doğrudan yakılması, oksijen ile biyokütlenin hızlı kimyasal tepkimesi sonucu ısının açığa çıkması, eşzamanlı olarak da biyokütlenin organik kısmının son oksitlenme ürünleri olan su ve karbondioksit dönüşmesidir.

3.6.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, piroliz gibi bir ısı bozundurma işlemi olup hammaddenin yüksek sıcaklıkta kısmen okside edilerek (1073-1173 K), yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülmesidir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen gaz üretimi sonucu elde edilen gaz yakıt, ısı ve buhar üretmek için yakılabilir veya gaz türbinlerinde elektrik üretmek amacıyla kullanılabilir. Yüksek oranda uçucu madde içeren biyokütle hammaddelerinin gazlaştırılması sonucunda oluşan katı ürünler, yüksek reaktiviteye sahiptir ve hızla gazlaşmaktadır. Örneğin kömürün uçucu madde içeriği %30-45 civarında iken, odunda bu değer %70-90'dır. Biyokütle hammaddelerinin büyük bir fraksiyonu düşük ve orta sıcaklıklarda kolayca uçucu hale gelmektedir ve bu organik uçucular hemen gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir [86].

3.6.3. Sıvılaştırma

Katalizör varlığında, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta hidrojen kullanılarak uygulanan bir termokimyasal süreç olan sıvılaştırma sonucunda, sıvı hidrokarbon ürün oluşur. Selülozik maddelerin doğrudan sıvı ürünlere dönüştürülmesi, yüz yıldan fazladır sulu ortamlarda ısıtılarak yapılmakta olup saf selüloz 573 K'de 19.3 MPa basınçta 1 saat içinde sıvılaştırılır. Ürün olarak farklı çeşit alifatik ve aromatik alkoller, hidrokarbonlar, fenoller, halkalı bileşikler, furanlar oluşur ve selülozik maddelerin sıvı ürünlere dönüştürülmesinde katalizör olarak %0.8 derişime kadar

sodyum karbonat kullanılabilir. Düşük basınç ve sıcaklıklarda termokimyasal dönüşüm teknikleri uygulanan sıvılaştırmada kullanılan diğer bir teknikte; doğrudan kimyasal sıvılaştırma için 400 K'de kaynayan, azeotrop olan ve ağırlıkça %57'lik sulu HI kullanılmakta olup %60 - %70'lere varan sıvılaştırma verimi 30 saniye gibi kısa tepkime sürelerinde oluşmaktadır. Fakat yüksek basınç ve hidrojen kullanımı maliyet açısından dezavantaj oluşturduğundan, tercih edilen yöntem değildir [87].

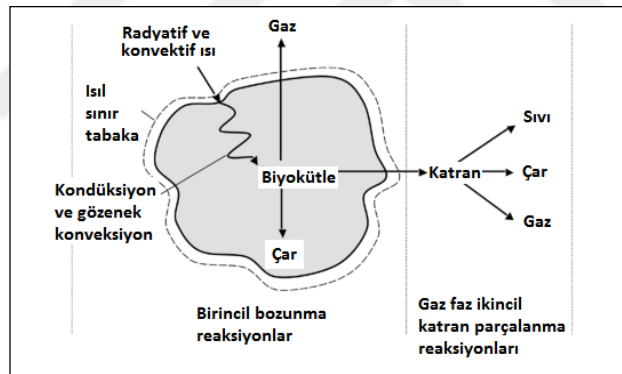
Diğer bir katalitik sıvılaştırma yöntemi ile biyokütle ve atıkların yanabilen fraksiyonu 523-698 K ve 10-28 mPa koşulları altında ağırlıkça %40-60 verimle sıvılaştırılmıştır. Bu yöntem ile yüksek tepkime sıcaklıklarında çoğunlukla düşük viskoziteli ürünler elde edilmiş, katı veya yarı katı ürünler ise tepkime sıcaklığı 573 K' in altında olduğu için elde edilememiştir.

3.6.4. Piroliz

3.6.4.1. Pirolizin tanımı

Yunanca pyr = ateş; olýsis = ortaya çıkan anlamında bir kelime olan pirolizin (pyrolysis) genel tanımı; oksijensiz ortamda organik biyokütle molekülleri arasındaki kimyasal bağların termal olarak kırılması işlemidir. Oksijensiz ortamda kimyasal bağlar, termal olarak bozunurlar [88]. Piroliz, yanma ve gazlaştırma işlemlerinin birinci aşamasıdır. 350-550 °C civarlarında başlayan biyokütle pirolizi 700 °C kadar çıkabilir. Genel olarak lastik piroliz işlemleri 250-500 °C sıcaklık aralığında yapılır ama 900 °C'ye kadar yapıldığı, bazı çalışmalarda kanıtlanmıştır [89,90]. Genel tabiriyle pirolizi, 900 °C'nin altında N₂, He gibi sürekli bir inert gaz akışında gerçekleşen, genellikle katı, sıvı ve gaz içeren nihai ürün veren organik atıkların termal ayrışması sonucunda oluşan bir işlem olarak da tanımlayabiliriz. Hızlı piroliz süreci üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmıştır [91]. Kömür, biyokütle gibi hammaddelere uygulanabilecek olan piroliz, farklı kaynaklardan gelen çeşitli miktarlarda katı atıklar için de uygulanabilecek bir enerji dönüşüm sürecidir. Piroliz ve yakma işlemi sonucunda oluşan, değerlendirilebilir ürün (katı, sıvı ve gaz) eldesi, atmosferi kirlletici gazlar salmaması, çok çeşitli katı atıkların hammadde olarak kullanılması ve sistemin kendi kendini enerji ihtiyacı açısından desteklemesiyle

avantaj sağlamaktadır. Pirolizde hammadde reaktör içerisine beslenir ve sıcaklık artışı ile biyokütle ayrışması başlar. Hammaddeden ayrılan su buharı reaktörden dışarı çıkar ve reaktör içerisinde katı kalıntı ve bir miktar gaz kalır. Gaz, katı kalıntıdan ayrılır ve soğutularak reaktörden çıkar, yoğunlaşabilen buhar gazlar, biyoyağ ve piroliz yağına yoğunlaşır. Yoğunlaşmayan buhar gazları ise gaz ürün olarak reaktörden çıkar. Bu ürün gazları, reaktör için enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Benzer şekilde katı kalıntılar ticari bir ürün olarak toplanır veya piroliz sırasında gerekli ısıyı üretmek için yakıt olarak kullanılmaktadır. Atık lastiklerden elde edilen pirolitik yağ ile dizel yakıtların benzer özellikler gösterdiği incelenmiştir [92]. Marco Rodriguez ve arkadaşlarının bu konu ile ilgili çalışmaları literatürde mevcuttur. Atık lastik pirolitik yağı ile dizel yakıtın karıştırılabilirliği [93] ve bu karışımların motorda daha iyi performans sağladığı ve emisyon özelliklerinin de olumlu yönde etki gösterdiği incelenmiştir. Biyokütlenin piroliz işlemi neticesinde oluşan fiziksel ve kimyasal bozunmalar, Şekil 3.11. de gösterilmeye çalışılmıştır [94].



Şekil 3.11. Piroliz Kimyasının Basitleştirilmiş Çizimi [94]

3.6.4.2. Pirolizin tarihçesi

İnsanlar çok eskilerden beri piroliz ile ilgili işlemleri kullanmışlardır. En eski örnek olarak da 38.000 yıl önce bir yangın esnasında oluşan odun kömürü ile mağara duvarına yapılan resimler verilebilir. Tunç çağından itibaren metal eritmede odun kömürü kullanılmaya başlanmıştır. Antik çağlarda biyokömür oluşturarak Amazon ormanlarında düşük verimli toprakları, zenginleştirmek amacıyla piroliz tekniği

kullanılmıştır. Fosil yakıtların yetersizliğinden birinci ve İkinci dünya savaşı yıllarında, piroliz yöntemi ile fosil yakıt üretilmiştir ve hammadde olarak da odun 32 atıkları kullanılmıştır [95]. 1960 yıllarından sonra Almanya, İngiltere ve ABD ‘de atık lastik pirolizi laboratuvar, pilot ve küçük ölçekli kar amaçlı tesislerde yapılmaya başlanmıştır. 1970 ve 1980 yılları arasında bilimsel alanda, atık lastik pirolizi ve birçok reaktör tasarımı üzerine çalışmalar yapılmıştır [42].

3.6.4.3. Piroliz türleri

Piroliz türleri; ısıtma hızı, tutma süresi ve sıcaklık gibi çalışma koşullarına göre kategorize edilir. Yavaş, Hızlı ve Flash Piroliz olmak üzere 3 e ayrılır.

3.6.4.3.1. Yavaş piroliz

Binlerce yıldır uygulanan bir yöntem olan ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmek olan yavaş (geleneksel) piroliz; yavaş ısıtma hızı, düşük sıcaklık ve uzun süreli gaz çıkışı ile açıklanabilir. Isıtma hızı yaklaşık olarak saniyede 0,1-2 °C derecedir ve maksimum sıcaklık 500 °C ye kadar ulaşabilir. Birkaç dakikadan, bir güne kadarda sürebilen işlem sonucunda üç çeşit (katı, sıvı ve gaz) ürün oluşur ama istenen ürün genellikle katı üründür [96].

3.6.4.3.2. Flaş piroliz

Flaş pirolizde oksijensiz ortamda biyokütle 450-600 °C arasında hızla ısıtılarak işlemin birkaç saniye veya daha az bir zamanda gerçekleşmesi sağlanır. Isıtma hızı yüksek olduğundan buhar kalma süresi 2 saniyesen az bir zamanda olur. Bu pirolizde parçacık boyutu olabildiğince küçük olmalıdır. Reaksiyon süresi sadece birkaç saniye olduğu için özel reaktörler gerektirir. Sürükleyici akım reaktörü ve akışkan yataklı reaktör uygun iki reaktördür. Katı ve sıvı ürün azdır fakat katran gibi sıvı ürünlerde verim artar [97,98].

3.6.4.3.3. Hızlı piroliz

Hızlı pirolizin ısıtma hızı yavaş pirolizden yüksek, flash pirolizden düşük olup daha fazla sıvı ürün elde etmek için kullanılmaktadır. Genellikle hızlı ve flaş piroliz işletme koşulları birbirine benzer. Hızlı pirolizde flash piroliz de olduğu gibi kısa buhar kalma süresi, ağırlıkça etilen gazının üretilmesi ve kaliteli ürün elde edilmesi gibi benzerlikler vardır. Hızlı pirolizde ısıtma hızı saniyede 10-200 °C'dir ve 900 °C'ye kadar ısıtılır. Akışkan yataklı reaktörlerde hızlı piroliz işlem koşullarının (yüksek ısıtma hızı, kolay kontrol, hızlı buharlaşma, kolay ürün toplama) diğer reaktörlere göre daha iyi olmasından dolayı daha verimli sonuç alınmaktadır [97,98]. Hammadde nem içeriği ve tane boyutları(0,6-0,85 mm) hızlı piroliz yönteminde, çok önemlidir ve piroliz sonucunda ortalama %60-70 sıvı ürün ve %15-25 katı ürün üretilmektedir [97]. Piroliz işlemlerinin sınıflandırılması Tablo 3.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Piroliz İşleminin Sınıflandırılması [99].

Piroliz Türü	Isıtma Hızı	Sıcaklık	Biyokütle Boyutu	Zaman (S)
Yavaş (geleneksel) piroliz	0,01-01	277-627	5-10	300-3600
Hızlı piroliz	10-200	577-977	<1	0,5-10
Flaş piroliz	>1000	777-1,027	<0,2	<0,5

3.6.4.4. Pirolizi etkileyen faktörler

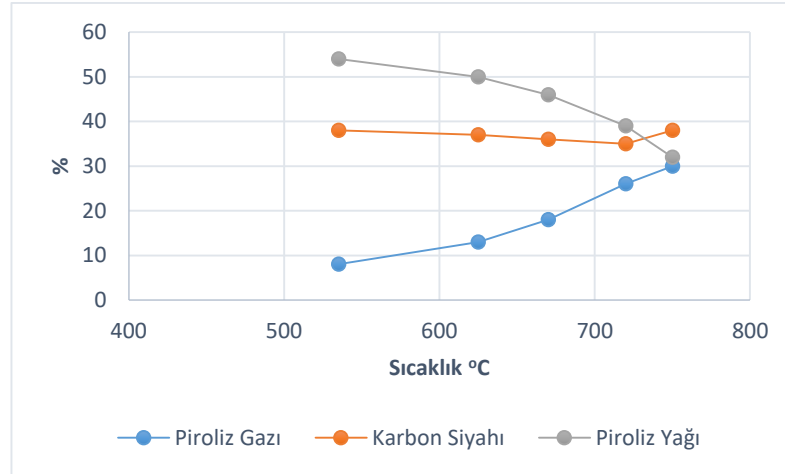
Piroliz işleminin verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için uygun yakıt özellikleri (kül içeriği, ısııl değer, sabit karbon/uçucu bileşen oranları, biyokütlenin yapısı, nem miktarı, gözeneklilik, selüloz/lignin oranı) önem taşımaktadır. İlaveten ısıtma hızı, sıcaklık, hammadde boyutu, basınç, katölizör etkisi, inert gazın akış hızı, piroliz ortamının etkisi, reaksiyon süresi, piroliz verimliliği üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Yapılan çalışmalarla bu faktörlerin, piroliz mekanizması ve kinetikleri üzerinde yoğun bir etkiye sahip oldukları anlaşılmıştır [100]. ÖTL'nin pirolizinden

elde edilen ürünler; pirolitik yağlar, karbon siyahı, çelik tel ve yanıcı gazlar olarak sıralanmaktadır. Piroliz prosesinde gaz, sıvı ve katı ürün dağılımı proses sıcaklığı ve reaksiyon süresine göre değişmektedir. Bu ürünlerin özellikleri tablo 3.6.'da verilmiştir

Tablo 3.6. ÖTL Piroliz Ürünleri ve Isıl Değerleri [101].

Ürün	Bileşimi	Isıl değer
Gaz	Düşük kükürt içerikli hidrokarbon karışımı	4500 - 10750 kcal/m ³
Sıvı	Aromatik yağlar	10000 kcal/kg
Katı	Karbon siyahı	6700 - 7900 kcal/kg

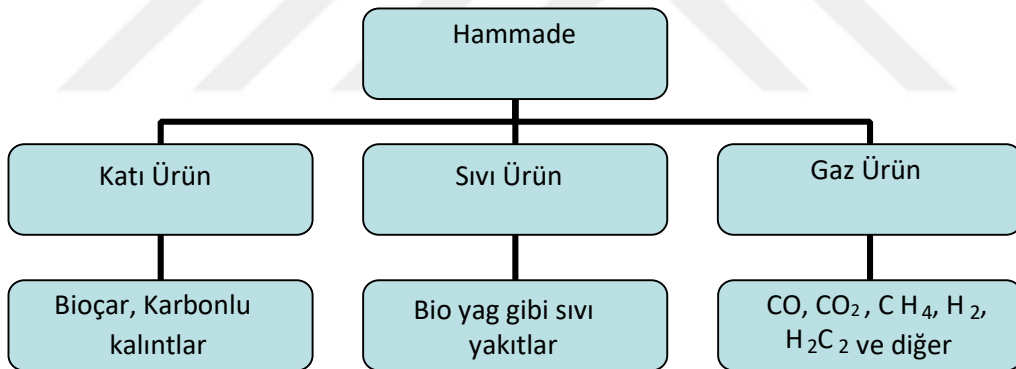
Piroliz sonucunda oluşan ürünlerin kalitesi ve miktarı, ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta bekleme süresi, hammaddenin yapısı ve tane boyutuna, reaktörün ısısına ve tasarımına bağlıdır. Reaktör türü, piroliz işleminde çok önemli olup sadece oluşan ürün kalitesi ve miktarı için değil, işlem maliyetinde de önemlilik yaratır. En çok kullanılan reaktörler sabit ve akışkan yataklı sistemler ile sürüklemeli akış ve serbest düşmeli reaktörlerdir. Piroliz edilen hammadde türüne bağlı olarak farklı bileşimlerde pirolitik yağ eldesi mümkündür. Su ve organik kimyasallardan oluşmakla birlikte genellikle sulu faz ve katran olmak üzere iki fazdan oluşur. Su fazı, oksijenli alifatik ve aromatik bileşiklerin kompleks karışımları şeklindedir. Katran fazı ise reçine, orta boyutlu karbonhidratlar, fenoller, aromatikler, aldehytler ve bunların kondenzasyon ürünleri ve diğer türevleri şeklindeki yüksek molekül ağırlıklı ürünleri içerirler.



Şekil 3.12. Piroliz Ürünlerinin Sıcaklıkla Değişimi [101].

3.6.4.5. Piroliz ürünleri

Katı ürünler, sıvı ürünler ve gaz ürünler olarak 3 grupta toplanır. Şekil 3.12.'de Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürünler gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Piroliz Ürünleri [96].

Pirolizde elde edeceğimiz ürünlerin kalitesi ve miktarı hammade özelliklerine ve işlem koşullarına bağlı olur ve hangi ürün (katı, sıvı ve gaz) elde edilmek isteniyorsa ona uygun hammade ve şartlar seçilmelidir.

3.6.4.5.1. Katı ürünler

Piroliz sonucu elde edilen katı ürünler; kömür (karbon siyahı), kül ve biyoyakıttır, en önemlisi olan kömür katı fazın değerli kısmıdır ve kül de kömürde safsızlık olarak

değerlendirilir. Katı ürün, elementel ve kaba analiz ve bazı yüzey özellikleri bakımından hammaddeden farklılık göstermekte ve piroliz işlemi neticesinde oluşan ürünlerin kimyasal kompozisyonunu piroliz şartları belirlemektedir. Çoğunlukla katı ürün oluşumu, pirolizde sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır, bu da hızlı veya flash piroliz işlemlerinde çok yüksek ısıtma hızlarından dolayı çok düşük katı ürün verimi elde edilmesine yol açmaktadır [102]. Tek başına yakıt olarak kullanılabilen katı ürün, sıvı ürün ile veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir. Katı ürünlerin diğer avantajlarından biri de yakıldıklarında, CO gibi zararlı gazların salınımının olmaması ve kül içeriklerinin fosil katı yakıtlara oranla düşük olmasıdır. Diğer bir değerlendirme alanı ise içeriğindeki karbon oranının yüksekliği sebebiyle direkt olarak veya bir aktifleşme işleminin ardından, aktif karbon olarak kullanılmasıdır. Katı ürünler ısı ve elektrik üretiminde, gazlaştırma işlemleri için hammadde olarak da kullanılabilir.

3.6.4.5.2. Sıvı ürünler

Tar, biyo-yag, katran olarak isimlendirilen ve bünyesinde % 20 oranında su içeren sıvı ürünler, genel olarak siyah, koyu kırmızı, kahverengi bir sıvıdır ama içeriğindeki mikro karbonun varlığına bağlı olarak ve kimyasal bileşimine göre değişiklik gösterebilir. Piroliz işlemi sırasında, biyokütlenin ayrışması neticesinde ortaya çıkan gazların bir kısmı soğutulurken, sıvı ürünlere dönüşür. Petrol ürünlerine göre daha az azot içeren ve hiçbir metal ve kükürt bileşenleri içermeyen biyoyağın, elementel bileşimi biyokütleye benzer [94,98]. Biyoyağ %25-30 oranında suda çözülmeyen pirolitik lignin, %20-25 su, %5-10 apolar hidrokarbonlar, %5-12 organik asitler, %5-10 anhidro şeker ve %10-25 oksijenli bileşiklerden oluşmaktadır. Biyokütlenin ısı değeri daha yüksek bir ısı değere sahip sıvı ürünün ısı değeri 25-30 MJ/kg civarlarında olup, bu özelliğiyle ve piroliz ürünleri arasında kullanım rahatlığıyla, taşınma ve depolama maliyeti düşüklüğüyle diğer ürünlere göre çok fazla tercih edilirler. Katranı oluşturan organik bileşikler su, kathekoller, guaiacoller, vanilin, eugenol, pironlar, syringoller, furankarboksialdehitler ve izoeugenoller, formik asit, asetik asit ve diğer karboksilik asitler olarak sıralanabilir. Ayrıca hidroksiketonlar, hidroksialdehitler ve fenolik bileşikler katranın kimyasal yapısının büyük bir bölümünü oluştururlar. Katranda bulunan oligomerik bileşiklerin büyük bir kısmı ligninin, geriye kalan kısmı selülozun pirolizi sonucunda oluşurlar [103].

Bileşimlerinde bulunan organik asit (formik asit ve asetik asit) yapıları nedeniyle asitlik göstergesi olan pH değerleri, piroliz sıvı ürünlerinde düşüktür. Mesela odunun pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin pH değeri, 3 civarındadır [104].

3.6.4.5.3. Gaz ürünler

Piroliz sırasında hem yoğunlaşan gazlar (buhar) ve hem yoğunlaşmayan gazlar (birincil gazlar) ortaya çıkmaktadır. Atık lastiklerin pirolizinde elde edilen gazın bileşimi; %47,42 CO, %10,70 CH₄, %7,80 C₃H₆, %7,20 C₄H₈, %6,70 C₂H₆, %6,50 CO₂, %5,70 C₃H₈, %4,50 C₂H₄. Gaz ürün yaklaşık 15-22 MJ/m³ üst ısı değere sahiptir ve bu özellik sayesinde biyokütle pirolizinde veya biyorafineri ünitesinde yakıt olarak, ayrıca güç santrallerinde, gazlaştırma sürecinde hammaddenin kurutulması işlemlerinde, yakıt hücrelerinde veya gaz yakıtla çalışan motorlarda kullanılabilir [105]. Biyokütlerde genel olarak kükürt içeriği olmadığından, piroliz neticesinde SO_x gibi çevre kirliliğine yol açabilecek ürünler oluşturmaz [106]. Yavaş ısıtma hızı, yüksek sıcaklık ve uzun süreli işlem şartları uygulanması piroliz işleminde, yüksek verimli gaz ürünlerin elde edilebilmesi için gerekmektedir. Elde edilen bu gazlar, gaz türbinlerinde elektrik üretimi veya kazanlarda ısı üretimi için kullanılabilir [107].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Bu çalışma; yurtiçinden temin edilen ömrünü tamamlamış lastiklerin, enerji üretim fabrikalarının piroliz tesislerinde yapılan, piroliz işlemleri sonucunda elde edilen pirolitik yakıta, katkı maddeleri katılarak iyileştirilme işlemlerini kapsamaktadır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Kullanılan araç-gereçler

Bu çalışmada, Rofa Waukesha Engine cetane motor, Rofa Octane motor, Anton Paar DMA 4500 Density Meter, Whatman GF/F Glass Microfibre Filters(47mm- Cat No: 1825-047), Alpha Lauda, Herzog HVM 472 Automated multicapillary viscometer, Herzog HFP 360 Pensky-Martens Flash Point, Mitsubishi Chemical Corporation CA-200 Moisture Meter, Oxford Instruments - Twin-X X-ray spectrometer, Bruker S8 TIGER ECO X-Ray-Fluorescence, Herzog Atmospheric Distillation HDA 627, Leco AC 600 Automated Calorimeter, Mettler Toledo T50 Titrator, Petrotest-Kerman Total Sediment, Seta Microcarbon Residue Tester, Agilent SIMDIS, Agilent GC Mass, Perkin Elmer ICP, Kerman Coper Corrosion ekipmanları kullanılmıştır.

4.2.2. Kullanılan kimyasallar

2 Etil Hexil Nitrat (2EHN), Sediment Kırıcı (içeriği gizli tutulmuştur.)

Ömrünü tamamlamış lastiklerin pirolizi ile elde edilen pirolitik yağa, farklı oranlarda sediment kırıcı ile setan artırıcı ilave edilmiştir.

4.3. Analizler

4.3.1. Setan sayısı tayini

Setan sayısı, dizel yakıtlarda tutuşma performansının yani motor içinde yanmaya ne kadar elverişli olduğunun bir ölçüsüdür. Setan sayısı yüksek olan yakıt kolay tutuşabilir ve daha hızlı yanabilir.

Dizel motorlarda yakıt silindir içerisinde yanma zamanında herhangi bir kıvılcım olmaksızın basınç ve sıcaklık etkisiyle kendiliğinden tutuşur. Tutuşma performansından anlaşılan yakıt akış hızının, enjeksiyon zamanlamasının ve sıkıştırma oranının kontrol edildiği şartlarda çalıştırılan standart bir deney motoru ile deneye tabi tutulan yakıtın tutuşmasındaki gecikmedir.

Setan sayısı, tek silindirli, dört zamanlı, değiştirilebilir sıkıştırma oranlı, dolaylı enjeksiyonlu standart koşullarda çalıştırılan deney dizel motorunda yanma karakteristiklerinin, setan sayıları bilinen referans yakıt karışımlarının aynı dizel motordaki yanma karakteristikleri ile karşılaştırılması sonucu bulunur.

Bu işlem numune setan sayısını araya alacak referans yakıtların herbiri için sıkıştırma oranının (çark okumasının) değiştirilmesini ve böylece setan sayısının çark okuması cinsinden enterpolasyonuna izin veren belirli bir tutuşma gecikmesinin elde edilmesini esas alan bir çark işlemi ile gerçekleştirilir. Setan sayısını belirlemek amacıyla düşük ve yüksek setan sayısına sahip ve numunenin setan sayısına yakın yaklaşık 500 ml iki farklı referans yakıt karışımı (her referans yakıt için “T-24 Yakıt” ve “U-17 Yakıt” karışımı) hazırlanır. İki referans yakıtın setan sayıları arasındaki fark 5.5’i geçmemelidir.

Örneğin numunenin setan sayısı 42.0 olarak tahmin ediliyorsa, düşük setan sayılı referans No.1 için 38.2 setan sayısına sahip 34 birim (büretten) “T-24” ve 66 birim (büretten) “U-17” yakıt karışımları hazırlanır. Hazırlanan referans yakıt No.1 kullanılmamış yakıt tanklarından birine, numune yakıtta olduğu gibi yakıt hatlarını da yıkayacak şekilde aktarılır. Numune için yapılan ayar ve ölçme işlemlerinin aynısı yapılır ve çark okumaları kaydedilir. Setan sayısı 42.0 olarak tahmin edilen numune için yüksek setan sayılı referans No.2 için 43.2 setan sayısına sahip 43 birim (büretten) “T-24” ve 57 birim (büretten) “U-17” yakıt karışımları hazırlanır. Böylece düşük ve yüksek setan sayısına sahip referans yakıtların setan sayıları arasındaki fark 5,0 olup

5,5'i geçmez. Hazırlanan referans yakıt No.2, numune için olduğu gibi yakıt hatlarının da bu yakıtla yıkanmasına dikkat edilerek üçüncü yakıt tankına aktarılır. Numune ve 1.yakıt için yapılan ayar ve ölçme işlemlerinin aynısı yapılır. Çark okuması sonucu kaydedilir.

$$CN_s = CN_{LRF} + \left(\frac{HW_s - HW_{LRF}}{HW_{HRF} - HW_{LRF}} \right) * (CN_{HRF} - CN_{LRF}) \quad (4.1)$$

CN_s =Numunenin setan sayısı

CN_{LRF} =Düşük Referans yakıtının setan sayısı

CN_{HRF} =Yüksek Referans yakıtının setan sayısı

HW_s =Numunenin el çarkı okuması

HW_{LRF} =Düşük Referans Yakıtının el çarkı okuması

HW_{HRF} =Yüksek Referans Yakıtının el çarkı okuması



Şekil 4.1. Setan Motoru

4.3.2. Oktan sayısı tayini

Oktan, 125 °C kaynayan renksiz bir hidrokarbondur. Oktan sayısı ise benzinin vuruğu kalitesini buna ek olarak yanma kalitesinin ve özellikle de zor koşullara dayanma yeteneğini gösteren ölçüdür. Yani oktan sayısı, yakıtın basınç ve sıcaklık altında kendiliğinden tutuşması olarak tanımlanan vuruntuya karşı gösterilen dirençtir. Sıvı yakıtların oktan sayısı, yakıtın vuruntuya karşı direncinin, referans yakıtları olarak adlandırılan izo-oktan ve n-heptan yakıtlarının karışımı esas alınarak karşılaştırma yöntemiyle ölçülmektedir. Motor tasarımı yakıtın özelliklerine göre şekillenmekte olduğundan kullanılacak yakıtın oktan sayısı ölçümleri uluslararası standartlarla belirlenmiş şartlar altında gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda kullanılacak referans yakıtlar “n-heptan” ve “izo-oktan” olarak kabul edilmiş ve oktan sayıları sırasıyla 0 ve 100 olarak belirtilmiştir (ASTM D2699, D2700). Oktan ölçümü deneyleri ise bu yakıtların değişken hacimsel karışımlarıyla gerçekleştirilmektedir. Örnek vermek gerekirse, 97 oktan denilen benzinin vuruntu dayanımı, hacimsel olarak %97 izo-oktan ve %3 n-heptan’ın karışımına denk gelmektedir.



Şekil 4.2. Oktan Motoru

4.3.3. Destilasyon tayini

Destilasyon, iki veya daha fazla bileşen içeren bir karışımı meydana getiren bileşenlerin, kaynama noktası farklarından faydalanılarak yapılan bir ayırma işlemidir. Bu yöntemle; numunenin kaynama aralığı belirlenir. Herzog Atmospheric Distillation HDA 627 cihazı ile ASTM D 86 standartına göre analiz yapılmıştır.



Şekil 4.3. Herzog HDA 627 Atmosferik Destilasyon Cihazı

4.3.4. Yoğunluk tayini

Maddelerin yoğunluğu, birim hacimdeki madde miktarının belirlenmesidir. İyileştirilmiş pirolitik yağ ile motorin yoğunluk speklerinin karşılaştırılması için TS EN ISO 12185 standartına göre U tüpü salınım yöntemi ile Anton Paar DMA 4500 Density meter cihazında analiz yapılmıştır. Analiz öncesinde cihazın hava ve suya göre kalibrasyonu yapılır. Suyun 15 °C de yoğunluğu 0,9991 ve havanın 15 °C de yoğunluğu 0,0012 dir. Bu veriler ışığında, cihazın kalibrasyonu yapılır. Zaten cihazda metottan gelen standart sapma limitleri belirlenmiştir. Ortaya çıkan kalibrasyon verileri sapma limitlerinin dışında ise cihaz not ok şeklinde uyarı verir. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra pirolitik yağ numunelerinin ölçümlerine geçilir. Cihaza yaklaşık 5 ml kadar numune şırınga ile verilir. Amaç cihazın U tüpünün hava kabarcığı olmaksızın numune ile dolmasını sağlamaktır. Cihazın U tüpündeki numuneyi, kendi

pertier soğutma sistemiyle 15 °C ye getirmesi beklenir ve cihaz ekranındaki ölçüm değeri not edilir.



Şekil 4.4. Antonpaar DM DMA 4500 Yoğunluk Cihazı

4.3.5. Kinematik viskozite tayini

Bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnci ifade eden bir özelliktir. Herzog HVM 472 cihazı ile TS 1451 ve EN ISO 3104 standartlarına göre test edilmiştir. Pirolitik yağ numunesi viskozite tayin cihazına özel 20 ml'lik numune kabına doldurulur. Cihaza numunenin ismi girilerek numune alma bölümüne konulur. Cihaz yürütücü vasıtasıyla otomatik olarak numuneyi kolonlara gönderir. Cihazın set değeri 40 °C dir. Numune istenilen sıcaklığa gelince, ölçüm başlar. Otomatik olarak sonuç verir.

$$\text{Viskozite} = \text{mm}^2/\text{sn} \quad (4.2)$$

$$\text{Viskozite} = \text{Saniye} \times \text{Constant} \quad (4.3)$$

$$\text{Constant Belirlenmesi} = \text{Saniye} / \text{Sertifikalı Viskozite değeri} \quad (4.4)$$



Şekil 4.5. Herzog HVM 472 Kinematik Viskozite Cihazı

4.3.6. Toplam kirlilik tayini

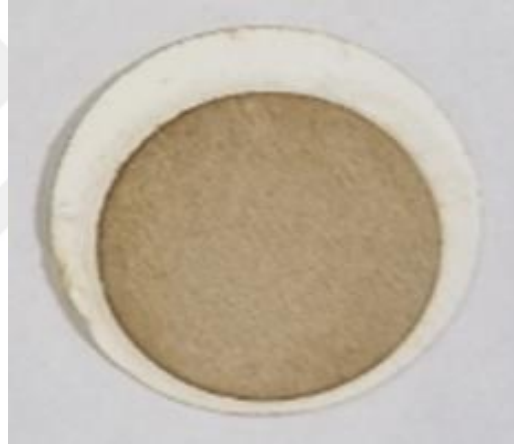
Alınan belirli miktardaki numunenin, filtre kağıdında meydana getirdiği kirliliğin mg/kg cinsinden belirlenmesidir. Seta vakum ve süzme aparatı ile TS EN 12662 standartına göre yapılmıştır. Filtre kağıtlarını kurutmak için Heraus marka etüv kullanılmıştır. Whatman GF/F (47mm) filtre 110 °C de 45 dk tutulduktan sonra desikatörde 1 saat bekletilir. Filtre kağıdının darası alınarak süzme aparatına yerleştirilir. Numune tartılır ve süzme aparatına yerleştirilmiş ve darası alınmış filtre kağıdından vakum altında süzülür. Süzme sonunda 3 er defa 25 mL lik n heptan ile yıkanır. Yıkanan filtre kağıdı petri kabına alınarak 110 °C lik etüv de 45 dak. kurutulup desikatörde 1 saat bekletilir. Tartılıp, toplam kirlilik miktarı aşağıda verilen formülle hesaplanır.

(4.5)

$$\frac{\text{Son Tartım (mg)} - \text{İlk Tartım (mg)}}{\text{Numune Miktarı (mg)}} \times 10000 = \text{mg/kg}$$



Şekil 4.6. Seta Vakum ve Süzme Aparatı



Şekil 4.7. Sediment Kırıcı İlaveli



Şekil 4.8. Sediment Kırıcı İlavesiz

4.3.7. Parlama noktası tayini

Alev tatbik edilen yakıtın üstünde oluşan buharların parladığı en düşük sıcaklıktır. Herzog HFP 360 cihazı ile TS EN ISO 2719 standartına göre yapılmıştır. 45 mL numune cihaz cezvesine konularak cihaza yerleştirilir. Cezvenin üstüne aparatlar yerleştirilir. Numune adı girilerek start tuşuna basılır ve numuneye oda sıcaklığından başlayarak her bir derecede bir alev tatbik edilir. Oluşan yakıt buharlarının alev aldığı en düşük sıcaklığı, cihaz otomatik olarak parlama noktası olarak verir.



Şekil 4.9. Herzog HFP 360 Flash Point Cihazı

4.3.8. Su Tayini

Madde içindeki su miktarının belirlenmesidir. Mitsubishi Chemical Corporation CA-200 su tayini cihazı ile TS 6147 , EN ISO 12937 standartına göre yapılmıştır. Cihaz haznesine anot ve katot çözeltileri konulur. Yaklaşık 1 g numune şırıngaya alınıp tartılır. Cihaz stabil olduktan sonra numune enjekte edilir. Hazneye verilen numune miktarını bulmak için tekrar tartılarak değer cihaza girilir. Start tuşuna basılır. Cihaz yüzde olarak numunenin içerdiği su miktarını verir.



Şekil 4.10. Mitsubishi Chemical Corporation CA-200 Su Tayini Cihazı

4.3.9. Asit sayısı tayini

Numunede bulunan serbest asitleri nötralize etmek için harcanan ayarlı baz (KOH) çözeltisinin, hacminin bulunmasıdır. Mettler Toledo T50 titrator cihazı ile ASTM D 664 standartına göre yapılmıştır. Numune kabına numune tartılır ve değer cihaza girilir. Üzerine 120 mL titrasyon solventi (500 mL toluen, 495 mL IPA, 5 mL saf su) ilave edilir. Cihaza yerleştirilir. Asit baz elektrodu takılır. Potansiyometrik olarak pH 10 tampon çözeltisinin milivolt değerine kadar asit sayısı titrasyonu yapılır. Değer cihazdan mgKOH/g olarak okunur.



Şekil 4.11. Mettler Toledo T50 Titrator Cihazı

4.3.10. X-Ray yöntemi ile kükürt tayini

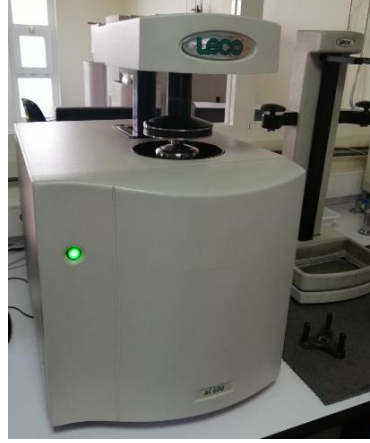
Numune içindeki kükürt miktarının belirlenmesidir. Oxford Instruments - Twin-X X-ray cihazı ile ISO 8754 standartına göre yapılmıştır. Numune kabı poly S film ile kaplanır, numune çizgisine kadar kükürt ölçümü yapılacak numune konularak cihaza yerleştirilir. Start tuşuna basılır. Cihaz değişik konsantrasyonlarda kükürt miktarı bilinen referans malzemelerle yapılmış kalibrasyonlara göre numunenin kükürt değerini belirleyerek sonuç verir.



Şekil 4.12. X-Ray Kükürt Cihazı (Oxford Instruments -Twin-X)

4.3.11. Isıl değer tayini

Bir yanma tepkimesinde oluşan suyun, buhar fazında olduğu durumda açığa çıkan ısı enerjisi alt ısı değer, bir yanma tepkimesi sonucu oluşan suyun, sıvı fazında olduğu durumda açığa çıkan ısı enerjisi üst ısı değer olarak tanımlanır. Leco AC 600 ısı değer cihazı ile ASTM D 240 standartına göre yapılmıştır. 1 g numune cihaz kabına tartılır. Cihaz bombasına takılan iplik ile numune temas edecek şekilde yerleştirilir. Oksijen gazı altında analize başlanır. Yakma sonucunda oluşan kalori miktarını, cihaz cal/g cinsinden verir.



Şekil 4.13. Leco AC 600 Isıl Değer Cihazı

4.3.12. Toplam tortu tayini

Numunenin depolama sürecinde, sıcaklık ve oksijenle teması sonucunda oluşan tortu ve kalıntıları tespit etmek için yapılır. Kerman buhar jeneratörüne bağlı süzme aparatı ile TS ISO 10307 – 2 standartına göre yapılmıştır. Filtre kağıtları 100 °C de 1 saat etüvde tutulur. Desikatörde sabit tartıma geldikten sonra tartılır. Her bir numune için 2 filtre kağıdı cihaza yerleştirilir. 24 saat 100 °C de yaşlandırmaya maruz bırakılmış numune, süzme aparatından buhar altında vakumla süzülür. Yıkama çözeltisi (%15 Toluen , %85 n heptan) ile 3 defa yıkanır. 2 filtre kağıdı petri kabına alınarak etüvde kurutulur. Tartılır ve aşağıda verilen formülle hesaplanır.

$$S = \frac{((m_5 - m_4) - (m_3 - m_2))}{10 m_1}$$

(4.6)

Burada;

T = Toplam tortu, % (m/m),

m₁= Deney numunesinin kütlesi, g,

m₂= Alttaki süzme elemanının süzme işleminden önceki kütlesi, mg,

m₃= Alttaki süzme elemanının süzme işleminden sonraki kütlesi, mg,

m₄= Üstteki süzme elemanının süzme işleminden önceki kütlesi mg,

m₅= Üstteki süzme elemanının süzme işleminden sonraki kütlesi, mg,



Şekil 4.14. Toplam Tortu Tayini Aparatı

4.3.13. Mikro karbon kalıntı tayini

Numunenin 500 °C de azot gazı ortamında koklaşması sonucu meydana getirdiği karbon kalıntısı miktarının tayinidir. Seta marka mikrokarbon kalıntısı cihazıyla ASTM D 4530 standartına göre yapılmıştır. Numune, cihazın numune kaplarına tartılır ve numune aparatına yerleştirilir. Aparat 500 °C de ki cihaza yerleştirilir ve start edilir. Azot altında 500 °C de analiz tamamlanır. 100 °C altına düştüğünde numune aparatı cihazdan çıkarılarak desikatöre konulur. Sabit tartıma geldikten sonra tartılır. Karbon kalıntı miktarı aşağıda de verilen formülle hesaplanır.

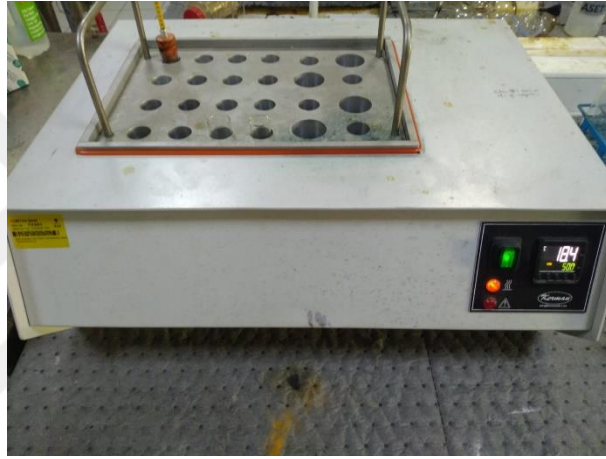
$$\text{Karbon Kalıntı} = \frac{\text{Son Tartım} - \text{İlk Tartım}}{\text{Numune Miktarı}} \times 100 \quad (4.7)$$



Şekil 4.15. Mikro Karbon Kalıntı Tayini Cihazı

4.3.14. Bakır korozyon tayini

Temizlenmiş bakır şeritte meydana getirdiği korozyon derecesidir. Renk skalası eşliğinde karşılaştırma ile gerçekleşir. Kerman kuru banyo bakır korozyon cihazı ile ASTM D 130 standartına göre yapılmıştır. Cihaz tüpüne belirli seviyede numune konulur. İçerisine daha önceden karborondum ile zımparalanmış bakır şerit yerleştirilir. 50 °C ye ısıtılmış kuru banyoya konulur. 3 saat sonunda bakır şerit çıkartılır ve n heptan ile temizlenir. Metoda göre belirlenmiş skala ile karşılaştırılır. Skalada ki hangi korozyon rengine denk geliyorsa o değer kaydedilir.



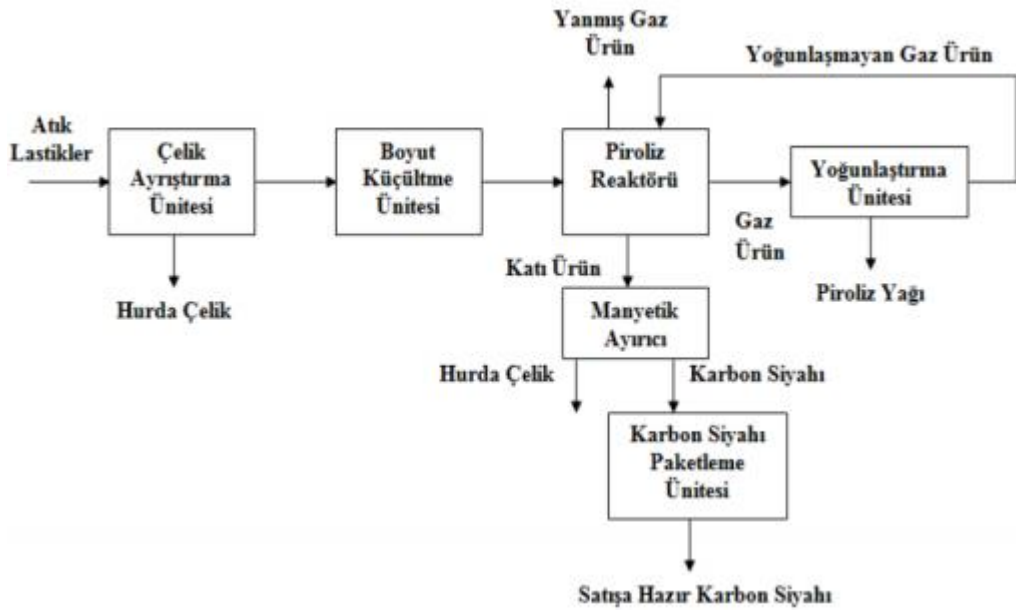
Şekil 4.16. Bakır Korozyon Tayini Cihazı

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Hammadde

Bu çalışmada, ömrünü tamamlamış lastiklerden piroliz yöntemi ile elde edilen ve piroliz prosesinin farklı bölgelerinden alınan pirolitik yakıtın genel fiziksel özellikleri incelenmiş, sediment kırıcı ve setan arttırıcı katkı malzemeleri ilave edilerek , bu katkı malzemelerinin pirolitik yakıtta meydana getirdiği iyileşmeler test edilmiş, fosil yakıtlarla fiziksel özellikleri bakımından karşılaştırmalar yapılmıştır. Ek olarak piroliz prosesinden çıkan katkısız pirolitik yağın kullanımında maksimum faydayı yakalamak için atık lastiklerin pirolizinden elde edilen pirolitik gazlar ile pirolitik yağın jeneratörde zenginleştirilerek yakılması çalışmaları da bu tezde yer almıştır.

Pirolitik yakıtın elde edildiği piroliz prosesinin iş akış şeması şekil 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Ömrünü Tamamlamış Lastik Geri Dönüşüm Akış Şeması

Atık lastikler firmaya ulaştıktan sonra yanak telleri diye adlandırılan lastiğin iki tarafındaki çelik teller, çelik ayırma ünitesinde özel bir ekipmanla ayrılmaktadır. Ayrılan çelik tel, satışı yapılmak üzere oluşturulan stok sahasında depolanmaktadır. Çelik telden arındırılmış ömrünü tamamlamış lastikler, granül haline dönüştürülmesi için granülatörlerden geçirilerek istenilen üretim boyutu elde edildikten sonra , hammadde olarak piroliz reaktörlerini beslemiştir. Piroliz işlemi 450 – 800 °C arasında oksijensiz ortamda, endotermik bir olay gerçekleştirerek maddenin termokimyasal çatlaması olayıdır. Bu işlem gerçekleştiğinde reaktör ortamında hidrokarbon buharı ve karbon siyahı oluşmaktadır. Oluşan hidrokarbon buharları reaktör çıkışındaki kondansere vakum pompası yardımıyla çekilip, yoğunlaşturmaya maruz bırakılırlar. Yoğuşan hidrokarbon buharı artık ham petrol olarak adlandırdığımız, pirolitik yağ dönüşmektedir. Yoğuşturulamayan gaz faz ise reaktörün ısıtılmasında kullanılabilir. Yan ürün olarak adlandırılan karbon siyahı ise reaktörden katı ürün olarak helezonlar yardımıyla alınmaktadır. Reaktör içerisinden alınan karbon siyahı lastikte bulunan ince çelik teller içerdiğinden, yerleştirilen manyetik konveyör bant sayesinde ince çelik tellerden arındırılmaktadır. İnce çelik tellerden arındırılmış karbon siyahları paketlenmek üzere karbon paketleme alanına gönderilmektedir. Elde edilen pirolitik yağ ise jeneratörlerde yakılarak elektrik enerjisine çevrilmektedir. Jeneratör işletmelerinde yakılan pirolitik yakıtın özelliklerinin iyileştirilmesi işletmenin maliyetleri ve sağlıklı bir üretim için şarttır.

5.2. Piroliz Yakıtının Fiziksel Özellikleri

Bu bölümde piroliz yakıtının, genel fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan testler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Pirolitik Yakıtın Genel Fiziksel Özellikleri

Analiz Adı	Birim	Metot	Sonuç
Yoğunluk 15 °C	kg/m ³	ASTM D 4052	912,5
Viskozite 40 °C	mm ² /s	ASTM D 445	3,461
Viskozite 50 °C	mm ² /s	ASTM D 445	2,944
Akma Noktası	°C	ASTM D 97	-30
Parlama Noktası	°C	ASTM D 93	oda sıcaklığı
Asit Sayısı	mgKOH/g	ASTM D 664	3,57
Su	mg/kg	ASTM D 6304	669
Toplam Kirlilik	mg/kg	EN 12662	383
Mikro Karbon Kalıntısı	%	ASTM D 4530	0,007
Isıl Değer	cal/g	ASTM D 240	10341
Setan Sayısı	-	ASTM D 613	23,1
Bakır Korozyon	No	ASTM D 130	1a
Kükürt	%	ASTM D5453	0,832
Yağlama özelliği	µm	ASTM D6079	203
Elektriksel İletkenlik	ps/m	ASTM D2624	>2000
Klorür	%	EPA 5050	0,018

5.3. Piroliz Prosesinin Farklı Noktalarından Alınan Numunelerin Fiziksel Özellikleri



Şekil 5.2. TPO Fraksiyonlarının Soldan Sağa Doğru: Hafif, Düşük-Orta, Yüksek-Orta, Ağır Görünüşleri

5.3.1. 1 nolu reaktörden çıkan hafif ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune

Bu bölümde 1 nolu reaktörden çıkan hafif ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.2. 1 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	816,3	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	0,6915	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	18,1	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	Oda Sıcaklığı	TS EN ISO 2719
Su	%(m/m)	0,193	TS 6147 EN ISO 12937

5.3.2. 1 nolu reaktörden çıkan ağır ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune

Bu bölümde 1 nolu reaktörden çıkan ağır ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.3. 1 Nolu Reaktörden Çıkan Ağır Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	942,3	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	6,308	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	428,1	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	36,5	TS EN ISO 2719
Su	%(m/m)	0,207	TS 6147 EN ISO 12937

5.3.3. 2 nolu reaktörden çıkan hafif ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune

Bu bölümde 2 nolu reaktörden çıkan hafif ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.4. 2 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	807,4	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	0,5714	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	2,6	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	Oda Sıcaklığı	TS EN ISO 2719
Su	% (m/m)	0,100	TS 6147 EN ISO 12937

5.3.4. 2 nolu reaktörden çıkan ağır ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numune

Bu bölümde 2 nolu reaktörden çıkan ağır ürünün toplandığı geçici depolama tankından alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.5. 2 Nolu Reaktörden Çıkan Ağır Ürünün Toplandığı Geçici Depolama Tankından Alınan Numune Analizleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	949,4	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	6,610	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	1354	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	36,5	TS EN ISO 2719
Su	% (m/m)	0,128	TS 6147 EN ISO 12937

5.3.5. Prosesten çıkan hafif ve ağır ürün karışım tankından alınan numune

Bu bölümde reaktörlerden elde edilen hafif ve ağır ürünlerin karıştırıldığı tankın çıkışından alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.6. Prosesten Çıkan Hafif ve Ağır Ürün Karışım Tankından Alınan Numune Analizleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	906,5	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	2,421	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	156,4	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	Oda Sıcaklığı	TS EN ISO 2719
Su	% (m/m)	0,116	TS 6147 EN ISO 12937

5.3.6. Yakıt separatöründen alınan numune

Bu bölümde yakıt separatöründen alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.7. Yakıt Separatöründen Alınan Numune Analizleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	930,4	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	5,988	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	384,6	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	Oda Sıcaklığı	TS EN ISO 2719
Su	% (m/m)	0,14	TS 6147 EN ISO 12937

5.3.7. Mum filtre çıkışından alınan numune

Bu bölümde mum filtre çıkışından alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.8. Mum Filtre Çıkışından Alınan Numune Analizleri

	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	915,3	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	3,511	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	65,3	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	Oda Sıcaklığı	TS EN ISO 2719
Su	% (m/m)	0,14	TS 6147 EN ISO 12937

5.3.8. Servis tankından alınan numune

Bu bölümde yakıtın elektrik enerjisine dönüşmesi için jeneratör motorunda yakılmak üzere, tutulduğu servis tankından alınan numunenin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacı ile aşağıdaki tabloda verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.9. Servis Tankından Alınan Numune Analizleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
Yoğunluk 15°C	kg/m ³	915,3	TS EN ISO 12185
Kinematik Viskozite 50°C	mm ² /s	3,417	TS 1451 EN ISO 3104
Toplam Kirlilik	mg/kg	19,4	TS EN 12662
Parlama Noktası	°C	Oda Sıcaklığı	TS EN ISO 2719
Su	% (m/m)	0,15	TS 6147 EN ISO 12937

Piroliz prosesinin değişik aşamalarından alınan numunelerin, başlangıçtaki fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve ilave edilen katkı malzemeleriyle dizel, jeneratör ve diğer motorlarda yakılabilecek hale geldiği son ürün aşamasına kadar yapılacak olan iyileştirme çalışmaları için numuneler alınıp, yukarıda tabloda gösterilen testler yapılmıştır. 5.2. ve 5.3. maddelerinde testler gösterilmiştir. Bu testler sonucunda, yakıtın elektrik üretimi için jeneratör motorlarında kullanılabilme özelliğine sahip olduğu anlaşılmış fakat piroliz yakıtının jeneratör motorunda daha verimli yakılmasını sağlayacak çalışmalar yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Piroliz yakıtının, dizel yakıt olarak sorunsuz bir şekilde kullanılabilmesi için fiziksel özelliklerinin, özellikle setan sayısı ve toplam kirlilik parametrelerinin iyileştirilmesi gerekliliği açık ortadadır. Bu gereklilikler, tez konusunun ana fikrini ortaya çıkarmıştır. Setan sayısı

ve toplam kirlilik parametrelerinin iyileştirilmesi için en uygun katkı maddeleri ve optimum miktarların belirlenmesi için yapılan çalışmalar 5.6 - 5.13 maddelerinde gösterilmiştir.

5.4. 1 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün Ron ve Mon Özelliklerinin Araştırılması

Bu bölümde piroliz ürünü elde edilen prosesin 1 nolu reaktöründen çıkan hafif ürünün RON ve MON değerleri ölçülmüştür.

Tablo 5.10. 1 Nolu Reaktörden Çıkan Hafif Ürünün RON ve MON Değerleri

Analiz Adı	Birim	Sonuç	Metot
RON	-	92,8	ASTM D 2699
MON	-	78,9	ASTM D 2700

Prosesin hafif ürün olarak elde edilen fraksiyonlarının RON ve MON değerlerinin ölçülmesi TS EN 228 benzin değerlerine yakınlığının tespiti için yapılmıştır. Benzinli motorlarda, motorun rolantide çalışma anındaki durumunu gösteren RON değerinin minimum 95,0; motorun yükteyken çalışma anındaki durumunu gösteren MON değerinin ise minimum 85 olması beklenmektedir. Bu değerler neticesinde, piroliz üretim prosesinden çıkan hafif ürün fraksiyonlarının RON, MON ölçümlerinin beklenen değerlere yakın olmasına rağmen olması gerekenden düşük olduğu da gözlenmiştir.

5.5. Reaktörden Çıkan Ağır Ürünün TS13350 Denizcilik Yakıtları ile Harmanlanabilme Özelliklerinin Araştırılması

Bu bölümde prodesten çıkan ağır fraksiyon piroliz yakıtının TS 13350 denizcilik yakıtlarıyla harmanlanarak gemi yakıtı olarak kullanılabilme özelliklerinin araştırılması amacı ile standartta belirtilen testler ağır fraksiyon piroliz ürününe

yapılmış, sonuçlar aşağıdaki tabloda verilen, denizcilik yakıtı referans değerleriyle birlikte gösterilmiştir.

Tablo 5.11. TS 13350 - Sınıf 2 Ürünlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Birim	Sonuç	Gerekler				
			OR-	OR-	OR-	OR-	
			OR- DMC	RMD 80	RMF 180	RMK 380	RMK 700
Yoğunluk 15 °C'ta , en çok	kg/m ³	989,9	920,0	980,0	991,0	1010,0	
Kinematik viskozite 50 °C'ta , en çok	mm ² /s	8,161	14,0	80,0	180,0	380,0	700,0
Parlama noktası , en az	°C	60,5	60				
Akma noktası (üst) , en çok	°C	-					
Kış kalitesi		-45	0	30			
Yaz kalitesi		-	6	30			
Karbon kalıntısı , en çok	%	4,68	2,5	14	20	22	
	(m/m)						
Kül , en çok	%	0,006	0,05	0,10	0,15		
	(m/m)						
Su , en çok	% (v/v)	0,03	0,3	0,5			
	%						
Kükürt , en çok	(m/m)	1,03	2,0	4,0	4,5		
Toplam tortu potansiyeli , en çok	%	0,01	0,10				
	(m/m)						
Vanadyum , en çok	mg/kg	<1	100	350	500	600	
Alüminyum+silisyum , en çok		8,1	25	80			
Çinko , en çok	mg/kg	3	15				
Fosfor , en çok		2	15				
Kalsiyum , en çok		<1	30				

Tablo 5.12. Sınıf 2 Ürünleri İçin Kirletici Element İçerikleri

Kirletici Madde	Birim	Sonuç	Gerekler	Metot
Arsenik	mg/kg	<1	5	ICP-OES
Kadmiyum	mg/kg	<0,1	2	ICP-OES
Krom	mg/kg	<0,1	10	ICP-OES
Kurşun	mg/kg	<1	100	ICP-OES
Toplam Klor	mg/kg	138	1000	ICP-OES

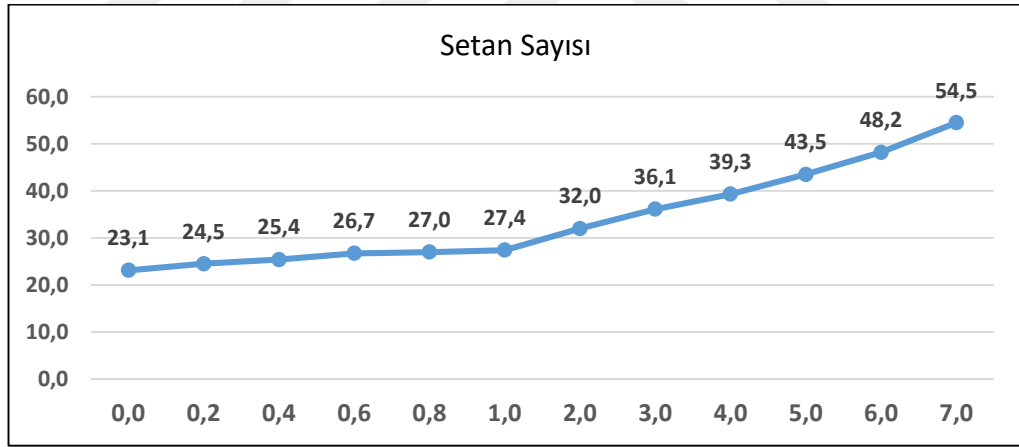
TS 13350 standartının gerekleri tablosunda gösterilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda prosten çıkan ağır ürün piroliz yakıtının, denizcilik yakıtlarına harmanlanabilme özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan piroliz yakıtının kullanım alanı olarak sektörde geniş bir yelpazeye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

5.6. Proliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkileri

Bu bölümde 5.1. tablosundaki verilere göre setan sayısı değerlerinin düşük olduğu görülmüştür. Yakıtların tutuşma zorluğunun, yani motor içinde düzgün yanmaya elverişsiz olduğunun bir göstergesi olan düşük setan sayısı, motorlarda kesintili çalışmaya yol açtığından motorun büyük ve masraflı arızalar çıkarması kaçınılmazdır. Yakıtın bu özelliğinin iyileştirilmesi için setan artırıcı olarak 2 etil hekzil nitrat (2EHN) kullanılmıştır. Aşağıdaki tabloda piroliz yakıtına değişik oranlarda setan arttırıcı katkısı (2EHN) katılarak yapılan, ölçümlerin sonuçları verilmiştir..

Tablo 5.13. Jeneratör Yakıtı Olarak Kullanılacak Piroliz Yakıt Numunesine Farklı Oranlarda Setan Artırıcı (%v/v 2EHN) Katılarak, Bulunan Setan Sayısı

2EHN Katkı Oranı (%v/v)	Sonuç	Motor Yorumu
0,0	23,1	Kesintili Çalışıyor.
0,2	24,5	Kesintili Çalışıyor.
0,4	25,4	Kesintili Çalışıyor.
0,6	26,7	Az Kesintili Çalışıyor.
0,8	27,0	Az Kesintili Çalışıyor.
1,0	27,4	Normal Çalışıyor.
2,0	32,0	Normal Çalışıyor.
3,0	36,1	Normal Çalışıyor.
4,0	39,3	Normal Çalışıyor.
5,0	43,5	Normal Çalışıyor.
6,0	48,2	Normal Çalışıyor.
7,0	54,5	Normal Çalışıyor.



Şekil 5.3. Piroliz Yakıt Numunesine Farklı Oranlarda Setan Arttırıcı (%v/v 2EHN) Katılarak Bulunan Setan Sayısı Değerleri

Tablodaki yapılan ölçüm sonuçları dikkate alındığında, piroliz yakıtına %v/v 1,0 setan artırıcı (2EHN) katıldığında motorun normal ve kesintisiz çalıştığı tespit edilmiştir. Ayrıca dizel yakıtlarında setan sayısının en az 51,0 olması gerekliliği göz önünde bulundurulduğunda; piroliz yakıtına %v/v 7,0 setan artırıcı (2EHN) katıldığında 54,5 setan değerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu katkı oranı, piroliz yakıtına dizel motorlarda

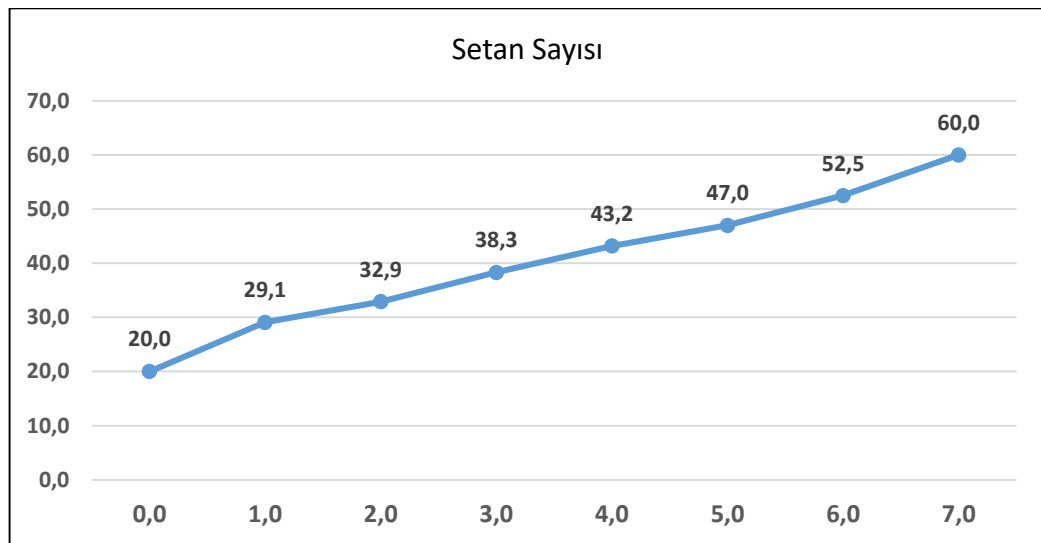
setan sayısı açısından dizel yakıt özelliği kazandırmış, ayrıca motorda kesintili ve vuruntulu çalışma problemi yaratmamıştır.

5.7. Mum Filtre Çıkışından Alınan Piroliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkisi

Bu bölümde piroliz yakıtı üretim prosesinin mum filtre çıkışından alınan piroliz yakıtı numunesine, değişik oranlarda setan artırıcı katkı (2EHN) katılmış, yapılan ölçümler aşağıda ki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 5.14. Mum Filtre Çıkışından Alınan Piroliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkisi

2EHN Katkı Oranı (%v/v)	Sonuç	Motor Yorumu
0,0	20,0	Kesintili Çalışıyor.
1,0	29,1	Kesintili Çalışıyor.
2,0	32,9	Kesintili Çalışıyor.
3,0	38,3	Normal Çalışıyor.
4,0	43,2	Normal Çalışıyor.
5,0	47,0	Normal Çalışıyor.
6,0	52,5	Normal Çalışıyor.
7,0	60,0	Normal Çalışıyor.



Şekil 5.4. Mum Filtre Çıkışından Alınan Piroliz Yakıtına Katılan Setan Katkısının (2EHN) Setan Sayısına Etkisi

5.8. Piroliz Yakıtına Katılan Performans Yakıt Katkısının Setan Sayısına Etkisi

Bu bölümde piroliz yakıtına performans yakıt katkısı katılmış ve setan sayısı analizi yapılmıştır. Piroliz yakıtından %v/v 97,0 + Performans yakıt katkısından %v/v 3,0 oranında karıştırılarak hazırlanan numune test edilmiştir.

Tablo 5.15. Piroliz Yakıtına Katılan Performans Yakıt Katkısının Setan Sayısına Etkisi

Analiz	Sonuç			Metot
	No1	No2	No3	
Setan Sayısı	23,1	38,9	26,3	TS 10317 EN ISO 5165

No.1 : Piroliz yakıtı

No.2 : Performans yakıt katkısı

No.3 : %v/v 97,0 piroliz yakıtı + %v/v 3,0 performans yakıt katkısı

Yukarıda yapılan çalışma sonucunda, performans yakıt katkısının setan sayısı açısından piroliz yakıtlarına olumlu veya olumsuz bir etki yapmadığı görülmüştür.

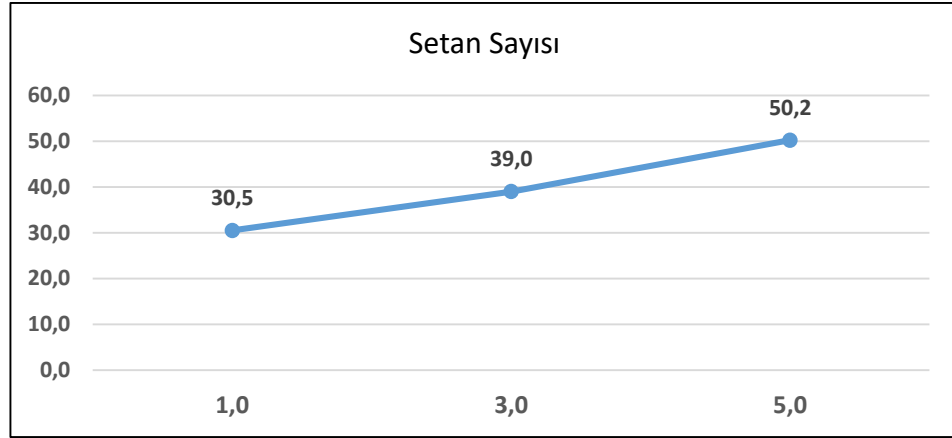
5.9. Piroliz Yakıtına Katılan Farklı Ülkelerden İthal Edilen Setan Artırıcı (2EHN) Katkıların Setan Sayısına Etkisi

Bu bölümde setan sayısı 23,1 olan piroliz yakıtına farklı 3 ülkeden temin edilen setan arttırıcı (2EHN) katkı değişik oranlarda katılarak bulunan sonuçlar, aşağıdaki tablo ve grafiklerde gösterilmiştir.

5.9.1. Çin sahra menşeyli setan arttırıcı (2EHN) katkı

Tablo 5.16. Çin Sahra Menşeyli Setan Arttırıcı (2EHN) Katkı Sonrası Setan Sayısı Değerleri

Analiz	Sonuç			Metot
	%v/v 1.0	%v/v 3.0	%v/v 5.0	
Setan Sayısı	30.3	39.4	48.6	TS 10317 EN ISO 5165

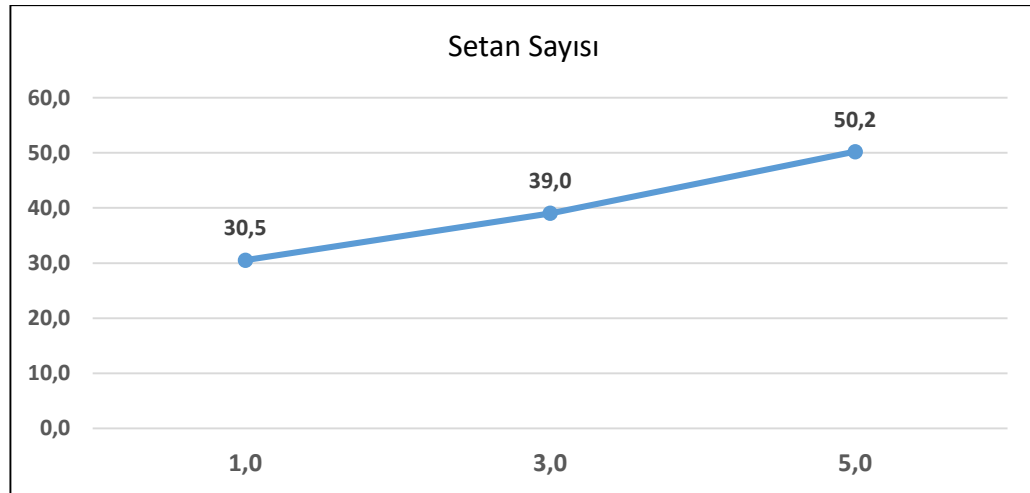


Şekil 5.5. Çin Sahra Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonuçları

5.9.2. Fransız veryone menşeli setan artırıcı (2EHN) katkı

Tablo 5.17. Fransız Veryone Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonrası Setan Sayısı Değerleri

Analiz	Sonuç			Metot
	%v/v 1.0	%v/v 3.0	%v/v 5.0	
Setan Sayısı	30.6	39.5	48.8	TS 10317 EN ISO 5165

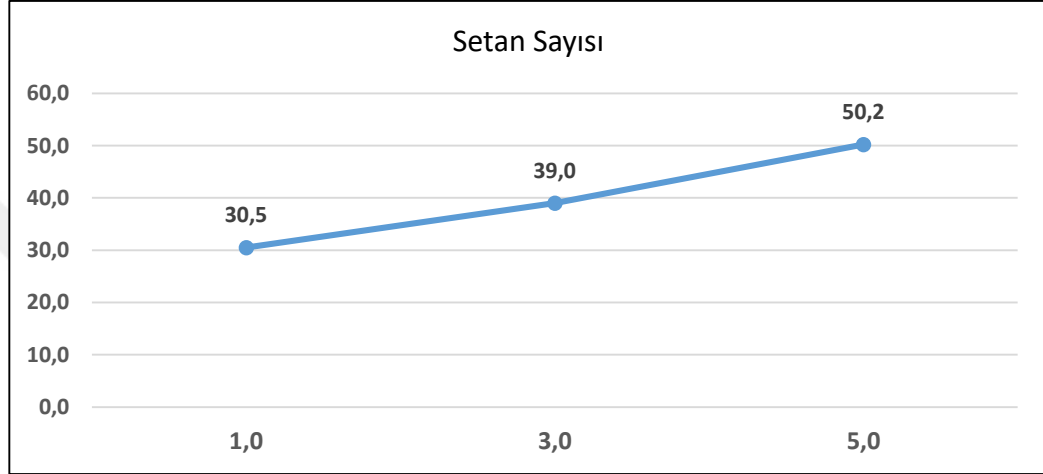


Şekil 5.6. Fransız Veryone Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonuçları

5.9.3. Hindistan menşeyli setan artırıcı (2EHN) katkı

Tablo 5.18. Hindistan Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonrası Setan Sayısı Değerleri

Analiz	Sonuç			Metot
	%v/v 1.0	%v/v 3.0	%v/v 5.0	
Setan Sayısı	30.5	39.0	50.2	TS 10317 EN ISO 5165



Şekil 5.7. Hindistan Menşeyli Setan Artırıcı (2EHN) Katkı Sonuçları Grafiği

5.10. Maddelerin Genel Değerlendirmesi

Piroliz yakıtı üretim prosesinde elde edilen pirolitik yağ; jeneratör yakıtı ve gemi yakıtı olarak özellikle büyük motorlara sahip sistemlerde kullanılabilir. Ayrıca katkısız piroliz yakıtının, motorlarda yanma esnasında bazen kesintili yanmalara sebep olduğu anlaşılmıştır. Yukarıda yapılan çalışma sonuçlarına göre bu durum düşük setan sayısına sahip olan pirolitik yakıtın tutuşma kabiliyetinin düşük olması ve bu düşüklüğün tutuşma gecikmesini artırarak, dizel vuruntusuna diğer bir ifadeyle kesintili yanmalara sebep olmasıyla açıklanabilir.

Katkısız piroliz yakıtının meydana getirdiği problemler

1- Motorun ilk hareketi sırasında, motor gövde sıcaklığının optimum koşulları sağlaması için dizel yakıtı ihtiyaç duyulması nedeniyle, oluşan dizel yakıt talebinden dolayı özellikle piroliz yakıtı ile jeneratörlerde elektrik elde etmek için kullanan işletmelerde ekstra maliyete yol açmaktadır.

2- Jenaratör veya gemi motorlarında sık arızalara sebebiyet verdiğiinden, bakım sürelerini kısaltıp, maliyetleri artırmaktadır. Bu durum işletmeye ciddi maddi yük getirmektedir.

Piroliz yakıtının bu iki sebepten dolayı iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu düşünce ile 5.6. maddelerindeki yapılan çalışma sonuçlarına göre piroliz yakıtının setan artırıcı (2EHN) katkı ile setan sayısı yükseltilmiş, motorun daha performanslı ve kesintisiz çalışması sağlanmış ve katkı maddelerinin de maliyetleri göz önünde bulundurularak yakıtın iyileştirilmesi için gerekli maksimum katkı miktarının bulunması yönünde çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda yapılan çalışma sonuçları 5.6 , 5.7. maddelerinde gösterilmiştir.

5.11. Piroliz Yakıtına Katılan Sediment Kırıcı Katkının Toplam Kirlilik Değerine Etkisi

Bu bölümde fiziksel özellikleri test edilmiş piroliz yakıtına, ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı katılmış ve toplam kirlilik testine tabi tutulmuştur. Sonuçlar aşağıda ki tabloda gösterilmiştir. 22,5 ton 5.2.de belirtilen fiziksel testleri yapılmış piroliz yakıtı numunesine, 1 litre ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesi katılarak numuneye toplam kirlilik testi yapılmış ve aşağıda belirtilen tabloda sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 5.19. Piroliz Yakıtına Katılan Sediment Kırıcı Katkı Sonrası Toplam Kirlilik Değerleri

Analiz Adı	Sonuç		Metot
	No1	No2	
Toplam Kirlilik	383	11.0	EN 12662

No.1: Tablo 5.1.'de verilen fiziksel özellikleri test edilen ve toplam kirlilik değeri 383 mg/kg olan piroliz yakıtı numunesi.

No.2 : Tablo 5.1.'de verilen fiziksel özellikleri belirlenmiş ve toplam kirlilik değeri 383 mg/kg olan yakıtta 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesinden katılıp, iyice karıştırılıp 3 gün bekletilerek elde edilen numune.

Yukarıdaki tabloda verilen çalışma sonucuna göre, toplam kirlilik değeri çok yüksek (383 mg/kg) olan piroliz yakıtına katılan sediment kırıcı katkı sayesinde, toplam kirlilik değeri çok düşmüştür (11,0 mg/kg). Bu durum yakıtın iyileştirilmesi için çözülmesi gerekli olan motor yakıt filtrelerinin tıkanması problemini engelleyerek, filtrelerin çok uzun süre kullanılabilmesini sağlamaktadır. Sediment kırıcı katkı malzemesinin katılmasıyla elde edilen daha temiz bir yakıt sayesinde, kirliliğin filtre elemanlarını tıkaması veya filtre elemanlarından parça kopması engellenerek, sistemlerde tıkanmalara bağlı olarak meydana getirdiği motor çekişinde düşme, yakıt sarfiyatının artması, yakıtın hava yapması ve bunun sonucunda meydana gelecek olan yakıt emiş hattındaki vakumun artması ve hortumlarda vakum kaçağı neticesinde oluşabilecek olan problemlerin önüne geçilmiştir.

5.12. Piroliz Yakıtına Aynı Anda Katılan Sediment Kırıcı Katkı + Setan Artırıcı Katkının (2EHN) Toplam Kirlilik ve Setan Sayısı Değerlerine Etkisi

Bu bölümde Tablo.5.1.'de verilen fiziksel özellikleri test edilmiş piroliz yakıtına 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesinden ve %v/v 1,0 Setan artırıcı katkıdan (2EHN) her iki katkı aynı anda katılıp toplam kirlilik ve setan sayısı testleri yapılmıştır.

Tablo 5.20. Piroliz Yakıtına Katılan Sediment Kırıcı + Setan Artırıcı Katkı Sonrası Toplam Kirlilik ve Setan Sayısı Değerleri

Analiz Adı	Sonuç		Metot
	No1	No2	
Toplam Kirlilik	383	11.0	EN 12662
Setan Sayısı	23.1	27.5	TS 10317 EN ISO 5165

No.1 : Piroliz Yakıtı

No.2 : Piroliz yakıtına 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesinden + %v/v 1,0 setan artırıcı katkıdan (2EHN)

Yukarıda 5.12. maddesinde yapılan çalışma sonucu, motorun kesintisiz normal çalışma oranı olan %v/v 1,0 setan artırıcı katkı (2EHN) ile 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesi aynı anda piroliz yakıtına katılarak yapılan çalışma sonrası her iki katkısında birbirine olumsuz bir etki yaratmadığı görülmüştür.

5.13. Piroliz Yakıtına Katılan Setan Artırıcı (2EHN) + Sediment Kırıcı Katkıların Asit Sayısına Etkisi

Tablo 5.21. Piroliz Yakıtına Katılan Setan Artırıcı (2EHN) + Sediment Kırıcı Katkı Sonrası Asit Sayısı Değerleri

Analiz Adı	Sonuç				Metot
	No.1	No.2	No.3	No.4	
Asit Sayısı	4.95	16.81	<0.1	5.11	ASTM D 664

No.1 : Katkısız piroliz yakıtı

No.2 : Saf sediment kırıcı katkısı

No.3 : Saf setan artırıcı katkısı (2EHN)

No.4 : Piroliz yakıtına 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesi + %v/v 1,0 setan artırıcı katkı maddesi (2EHN) katılarak hazırlanan numune.

Yukarıda 5.13. maddesinde yapılan çalışma sonucu motorun kesintisiz normal çalışma oranı olan %v/v 1,0 setan artırıcı katkı (2EHN) + 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesinden aynı anda iki katkı piroliz yakıtına belirtilen miktarlarda katılarak yapılan çalışma sonrasında, her iki katkı karışımının asit sayısı değerine önemli olabilecek olumsuz bir etki yaratmadığı görülmüştür.

5.14. Maddelerin Genel Değerlendirmesi

Toplam kirlilik değerinin yüksek olması piroliz yakıtının, jeneratör ve gemi motorlarında yakıt olarak kullanılması esnasında motor filtrelerinin çabuk tıkanmasına neden olmaktadır. Bu durum işletmeye ekstra maliyet yüklediğinden ve bu maliyetlerin azaltılması için yapılan çalışmalar neticesinde piroliz yakıtının

sediment kırıcı katkı ile toplam kirlilik değerin önemli derecede düşürüldüğü görülmektedir. 5.11-5.12-5.13 maddelerinde yapılan çalışmalar piroliz yakıtının toplam kirlilik açısından iyileştirilebildiğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmalarda bahsedilen katkı maddeleriyle jeneratör motorları, gemi motorları, dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan pirolitik yağda, fiziksel özellikler bakımından geleneksel yakıtlara benzerlik sağlanmış ve petrol türevi yakıtlara ikame yakıt olma özelliği kazandırılmıştır. Yakıt hattında oluşabilecek kirlilikler, sediment kırıcı katkı sayesinde önlenmiş ve bu kirlilikler neticesinde meydana gelebilecek yakıt pompası arızaları, enjektör arızaları, yakıt kirliliği sebebiyle enjektörlerin tam kapanamaması neticesinde yakıtın silindir içine damlatma yapmasından dolayı meydana gelebilecek aşırı sıcaklık sonucunda, piston delinmesi, motorun kol (biyel) çıkarması, motorda oluşabilecek diğer mekanik arızalar gibi çok büyük arızalarında önüne geçilmiştir ve ,motorun bakım masraflarının düşmesi ve bakım sürelerinin uzaması sağlanmıştır. İşletmedeki motor filtrelerinin değişim sürelerini uzatması ve motor ömrünün artmasına imkan vermesi de sediment kırıcı katkı malzemesiyle piroliz yakıtının iyileştirilmesinin, maliyeti azaltmak açısından kazançlı bir sonucudur.

5.15. Pirolitik Yağın Atık Lastiklerin Pirolizinden Elde Edilen Gazlar İle Zenginleştirilerek Jeneratörlerde Yakılması Çalışmaları

Yukarıdaki çalışmalarda atık lastik piroliz prosesinden elde edilen katkısız pirolitik yağın, özellikleri incelenmiş, jeneratör, gemi, dizel motorlarda düzgün olarak yakılabilmesi için setan artırıcı ve sediment kırıcı katkıların ilavesi sonrasında pirolitik yakıtta meydana getirdiği iyileşmeler verilmiştir ve pirolitik yakıtın katkı malzemeleriyle alternatif yakıt özelliğinin kazandırılmasının yanısıra, denizcilik yakıtlarıyla harmanlanabilme özellikleri de araştırılmıştır.

Bu bölümde yapılan çalışmalarda pirolitik yakıtın, atık lastiklerin pirolizinden elde edilen gazlar ile zenginleştirilerek, jeneratör motorunda yakılması sonucu meydana gelen özellikler ve değişimler verilmiştir. Pirolitik yakıtın, pirolitik gazlarla zenginleştirilmesi sonucunda oluşan pirolitik yağ+pirolitik gaz karışımının jeneratör motorlarında yakılabilme olasılığı araştırılarak, piroliz prosesinden çıkan gazların ve

pirolitik yağın kullanımının artırılmasına ve ekonomik olarak da ilave bir kazanç sağlamasına dair çalışmalar yapılmıştır.

5.15.1. Pirolitik yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Öncelikli olarak, atık lastik piroliz prosesinden elde edilen pirolitik yağın içeriğinin tespit edilmesi amacıyla Tablo 5.22.'de verilen testler yapılmıştır.

Tablo 5.22. Pirolitik Yağın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

	Dizel yakıt	Pirolitik yağ	Era pirolitik yağ
Alt ısııl değer (MJ/kg)	35.6–44.2	39–46	39-44
Üst Isıl Değer			
Kinematik viskozite @ 40 °C (cSt)	2.77–4.80	2.16–5.153	2,10 – 6,48
Yoğunluk (kg/m ³)	835–896	839–904	845-942
Setan sayısı	47–50	<40	<40
Parlama noktası °C	75–140	61–73	<39
Karbon (%)	77	87.1	87.1
Hidrojen (%)	12	9.65	9.65
Oksijen (%)	11	1.76	1.76
Azot (%)	0.119	0.65	0.65
Sülfür (%)	–	1.76	1.76
Kül (%)	–	0.0002	0.0002
Asit numarası (mg KOH/g)	0	40	0,45 – 40
Aromatik içeriği (% v/v)	–	69.7	*
Silikon (mg/kg)		25,5	*

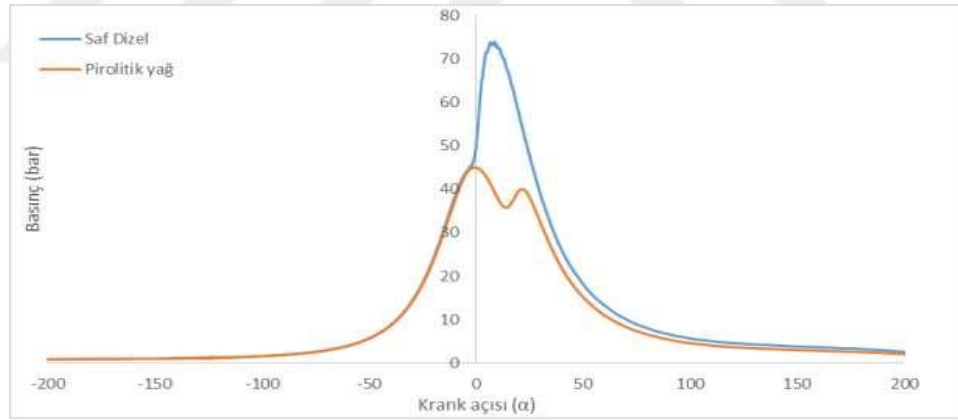
5.15.2. Pirolitik yağın jeneratör motorunda yakılması sonucunda tespit edilen yanma özellikleri

Pirolitik gaz ile zenginleştirilmeden, Wartsila jeneratörünün pirolitik yağ ile çalışma dinamikleri incelenmiş ve pirolitik yağın içeriği ve motorda yanma özellikleri araştırılmıştır.

Ömrünü tamamlamış lastiklerin (ÖTL) pirolizi ile elde edilen pirolitik yağ, Wartsila 8R32D jeneratörlerde uzun süre kullanılmasının ardından Tablo 5.22.'de fiziksel ve kimyasal özellikleri de verilen pirolitik yağ kaynaklı, birtakım olumsuzlukların olduğu tespit edilmiştir.

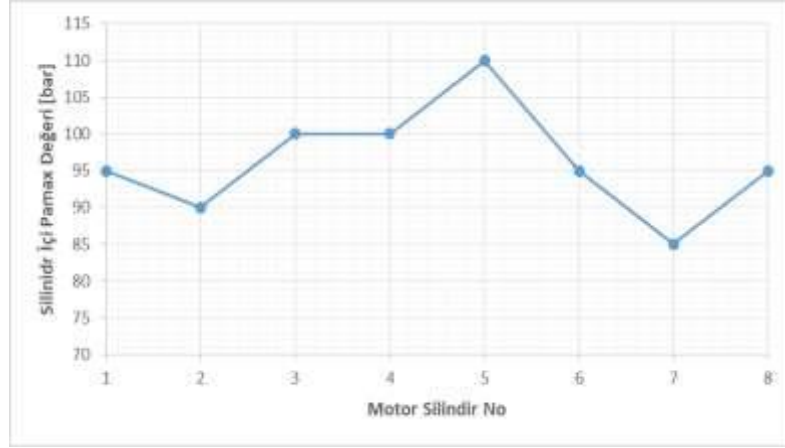
Mevcut deney motorunun maksimum güce ulaştığı motor devri 2800 d/d'dır.

Şekil 5.8.'de görüldüğü üzere, bu devirde yapılan testlerde, pirolitik yağ düşük setan sayısından kaynaklı tutuşma gecikmesini uzatıp yanmayı egzoz zamanına atmıştır.

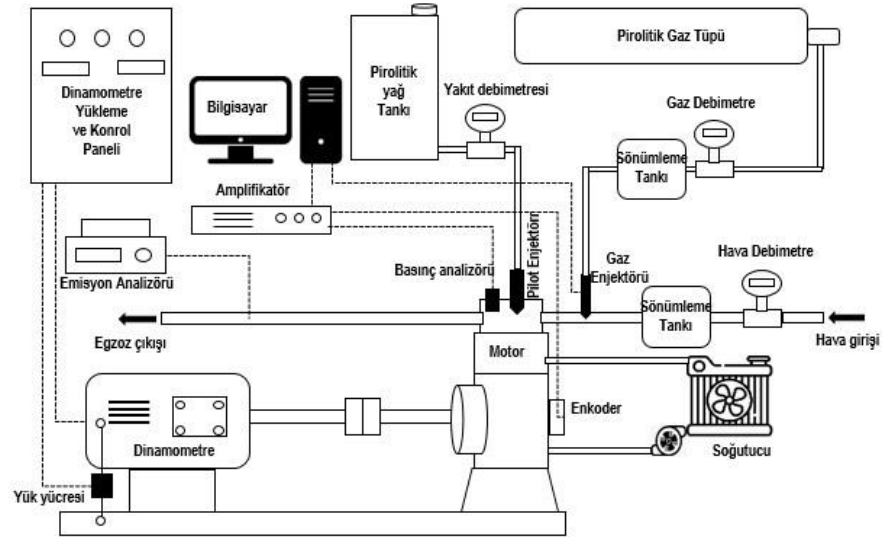


Şekil 5.8. 2800 d/d 'da Yapılan Testlerde Standart Dizel Yakıtı ve Pirolitik Yağa ait Basınç Verileri

Yapılan çalışmalarda pirolitik yağın yanma özelliklerinden kaynaklı silindir basınçları P_{max} 'lardaki oynaklıkların motorda ciddi zararlara sebep olacağı görülmüştür. Şekil 5.9.'de gösterilmiştir



Şekil.5.9. Wartsila Motorlarının Silindirlerinde Görülen Pirolitik Yağın Özelliğinden Kaynaklı Basınç Dengesizlikleri



Şekil 5.10. Ön Deneylerin Yapıldığı Test Düzenekinin Şematik Görünüşü

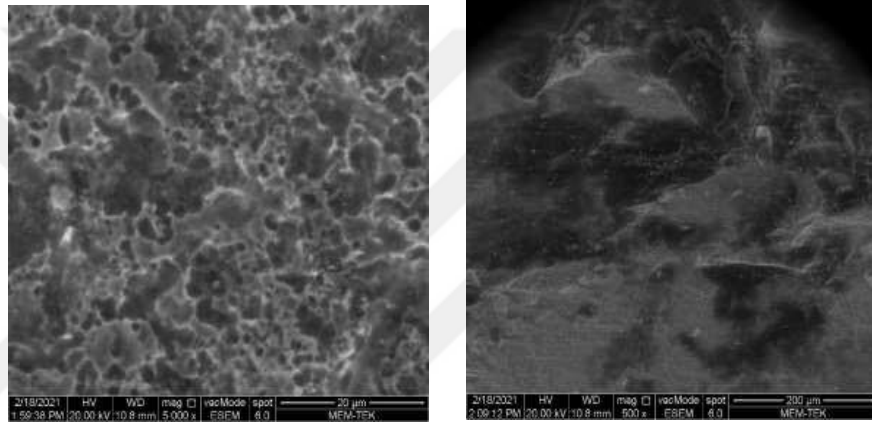
5.15.3. Pirolitik yağın jeneratörlerde yakılması sonucunda meydana gelen pirolitik yağ kaynaklı problemler

Tesiste üretilen pirolitik yağ, yüksek oranda su ve silisyum (Si) içermektedir ve asit numarası oldukça yüksektir. Era Çevre Teknolojileri Fabrikasının tesisinde pirolitik yağ ile işletilen jeneratörlerin yüksek basınçlı yakıt pompalarında, yakıt enjektörlerinde ve yakıt hatlarında zamanla ciddi oranda aşınmalar ve deformasyonlar gözlenmiştir. Yüksek basınçlı yakıt pompalarında, barıl-plancer setleri arasındaki yağlama, tamamen kullanılan yakıt aracılığıyla yapılmaktadır. Kullanılan pirolitik yağın silisyum içeriği ve karbon siyahı oranı normal dizel yakıtı göre oldukça yüksek

olduğu için uzun çalışma periyotlarında direkt olarak barıl-plancer çifti arasında çizilmelere, dolayısıyla sızıntılara neden olmaktadır. Aynı durum yine yakıt enjektörlerinde de görülmüştür. Bu aşınmalar ve sızıntılar nedeniyle yüksek basınçlı yakıt pompalarında istenilen enjektör açma basıncına ulaşılmasının zorlaştığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde enjektörlerde yaşanan aşınmalar nedeniyle yakıtın silindir içerisine yüksek basınçla pulverize bir şekilde gönderilmesi imkansız hale gelmektedir. Atomizasyonu bu kadar kötüleşen pirolitik yağın silindir içerisinde yanması da zorlaşmaktadır. Bilindiği üzere dizel yakıtı göre daha düşük bir setan sayısına sahip olan pirolitik yağın tutuşma gecikme süresi oldukça uzun olduğundan, yanma özellikle yüksek devirlerde egzoz tarafına kaymaktadır. Yanma karakteristiklerini bu kadar kötüleştirmenin yanında pirolitik yakıt, aşınma ve deformasyon nedeniyle yüksek basınçlı yakıt pompası ve yakıt enjektörü elemanı sarfiyatının ciddi oranlarda artmasına neden olmaktadır. Bunun yanında kötü püskürtme ve kötü yanma nedeniyle yanma odasında oluşan depositlerin zamanla karter yağına karışması, tesiste jeneratör karter yağının değişim periyodunu da kısaltmıştır. Aşağıda Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de verilen enjektör nozul ve elemanlarına ait fotoğraf ve SEM (Scanning Electron Microscope – Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntülerinde pirolitik yağ kaynaklı deformasyon ve aşınmalar net bir şekilde görülmektedir. Yüksek basınç altında çalışan bölgelerde zamanla oluşan aşınma kaynaklı kanallardan sızan yakıt nedeniyle, uygun yakıt püskürme basıncının sağlanması zorlaşmaktadır. Bunun yanında enjektör nozul iğnesi ağzında oluşan aşınmalar, yakıt pulvarizasyonu ve penetrasyonunun önüne geçmektedir.



Şekil 5.11. Enjektör Nozul Basma Yüzeyleri a)Yeni Enjektör b)Kullanılmış Enjektör



Şekil 5.12. Enjektör Nozul Basma Yüzeyleri a)Yeni Enjektör b)Kullanılmış Enjektör

Yine aşağıda Şekil 5.13.'de verilen yüksek basınçlı yakıt pompası plancerine ait fotoğraflarda görüldüğü üzere zamanla yakıt pompası barıl-plancer yüzeylerinde oluşan aşınma kaynaklı çiziklerden yakıtın sızması, yüksek basınç hattını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca yüksek basınç kaynaklı yüksek sıcaklık nedeniyle bu yüzeylerde zamanla ciddi oranlara varabilecek kavitasyonlar da gözlenebilir. Motorun özellikle yakıt pompası aksamına zarar veren unsur, pirolitik yağ içerisinde bulunan ve motor yağına ulaşarak motorun tüm parçalarına sirayet eden, karbon siyahıdır. Yukarıda verilen şekillerde jeneratörlerin yüksek basınçlı yakıt pompalarında, yakıt enjektörlerinde ve yakıt hatlarında zamanla ciddi oranda aşınmalar ve deformasyonlar meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 5.13. Yüksek Basıncılı Yakıt Pompası Planceri a)Yeni Plancer b) Kullanılmış Plancer

5.15.4. Pirolitik gaz kullanımı için gerekli ön donanım

Pirolitik/sentetik gazın önce yüksek basınçlı tüplerde depolanması sağlandıktan sonra bir basınç regülatörü yardımıyla yaklaşık 2-3 bar basınçla motorun emme manifolduna verilmesi sağlanmıştır. Gaz hattı üzerine emniyet amaçlı alev kaparı, geri döndürmez valf ve emniyet valfi yerleştirilmiştir. Aynı zamanda pirolitik gaz sarfiyatını belirlemek amacıyla bir gaz debimetresi ve gaz debimetresinin sağlıklı ölçüm yapmasını sağlamak amacıyla, devrede salınımları önleyecek bir sönümleme tankı mevcuttur.

5.15.5. Pirolitik gazın içeriğinin tespit edilmesi

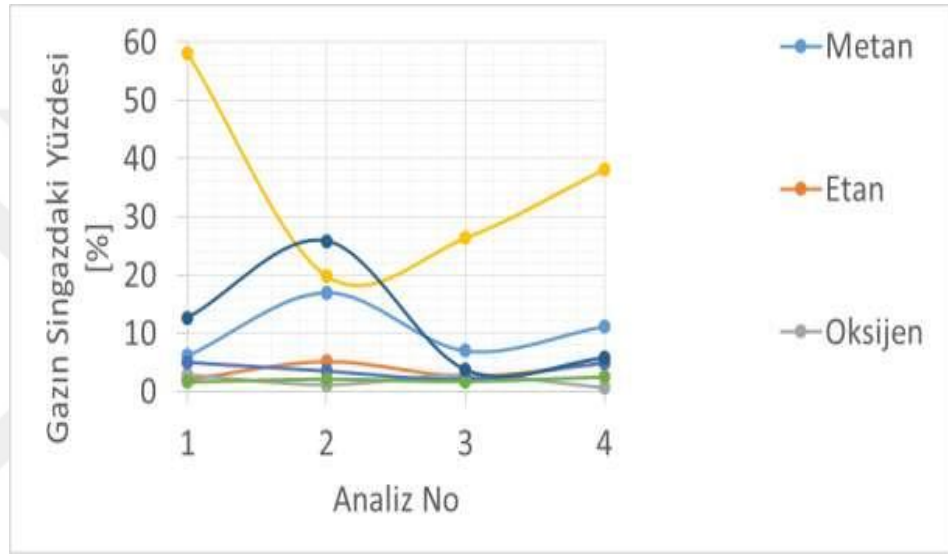
Atık lastik piroliz prosesinden elde edilen pirolitik gazın, pirolitik yağ ile zenginleştirilmeden önce içeriğinin tespit edilmesi amacıyla Tablo 5.23.'de verilen analizler yapılmıştır.

Tablo 5.23. Sürekli Beslemeli Reaktör Pirolitik Gaz Analiz Sonuçları

	[%]	Mol ağırlığı [gr/mol]	Mol Ağırlık Yüzdesine Bağlı Kütle [gr/mol]
Metan	11,191	16	1,79056
Etan	4,854	30	1,4562
Etilen	5,142	28	1,43976
Propan	3,418	44	1,50392
Propilen	3,053	42	1,28226
i-bütan	1,229	58	0,71282
n-bütan	0,892	58	0,51736
t-2-büten	0,523	56	0,29288
1-büten	0,727	56	0,40712
iso-büten	10,769	56	6,03064
c-2-büten	0,4	56	0,224
i-pentan	0,245	72	0,1764
n-pentan	0,223	72	0,16056
n-hekzan	1,141	86	0,98126
1-3 bütadien	0,486	54	0,26244
O ₂	0,635	32	0,2032
N ₂	38,122	28	10,67416
CO ₂	4,975	44	2,189
CO	2,509	28	0,70252
H ₂	5,743	2	0,11486
Propadien	0,001	40,03	0,0004003
Asetilen	0,011	26,04	0,0028644
Metil asetilen	0,264	40,06	0,1057584
t-2 pentene	2,289	70,135	1,60539015
2 metil 2 büten	0,259	70,13	0,1816367
1-pentene	0,822	70,13	0,5764686
c-2 pentene	0,078	70,13	0,0547014

5.15.6. Pirolitik gaz kaynaklı meydana gelen problemler

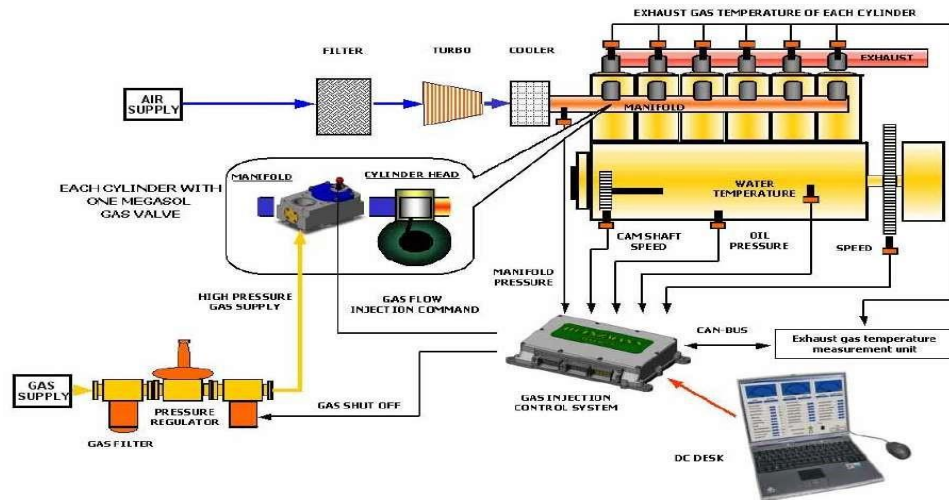
Yukarıda verilen test sonuçlarına göre, pirolitik gazın içeriğinin çok değişken olduğu tespit edilmiştir. Özellikle H_2 gibi vuruntu özelliği çok yüksek gazların, pirolitik gazda yüksek oranda mevcudiyeti ile birleşince silindirlerdeki yanma sonucu motor bloğuna çok fazla zarar verebileceği tespit edilmiştir. Zaten pirolitik yağın yanma özelliklerinden kaynaklı silindir basınçları P_{max} 'lardaki oynaklıklar ile birleşince motorun ciddi zarar göreceği kesinleşmiştir.



Şekil 5.14. Pirolitik Gazın Özelliğinden Kaynaklı Basınç Dengesizlikleri

5.15.7. Pirolitik gaz kullanımı için yapılan modifikasyonlar

Pirolitik gazın içeriğinden kaynaklı meydana gelebilecek olan problemleri bertaraf etmek için enjektör sisteminde değişiklikler yapılmış ve motor araştırmaları laboratuvarının deney düzeneklerinde kullanılan enjektör sistemine uyarlanmış ve pirolitik yağın, pirolitik gaz ile beraber yakılarak incelenmesi bu deney düzeneklerinde yapılmıştır. Gaz Enjektörünün olduğu sistem çalışma şeması Şekil 5.15.'de verilmiştir.



Şekil 5.15. Gaz Enjektörünün Olduğu Sistem Çalışma Şeması

5.15.7.1. Enjektör

Deney düzeneklerinde kullanılan enjektörlerin Performans özellikleri Tablo 5.24.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.24. Enjektörlerin Performans Özellikleri

Time to full open after signal on	4ms	4ms
Time to full closed after signal off	4ms	4ms
Supply voltage	60V (up to 110V))	60V (up to 110V)
Boost current	8A during 3,6 ms	15A during 4ms
Hold current	1A the rest of the time	1A the rest of the time
Leakage	Less than % 0,25 of the opened valve flow	Less than % 0,25 of the opened valve flow
Maximum gas pressure (absolute)	4,5 bar	6.2 bar
Maximum air pressure(absolute)	2.5 bar	4 bar
Maximum pressure drop	2 bar	2.2 bar
Filtration required	5 Micron	5 Micron
Operating temperature	-20C/+105C	-20C/+105C
Lifetime	540 million cycles(12 000 hours@ 1500rpm) (12000 -1500 rpm de	

ERA Çevre Teknolojileri Tesislerinde üretilen pirolitik yağa ek olarak açığa çıkan pirolitik gazın da motorlarda yakıt olarak kullanılmasına yönelik olarak tek silindirli bir deney motorunun çift yakıt moduna dönüştürülmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bir dinomaya bağlı olan tek silindirli, su soğutmalı, dört zamanlı bir dizel motorun çift yakıtla çalıştırılabilmesi için pirolitik/sentetik gaz emme hava devresi üzerinden Şekil 5.16.'da gösterilen Keihin markalı bir gaz enjektörü yardımıyla püskürtülmesi ve hava ile silindir içerisine alınması sağlanmıştır. Ardından sıkıştırma zamanında hava ile sıkıştırılan pirolitik/sentetik gaz üst ölü noktaya yakın bir yerde bir enjektör yardımıyla, silindir içerisine basınçlı olarak püskürtülen yağ ile ateşlemesi yapılmıştır.



Şekil 5.16. Keihin markalı bir gaz enjektörü

5.15.7.2. Elektronik kontrol ünitesi

Bu amaçla sistemde var olan doğalgaz enjektörünün kontrolü amacıyla Şekil 5.17.'de ki gibi bir elektronik kontrol ünitesi ECU kullanılmıştır. Elektronik kontrol ünitesi, bilgisayar ortamında Ardunia yazılımıyla kumanda edilmiştir.



Şekil 5.17. Elektronik Kontrol Ünitesi

5.15.7.3. Krank konum sensörü

Şekil 5.18.'de olduğu gibi krank mili üzerine yerleştirilen Autonics marka bir krank konum sensörü (enkoder), ECU üzerinden gaz enjektörünün açılma zamanı belirler. Enjektörün açılma zamanı dışında, enjektör açılma süresinin kontrol edilmesiyle silindir içerisine gönderilen gaz miktarı da kontrol edilebilmektedir.



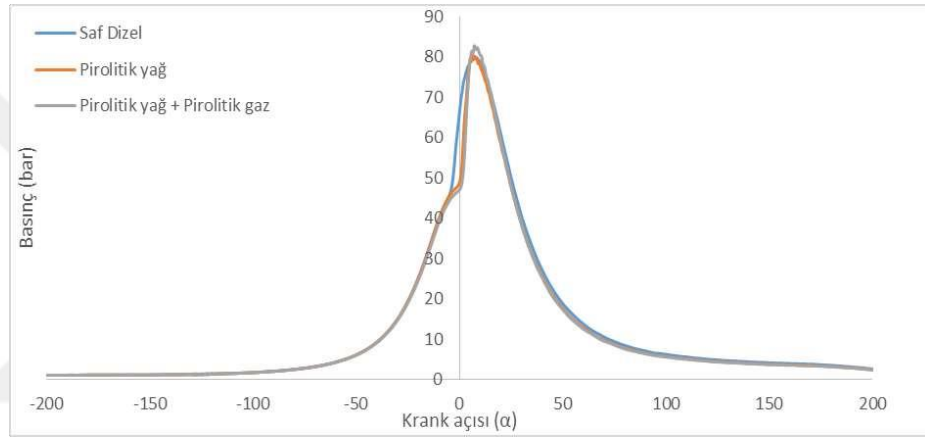
Şekil 5.18. Krank Konum Sensörü

5.15.8. Pirolitik yağın pirolitik gaz ile zenginleştirilerek yakılması neticesinde meydana gelen yanma karakteristikleri

Deney düzeneğindeki enjektörün, pirolitik gaza göre modifikasyonu yapılmış ve pirolitik gaz ile pirolitik yağın beraber yakılmasına dair denemeler gerçekleştirilmiştir. Ön deneylerde deney motoru 2200 d/d 'da çalıştırılmıştır.

5.15.8.1 Standard dizel yakıtı, pirolitik yağa ve pirolitik gaza ait basınç verileri

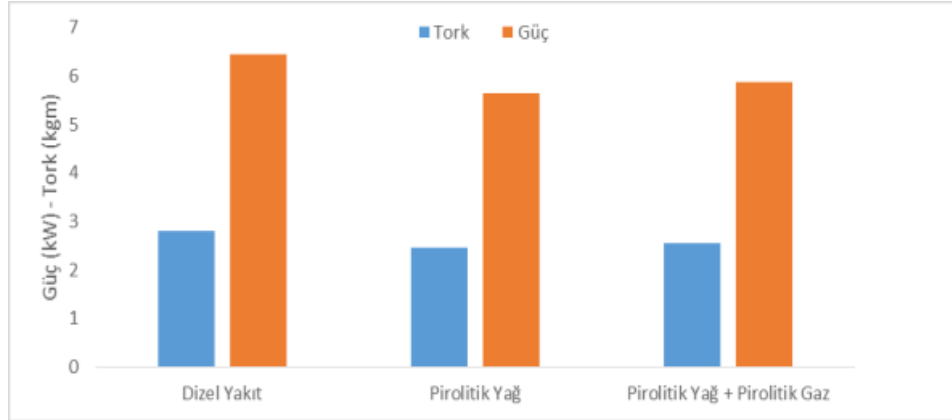
2200 d/d şartlarında deney motoru önce standart dizel yakıtla çalıştırılmış, motor gövde sıcaklığının optimum koşula gelmesi sağlanmıştır. Ardından egzoz sıcaklığının sabite yakın olduğu noktada ölçümler alınmıştır. Daha sonrasında motor tek başına pirolitik yağ ile çalıştırılmış ve ölçümler alınmıştır. Son olarak da pirolitik yağ ve pirolitik gaz, enerji içeriğine göre sırasıyla %80'e %20 olacak şekilde verilmiş ve ölçümler alınmıştır. Bu ölçümlerde elde edilen silindir içi basınç grafikleri şekil 5.19.'da verilmiştir.



Şekil 5.19. 2200 d/d da Yapılan Testlerde Standard Dizel Yakıtı, Pirolitik Yağa ve Pirolitik Gaza ait Basınç Verileri

Yukarıda basınç grafiklerinden anlaşılabacağı üzere pirolitik yağın tutuşma gecikmesi süreci düşük setan sayısı nedeniyle oldukça uzamıştır. Bir sonraki adım olan enerji içeriğine göre %80 pirolitik yağ, %20 pirolitik gaz uygulamasında ise yine tutuşma gecikmesi süresi uzamıştır. Fakat silindir içi maksimum basınç, normal dizel yakıtla kıyaslandığında bile daha yüksek bir yere ulaştığı görülmüştür.

5.15.8.2. Dizel yakıt, pirolitik yağ, pirolitik yağ + pirolitik gazın silindir içi tork ve güç değerleri



Şekil 5.20. Dizel Yakıt, Pirolitik Yağ, Pirolitik Yağ+Pirolitik Gazın Silindir içi Tork ve Güç Değerleri

Pirolitik yağ kullanıldığında, motor gücü ve torkunda dizel yakıta göre oldukça düşük bir tork değeri elde edilmiştir. Bunun olası nedeni pirolitik yağın düşük alt ısı değeri. Bunun yanında pirolitik yağ %20 oranında pirolitik gaz ile beslenerek motor çalıştırıldığında, güç ve tork değerlerinde kısmen artış gözlemlenmiştir. Fakat elde edilen güç ve tork dizel yakıtla elde edilen güç ve tork değerinin üzerine çıkamamıştır. Atık lastik pirolizinden elde edilen pirolitik yağın, pirolitik gaz ile beslenerek dizel motorda kullanılması, pirolitik yağın yanma karakteristiklerinde iyileşme sağlayacağından motorda ve diğer elemanlarda meydana getirmiş olduğu problemlerin çözülmesine imkan yaratacaktır.

5.15.9. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Atık lastik piroliz prosesinden elde edilen pirolitik yağın değerlendirilmesinde etkin bir yöntem oluşturacak olan yine aynı prosesten elde edilen pirolitik gaz ile zenginleştirilerek jeneratör motorlarında yakılmasına dair çalışmalar yukarıdaki maddelerde verilmiştir. Pirolitik yağın yanma özelliklerinden kaynaklı silindir basınçları P_{max} daki oynaklıklar motorda ciddi zararlara yol açmaktadır. Şekil 5.8.'de görüldüğü üzere 2800 d/d' devir de yapılan testlerde pirolitik yağ düşük setan sayısından kaynaklı tutuşma gecikmesini uzatıp yanmayı egzoz zamanına atmıştır.

Yanma karakteristiklerini bu kadar kötüleştirmenin yanında pirolitik yakıt aşınma ve deformasyon nedeniyle yüksek basınçlı yakıt pompası ve yakıt enjektörü elemanı sarfiyatının ciddi oranlarda artmasına neden olmaktadır. Pirolitik yağın, motorda meydana getirdiği olumsuz etkileri giderebilmek adına pirolitik gaz ile beslenerek yapılan çalışmalardan yukarıda bahsedilmiştir. Tek silindirli bir deney motorunun çift yakıt moduna dönüştürülmesi, enjektör değişikliği vb yapılan deney sistemlerinin ardından pirolitik gaz ile beslenmiş pirolitik yağın motorda meydana getirdiği yanma karakteristikleri incelenmiştir. Pirolitik yağın tutuşma gecikmesi süreci düşük setan sayısı nedeniyle oldukça uzamıştır. %80 pirolitik yağ, %20 pirolitik gaz uygulamasında ise yine tutuşma gecikmesi süresi uzamıştır . Fakat silindir içi maksimum basıncın, normal dizel yakıtla kıyaslandığında bile daha yüksek bir yere ulaştığı görülmüştür. Pirolitik yağ kullanıldığında motor gücü ve tork değerlerinde dizel yakıtla kıyaslandığında düşük alt ısı değerinden kaynaklı oldukça düşük bir tork değeri elde edilmiştir. Dizel yakıtla elde edilen güç ve tork değerinin üzerine çıkamamış olmasına rağmen pirolitik yağ %20 oranında pirolitik gaz ile beslenerek motor çalıştırıldığında güç ve tork değerlerinde kısmen artış gözlemlenmiştir. Buradan hareketle yapılan ön deneyler, pirolitik yağ ve pirolitik gazın bir dizel motorda beraber kullanılabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte tek başına pirolitik yağla çalışan bir motorun yanma karakteristiklerinin pirolitik gaz ile iyileştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Dünya piyasalarında enerji maliyeti, mevcut fosil yakıt rezervlerinin azalması ile hızla artış göstermektedir. Artan dünya nüfusuna paralel olarak küresel tüketim de hızla artmaktadır. Dünyayı hareket ettiren endüstriyel süreçlerin temel yenilenemeyen enerji kaynaklarından olan fosil yakıtların, yaşam koşullarını iyileştirmek için getirilen ürünlerde kullanılması çevrede problemler meydana getirebilecek değişikliklere neden olmuştur. Ürünlerdeki yüzlerce yıl sürebilecek yavaş bozulmalarından kaynaklanan bu problemler neticesinde, çevre kirliliğinde artışlar söz konusu olmuştur. Enerji kaynaklarının artışı ve çevre kalitesinin iyileşmesi arasındaki denge bir toplumun istikrarına ve kalkınma seviyesindeki yükselişine yol açmaktadır. Enerji üretiminde çok fazla fosil yakıtlara ihtiyaç duyan ve fosil yakıtlarda dışa bağımlı ülkelerden olan Türkiye'nin alternatif enerji kaynaklarına yönelmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Atıktan yakıt üretmek fosil yakıtlardan tasarruf etmenin ve çevreye verdiği zararı azaltmanın bir yolu olacaktır. Yakıt üretimi için önemli bir hammadde kaynağı olan atık lastikler, her yıl büyük miktarlarda üretilmektedir. Atık lastiklerin geri dönüşüm teknolojilerden olan piroliz yöntemiyle tekrar kullanılması, piroliz yağı, piroliz gazı ve piroliz kömürü gibi enerji değeri yüksek ürünler elde etmek ve çevre kirliliğine neden olan atıkları ortadan kaldırmak için etkili bir yöntemdir. Dünya genelinde araç sayısında meydana gelen artış ve atık araç lastiklerinin yeniden değerlendirilmesini sağlayacak hem ekonomik hem de teknik sistemlerin olmaması, atık lastik yığınlarının birikmesine sebep olarak bunların yok edilmesini önemli bir kirlilik sorunu haline getirmiştir. Atık lastiğin yapay ve biyolojik olarak parçalanamayan polimer olması sebebiyle doğal ortamda ayrıştırılması zordur ve yakılması sonucunda, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), stiren, benzen, bütadien ve fenoller olmak üzere insan sağlığını tehdit eden zehirli kirleticilerin salınması neticesinde hava kirliliğine yol açmaktadır [108]. Ayrıca atık lastiğin depolama alanı ciddi bir yangın tehlikesi oluşturmakta ve atık lastiklerin kontrolsüz yanması, büyük hacimde siyah dumanın

açığa çıkmasına yol açarak, bünyesindeki katkı maddeleri ve kükürt içeriği nedeniyle çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta, oksijensiz bir ortamda termal ayrışmayla oluşan piroliz işlemi, atık lastiğin bertarafı sorununu çözmenin ve fosil yakıtlara alternatif bir yakıt elde etmenin iyi bir yoludur. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz özelliğinde 3 temel ürün oluşur ve oluşan sıvı miktarı diğer ürünlerden çok fazladır. Elde edilen ürünler piroliz yağı, karbon siyahı ve bazı yoğunlaşmayan gazlardır (pirogaz veya pirolitik gaz) ve atık lastiklerin pirolizi neticesinde oluşan sıvı yakıt çevre dostu olduğundan çok fazla ilgi görmektedir.

Bu tezde, ömrünü tamamlamış atık lastiklerden termokimyasal işlemlerden olan piroliz yöntemiyle elde edilen pirolitik yağın endüstriyel kullanımı açısından kalitesinin belirlenmesi için çalışılmış, geleneksel yakıtlar ile standartlarda mevcut özelliklere göre karşılaştırmalar yapılmış ve istenen özelliklerde geleneksel yakıtlara benzer yakıtlar elde etmek için setan artırıcı ve sediment kırıcı katkı malzemeleriyle, pirolitik yakıtın iyileştirilme çalışma ve testleri yapılmıştır.

ERA Çevre Teknolojileri Fabrikasında içerisindeki çelik teller ayrıldıktan sonra atık lastikler granül haline getirilmiş ve üretim için uygun boyuta getirildikten sonra hammadde olarak reaktör beslemesi yapılmıştır. Piroliz işlemi, reaktörde oksijensiz ortamda 450 °C – 800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaktör ortamında oluşan hidrokarbon buharı reaktör çıkışındaki kondansere vakum pompasıyla çekilip, yoğunlaşturmaya tabi tutulmuştur. Yoğuşan hidrokarbon buharı, pirolitik yağa dönüşmüştür. Piroliz sonucu oluşan pirolitik gazda, pirolitik yağla zenginleştirilerek değerlendirmeye alınmıştır. Fabrikada yapılan bu işlemlerden elde edilen pirolitik yağın kalitesinin belirlenmesi ve iyileştirme çalışmaları laboratuvar ortamında yapılmıştır. Piroliz prosesinin farklı noktalarından alınan pirolitik yağın fosil yakıtlarla olan benzerliklerinin tespit edilmesi için genel yakıt fiziksel özelliklerinde belirlenen testler yapılmıştır.

Atık lastik pirolizlerinden elde edilen pirolitik yağın, yakıt özelliklerinin dizel ile karşılaştırılabilir olduğu piroliz yağı harmanlarının, dizel motorlarda herhangi bir motor modifikasyonuna gerek duyulmadan performanslı bir şekilde çalışabileceğini

fakat piroliz yakıtının doğrudan kullanımı için katkı malzemeleriyle pirolitik yakıtın iyileştirilme işlemlerinin yapılması gerektiğine dair bilgiler, literatürde vardır. İyileştirme çalışmaları sonrasında dizel yakıtı alternatif bir yakıt olacağı konusunda bazı araştırmalar mevcuttur [109-110-111]. Atık lastiklerden üretilen bu alternatif yakıt, testlerde görüldüğü üzere dizel yakıttan biraz daha yüksek yoğunluk ve kükürt içeriğine sahiptir, ancak diğer özellikler ve damıtma eğrileri dizel yakıtı çok benzemektedir. Pirolitik yakıtın damıtma eğrileri ile ilgili araştırmalar ve değişik oranlarda dizel yakıtlarla harmanlanarak dizel motorlarda kullanılması üzerine bilgiler vardır. Alev alma noktası düşüklüğü piroliz prosesinin belli aşamalarından alınan ince fraksiyonlar sebebiyle, beklenen bir durumdur. Kükürt miktarı, yanma sonunda korozyon etkisine sahip asitler oluşturduğundan ve eksoz gazları salınımlarından dolayı kirletici emisyonlarında artışa neden olmuş, korozyon ve çevre kirliliği problemlerini önümüze getirmiştir. Zaten bu durum çevre kirliliği açısından dikkat çekici bir sorun yarattığından, bir çok tez çalışmasında yer verilmiş ve kükürt giderme işlemleri için oksidatif kükürt giderme yöntemleri [112] gibi pek çok alternatif metodlar bulunmuştur. Piroliz tesisinde, pirolitik yakıtın elde edilmesinden sonra mevcut çalışmalarda bulunmuş kükürt giderme işlemleri, pirolitik yağa uygulanabilir. Böylelikle kükürt yüksekliği sorununun çözümü sağlanmış olur. Fiziksel testlere bakıldığında pirolitik yağın dizel motorlarda, jeneratörlerde ve diğer motorlarda doğrudan yakıt olarak kullanılmasında çok fazla problem meydana getirecek olan setan sayısı düşüklüğü ve toplam kirlilik yüksekliğidir. Bu sebepten setan sayısının ve toplam kirlilik miktarının motoru zorlanmadan ve kolayca çalışmasını sağlayabilecek özelliklere göre iyileştirilmesi gerekmektedir.

İyileştirme çalışmaları yapılmadan önce üretim tesisinin piroliz proses reaktörlerinin (1 nolu ve 2 nolu) değişik aşamalarından ve farklı fraksiyonlarından alınan hafif ve ağır ürünlerin başlangıç testleri yapıp, ürünlerin her evresinde mevcut fiziksel özellikleri tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmalar, prosesin farklı aşamalarındaki iyileştirilmemiş ürün karakteristikleri konusunda genel bir tanı sağlamıştır. Bu testler bize yakıtın elektrik üretimi için jeneratör motorlarında kullanılabilme özelliğine sahip olduğunu fakat piroliz yakıtının jeneratör motorunda daha verimli yakılmasını sağlayacak çalışmaların yapılması gerektiğini göstermiştir. Partikül madde yüksekliği

ve genel fiziksel özelliklerde belirtilen setan sayısı düşüklüğü prosesin her evresinde dizel motor, jeneratör ve diğer motorlarda yanabilmesinde bir sorun yaratacak temel özellikler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Prosesten çıkan hafif ürün fraksiyonuna RON ve MON testleri yapılmış ve TS EN 228 benzin spesifikasyonlarında belirtilen değerlerle kıyaslanmıştır. Min. 95.0 olması gereken RON değeri 92,8 , minimum 85,0 olması gereken MON değeri 78,9 olarak bulunmuştur. Piroliz üretim prosesinden çıkan hafif ürün fraksiyonlarının RON, MON ölçüm değerleri beklenen değerlerden biraz düşük olmakla birlikte, hafif ürün fraksiyonunun iyileştirilerek benzin spesifikasyonlarına yakın bir hale getirilmesi ve geleneksel benzin yakıtıyla harmanlanabilmesi konusunda olumlu etki yaratacak sonuçlardır. Prosesten çıkan ağır ürün fraksiyonunun, TS 13350 denizcilik yakıtları için tanımlanan standarttaki özelliklere yakınlığının araştırılması adına standartta tanımlı testler yapılmış ve çıkan sonuçlar denizcilik yakıtlarına harmanlanarak, gemi yakıtı olarak kullanılabilme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalarda, pirolitik yağın fabrikanın proses tesisinin farklı aşamalarından hafif ve ağır faraksiyonlarından alınan ürünlere katkı malzemeleri katılmaksızın yapılan fiziksel testlerin, fraksiyona uygun geleneksel yakıt spekleriyle karşılaştırma sonuçları anlatılmıştır. Bu sonuçlara göre piroliz yakıtının kullanım alanı olarak sektörde geniş bir skalaya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Yukarıda yapılan testler sonucunda pirolitik yakıtın setan sayısı düşüklüğünün dizel motor, jeneratör ve diğer motorlarda kullanımı için bir sorun oluşturduğu ve bu sorunun çözümü için setan sayısının katkı malzemeleri kullanılarak iyileştirilme çalışmaları yer almaktadır. Düşük setan sayısı, yakıtların tutuşma performansının düzgün olmamasıyla yani tutuşma zorluğunun bir göstergesi olan motorlarda kesintili çalışma problemine neden olmasıyla açıklanabilir. Pirolitik yakıtın setan sayısının düşüklüğü nedeniyle yakıt pompalarında, yakıt enjektörlerinde, yakıt hatlarında ciddi oranda aşınmalar ve deformasyonlar oluşturduğu tespit edilmiştir. Kullanılan pirolitik yağın, silisyum içeriği ve karbon siyahı oranı normal dizel yakıta göre çok yüksek olduğu için uzun çalışma periyotlarında baril ve plancer çifti arasında ve yakıt

enjektörlerinde çizilmelere ve sızıntılara neden olmaktadır. Bu aşınmalar ve sızıntılar nedeniyle, yüksek basınçlı yakıt pompalarında istenilen enjektör açma basıncına ulaşılmasının zorlaştığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde enjektörde yaşanan aşınmalar nedeniyle yakıtın silindir içerisine yüksek basınçla pulvarize bir şekilde gönderilmesi imkansız hale gelmektedir. Atomizasyonu bu kadar kötüleşen pirolitik yağın, silindir içerisinde yanması da zorlaşmaktadır. Yakıtın bu özelliğinin iyileştirilmesi için setan artırıcı olarak 2 etil hekzil nitrat (2EHN) kullanılmıştır.

Üretim tesisinden gelen pirolitik yağa setan artırıcı katkı olan 2EHN değişik oranlarda katılmış ve setan sayısı analizi yapılarak, katkının pirolitik yakıtta meydana getirdiği setan sayısı değişimleri izlenmiştir. 2EHN oranlarındaki artışla paralel olarak, setan sayısı yükselmiş ve piroliz yakıtına %v/v 1,0 setan artırıcı (2EHN) katıldığında motorun normal ve kesintisiz çalıştığı tespit edilmiştir. Piroliz yakıtına %v/v 7,0 setan artırıcı (2EHN) katıldığında 54,5 setan değerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu değer dizel yakıtlarda olması istenen en az 51,0 değerinde üstündedir. Bu katkı oranı setan sayısı açısından pirolitik yağın iyileştirildiğinin ve geleneksel dizel yakıt özelliklerinde tanımlı değerlerin elde edilebilirliğinin kanıtı olmuştur.

Üretim tesisinin farklı aşamalarından alınan piroliz yakıtına da setan artırıcı katkı 2EHN değişik oranlarda katılmış ve setan sayısı hareketleri gözlenmiştir. Üretimin proses aşamalarından biri olan Mum filtre çıkışından alınan pirolitik yağda yapılan bu setan deneme sonuçları yukarıdaki sonuçlara benzerdir. Genel olarak pirolitik yağ, prosesin farklı aşamalarından alınsa bile setan artırıcı (2EHN) katkısının setan sayısında meydana getirdiği artış, dikkat çekicidir.

Diğer bir denemede performans yakıt katkısının piroliz yakıtına setan sayısı açısından gösterdiği etkinin araştırılmasıdır. %v/v 97,0 piroliz yakıtına+ %v/v 3,0 performans yakıt katkısı katılmış, setan sayısı analizine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda performans yakıt katkısının setan sayısı açısından, piroliz yakıtlarına olumlu veya olumsuz bir etki yapmadığı görülmüştür.

Bu konuda ki diğerk bir çalışmada farklı ülkelerden gelen setan artırıcı (2EHN) katkıları pirolitik yakıtı katılmış ve her katkı sonrası setan sayısı analizleri yapılmıştır. Farklı markalardaki katkıların, piroliz yakıtının setan sayısı üzerinde yaptığı değişimler araştırılmıştır. Bu çalışmada Çin sahra menşeyli setan artırıcı katkı, Fransız Veryone menşeyli setan artırıcı katkı ve Hindistan menşeyli setan artırıcı katkı kullanılmıştır. Üç katkı denemesi için de aynı şarjdan çıkan fiziksel özellikleri aynı pirolitik yağ kullanılmış, katkıları %v/v 1.0, %v/v 3, %v/v 5 oranlarda pirolitik yakıtı eklenmiştir. Farklı üç çeşit ve üç orandaki katkı sonrası elde edilen dokuz katkılı yakıtı, setan sayısı testi yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda farklı ülkelerden ithal edilen farklı markalarda setan artırıcı 2 EHN katkıların üçü de pirolitik yakıtın setan sayılarında katılan katkı oranlarıyla paralel artan bir etki yapmıştır. Bütün katkıları setan sayısı açısından pirolitik yakıtı birbirlerine kıyasla çok fark yaratmamış fakat her üç katkı malzemeside pirolitik ürünün setan sayısını istenilen oranlara çıkarmıştır.

Elde edilen bulgular üretim tesisinden gelen pirolitik yakıtın jeneratör yakıtı, gemi yakıtı olarak büyük motorlara sahip sistemlerde kullanılabileceğini göstermiştir. Fakat bu motorlarda kullanılan katkısız pirolitik yakıtın setan sayısı düşüklüğü nedeniyle motorun ilk hareketi sırasında iyi bir tutuşma performansı için dizel yakıtı ihtiyacı olmaktadır. Katkısız pirolitik yakıtın yapılan analiz sonuçlarına göre motorda kesintili yanmalara sebep olduğu anlaşılmıştır. Pirolitik yakıtın düşük setan değeri, tutuşma kabiliyetinin düşük olmasına, tutuşma gecikmesine sebep olarak, dizel vuruntusuna yol açar. Motorinin silindir içinde hava ile karışarak kendi kendine alev alabilme özelliğı olarak da açıklanabilen tutuşma kabiliyetinin dizel motorlarda yüksek olması istenir. Tutuşma gecikmesi nedeniyle silindirde fazlaca biriken yakıtın şiddetli yanması sonucunda, dizel yakıtı göre pirolitik yakıtlarda daha yüksek basınç dalgaları ve maksimum sıcaklık değerkleri elde edilir [113]. Dizel yakıtı göre daha düşük bir setan sayısına sahip pirolitik yağın tutuşma gecikme süresi oldukça uzun olduğundan yanma özellikle yüksek devirlerde eksoz tarafına kaymaktadır. Yanma karakteristiklerinin kötüleşmesinin yanında pirolitik yakıt aşınma ve deformasyon nedeniyle yakıt pompası ve yakıt enjektörü elemanı sarfıyatının önemli oranlarda artmasına neden olmaktadır. Bunun yanında kötü püskürtme ve kötü yanma nedeniyle yanma odasında oluşan depositlerin, karter yağına karışması sonucunda jeneratör

karter yağının değişim periyodunu da kısaltmaktadır. Bahsedilen bütün bu problemler, jeneratör veya gemi motorlarında sık arızalara sebebiyet vermekte ve işletmeye ekstra maliyet getirmektedir.

Piroliz yakıtına setan artırıcı (2EHN) katkı katılarak yapılan testlerde görüldüğü gibi yakıtın setan sayısındaki iyileşme, yukarıda bahsedilen problemlerin çözülmesini kolaylaştıracaktır. Katkı sonrası setan sayısı iyileşmesi neticesinde motor ilk hareket için dizel yakıtı ihtiyaç duymuyacak, kesintili çalışma problemi ortadan kalkacak, neticede sık sık meydana gelen motor arıza problemleri azalacak ki bu durum işletme için büyük maddi kazançlar elde edilmesine yol açacaktır. Setan sayısı yükseltilmiş pirolitik yakıt sayesinde, motorun daha performanslı ve kesintisiz çalışması sağlanmış ve katkı maddelerinin de maliyetleri göz önünde bulundurulduğundan optimum katkı miktarının tespit edilmesi için bu tezde tüm çalışma ve deneyler yapılmıştır.

Araştırılan diğer bir çalışmada, jeneratör ve gemi motorlarında yakıt olarak kullanılması esnasında motorda meydana getirdiği olumsuz etkileri gidermek için sediment kırıcı katkı malzemesi kullanarak pirolitik yakıtın toplam kirlilik yüksekliği sorununu ortadan kaldırmak içindir. Fiziksel özellikleri test edilmiş piroliz yakıtına ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı katılmıştır. 22,5 ton piroliz yakıtına 1 L sediment kırıcı katkı katılarak hazırlanan bu numuneye toplam kirlilik testi yapılmıştır.

Analiz sonuçlarına göre toplam kirlilik değeri çok yüksek (383 mg/kg) olan piroliz yakıtına katılan sediment kırıcı katkı sayesinde, toplam kirlilik değerinde çok fazla iyileşme sağlanmıştır (11,0 mg/kg). EN 590 motorin spesifikasyonlarında belirtilen maksimum 24 mg/kg değerinde altında bir değer elde edilmiş ve sediment kırıcı katkının toplam kirlilik sorununu çözümlediği görülmüştür. Bu durum yakıtın iyileştirilmesi için çözülmesi gerekli olan motor yakıt filtrelerinin tıkanması problemini, engelleyerek bu kirlilikler neticesinde meydana gelebilecek yakıt pompası arızaları, enjektör arızaları, piston delinmesi gibi çok büyük arızalarında önüne geçmiştir. Sediment kırıcı katkı malzemesinin katılmasıyla elde edilen yükseltilmiş yakıt sayesinde, yakıt hattında oluşabilecek kirlilikler önlenmiş, kirliliğin filtre elemanlarını tıkanması veya filtre elemanlarından parça kopması engellenerek

sistemlerde tıkanmalara bağılı olarak meydana getirdiğı motor çekilişinde düşme, yakıt sarfiyatının artması, yakıtın hava yapması ve bunun sonucunda meydana gelecek olan yakıt emiş hattındaki vakumun artması ve hortumlarda vakum kaçağı neticesinde oluşabilecek olan problemler engellenmiştir. Motorlarda yakıt olarak kullanılan piroliz yakıtına çok daha temiz yakıt olma özelliğı kazandırmış ve doğıal sonucu olarak bakım masraflarında ve bakım sürelerinde büyük kazançlara yol açmıştır.

Yukarıda yer verilen bütün çalışmalarda piroliz yakıtına farklı oranda, farklı menşeyli setan artırıcı katkıları katılıp, analizler yapılmıştır. Sediment kırıcı katkı katılarak yapılan analizlerin sonuçları da tablolarda gösterilmiştir. Bu aşamada pirolitik yakıtta iki katkının aynı anda katılmasının katkıları arasında ve yakıtta olumsuz bir etkiye neden olup olmadığına bakılmıştır. Fiziksel özellikleri test edilmiş piroliz yakıtına 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesinden ve %v/v 1,0 setan artırıcı katkıdan (2EHN) her iki katkı aynı anda katılıp setan sayısı ve toplam kirlilik testleri yapılmıştır. Testler sonucunda aynı anda piroliz yakıtına katılan iki katkının birbirlerine ve yakıtta olumsuz bir etki yapmadığı görülmüştür.

Araştırılan diğeri bir bulgu motorun kesintisiz normal çalışma oranı olan %v/v 1,0 setan artırıcı katkı (2EHN) + 22,5 tona 1 L olacak şekilde ticari olarak satılan sediment kırıcı katkı maddesinden aynı anda iki katkı piroliz yakıtına katılmış ve her iki katkı karışımından sonra pirolitik yakıtın asit sayısı değeri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre pirolitik yakıtın katılardan önceki asit sayısı değeriyle, katılardan sonraki asit sayısı değeri kıyaslandığında, önemli olabilecek olumlu veya olumsuz bir etki yaratmadığı görülmüştür.

Pirolitik yağın kullanılmasını artıracak diğeri bir çalışma, atık lastiklerin pirolizinden elde edilen gazlar ile pirolitik yağın jeneratörde zenginleştirilerek yakılması üzerine yapılmıştır. Bu çalışmada yukarıda fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiş piroliz yağı, yine aynı tesisten elde edilmiş gaz ürün ile zenginleştirilerek jeneratör motorlarında yakılmıştır. Pirolitik yağa ek olarak pirolitik gazın da motorda kullanılması için tek silindirli bir deney motoru çift yakıt moduna dönüştürülmüş, gaz enjektörü, elektronik kontrol ünitesi modifikasyonu yapılmıştır. Deney motoru önce

standart dizel yakıtla çalıştırılmış, motor gövde sıcaklığının optimum koşula gelmesi sağlanmıştır. Ardından egzoz sıcaklığının sabite yakın olduğu noktada ölçümler alınmıştır. Daha sonrasında motor tek başına pirolitik yağ ile çalıştırılmış ve ölçümler alınmıştır. Son olarak da pirolitik yağ ve pirolitik gaz, enerji içeriğine göre sırasıyla %80'e %20 olacak şekilde verilmiş ve ölçümler alınmıştır. Pirolitik yağın tutuşma gecikmesi, düşük setan sayısı nedeniyle oldukça uzamıştır. Pirolitik yağ, dizel yakıtı göre oldukça düşük tork ve güç üretmiştir. Bu durum doğrudan pirolitik yağın alt ısı değeri ile ilgilidir. Bir sonraki adım olan %80 pirolitik yağ + %20 pirolitik gaz uygulamasında ise yine tutuşma gecikmesi süresi uzamıştır. Fakat silindir içi maksimum basınç normal dizel yakıtla kıyaslandığında bile daha yüksek bir yere ulaşmıştır. Bunun yanında pirolitik yağ, %20 oranında pirolitik gaz ile beslenerek motor çalıştırıldığında güç ve tork değerlerinde kısmen artış gözlemlenmiştir. Fakat elde edilen güç ve tork dizel yakıtla elde edilen güç ve tork değerinin üzerine çıkamamıştır. Buradan hareketle yapılan ön deneyler pirolitik yağ ve pirolitik gazın bir dizel motorda beraber kullanılabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte tek başına pirolitik yağla çalışan bir motorun yanma karakteristiklerinin pirolitik gaz ile iyileştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan bütün çalışmalar sonucunda atık lastiklerden piroliz yöntemiyle elde edilen pirolitik yağın, fiziksel özellikleri incelenmiş ve bu özellikler fosil yakıt spesifikasyonlarında belirlenen özelliklerle kıyaslanmış ve piroliz yakıtının fosil yakıtlarla benzer özellikler taşıdığı görülmüştür. Pirolitik yakıtın bazı özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Pirolitik yakıtın setan sayısı ve toplam kirlilik parametrelerinde değişik oranlarda katkı malzemeleri katılarak yapılan çalışmalar sonucunda, fosil yakıt spesifikasyonlarında tanımlanan değerlere ulaşılmış ve katkı malzeme maliyetleri de dikkate alındığından olması gereken değerler için yeterli minimum katkı oranları belirlenmiştir. İlavenen atık lastik piroliz üretim prosesinden elde edilen pirolitik yakıt ile yine aynı tesisten elde edilen pirolitik gazın da birlikte zenginleştirilerek kullanılabileceği üzerine çalışmalarda yapılmıştır. Bütün bu çalışmalar neticesinde setan artırıcı ve sediment kırıcı katkı ilavesiyle iyileştirilmiş pirolitik yakıt jeneratör motorlarında, gemi motorlarında ve diğer motorlarda motor modifikasyonuna gerek olmadan rahatlıkla kullanılabilecektir. Pirolitik yakıtın

pirolitik gaz ile zenginleştirilerek kullanılmasında pirolitik yakıtın yanma karakteristiklerinde iyileşmeler meydana geldiği anlaşılmış fakat pirolitik gazın kullanımı için motorun çift yakıt moduna dönüştürülmesine dair modifikasyonlar gerekmiştir. Atık lastiklerin meydana getirdiği sorunların çözümü için yarar sağlayacak olan bu tez çalışması, aynı zamanda atık lastiklerin alternatif enerji kaynağı olarak enerji geri kazanımı açısından da önemli olacaktır. Bu bilgiler atık lastik yığınlarının meydana getirdiği çevresel sorunların giderilmesinin haricinde, ekonomik olarak da kazanç yaratacaktır.

Enerji talebi artışının en hızlı gerçekleştiği ülkelerden olan Türkiye’de her yıl yaklaşık olarak 350.000 ton civarında ömrünü tamamlamış lastik olduğu dikkate alındığında, yapılan bu çalışmalar sonucunda, ülkemizde iyileştirilmiş pirolitik yağın fosil yakıtlara alternatif yakıt olarak değerlendirilerek enerji alanında yakıt ve elektrik gibi katmadeğeri yüksek ürün oluşumuna fayda sağlayacağı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] International Energy Agency, IEA Statistics, CO₂ Emissions from Fuel Combustion, 2009 Edition.
- [2] Pamir, A.N., “Dünyada ve Türkiye’de Enerji, Türkiye’nin Enerji Kaynakları ve Politikaları”, Metalurji Dergisi, 3, 6-9, 2003.
- [3] Williams, P.T., Besler, S., Taylor, D.T., Bottrill, R.P., Pyrolysis of automotive tyre waste, J. Energy Inst. 68 (1995) 11–21 .
- [4] Koç, E., Şenel, M. C. 2013. “Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu – Genel Değerlendirme,” Mühendis ve Makina, cilt 54, sayı 639, s. 32-44.
- [5] ETKB, 2012. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2012 Yılı Enerji İstatistikleri, Ankara, Türkiye.
- [6] ETKB, 2009. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2009 Yılı Enerji İstatistikleri, Ankara, Türkiye.
- [7] Biennial Reports, 2009 , *Scrap tire markets in the United States*, Rubber Manufacturers Association, Washington, DC 20005.
- [8] Czajczyńska, D., Krzyżyńska, R., Jouhara, H., Spencer, N., Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review, Energy 134 (2017) 1121–1131, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>.
- [9] Jimoda, L.A., Sulaymon, I.D., Alade, A.O., Adebayo, G.A., Assessment of environmental impact of open burning of scrap tyres on ambient air quality, Int. J. Environ. Sci. Technol. 15 (2018) 1323–1330, <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1498-5>.
- [10] Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., 2008b. Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using Distilled Tyre pyrolysis oil-diesel blends. Fuel Process. Technol. 89, 152e159. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.08.005>.
- [11] İlkılıç C, Aydın H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. Fuel Process Technol 2011;92(5):1129–35.

- [12] Diez, C., Martinez, O., Calvo, L. F., Cara, J., & Morán, A. (2004). Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. *Waste Management*, 24(5), 463-469.
- [13] Laresgoiti, M.F., Caballero, B.M., De Marco, I., Torres, A., Cabrero, M.A., Chomon, M.J., Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 917-
- [14] Berrueco, C., Esperanza, E., Mastral, F., Ceamanos, J., & Garcia-Bacalco, P. (2005). Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1-2), 245-253.
- [15] Martínez, J.D., Campuzano, F., Cardona-Urbe, N., Arenas, C.N., Muñoz-Lopera, D., Waste tire valorization by intermediate pyrolysis using a continuous twin-auger reactor: Operational features, *Waste Management* 113 (2020) 404–41
- [16] Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., et al., Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 3 (2017) 171–197, <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2017.06.003>.
- [17] Odejobi, O. J., Sanda, O., Abegunrin, I. O., Oladunni, A.A., Sonibare, J.A. Production Of Pyrolysis Oil From Used Tyres And The Effects Of Pyrolysis Oil-Gasoline Blends On The Performance Of A Gasoline-Powered Electric Generator, *Scientific African* 10 (2020) e00639
- [18] Campuzano, F., Jameel, A.G.A., Zhang, W., Emwas, A.H., Agudelo, A.F., Martínez, J.D., Sarathy, S.M., On the distillation of waste tire pyrolysis oil: A structural characterization of the derived fractions , *Fuel* 290 (2021) 120041
- [19] Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanciulescu, M., & Liu, D. (2001). Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 813-824.
- [20] Okoye, C.O., Jones, I., Zhu, M., Zhang, Z., Zhang D., Manufacturing of carbon black from spent tyre pyrolysis oil e A literature review , *Journal of Cleaner Production* 279 (2021) 12333
- [21] Karagoz, M., Uysal, C., Agbulut, U., Saridemir, S., Energy, exergy, economic and sustainability assessments of a compression ignition diesel engine fueled with tire pyrolytic oil, *Journal of Cleaner Production* 264 (2020) 12172
- [22] Arya, S., Sharma, A., Rawat, M., Agrawal, A., Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel: A review , *Materials Today: Proceedings* 28 (2020) 2481–248

- [23] Gamboa, A.R., Rocha, A.M.A., Santos L.R., Carvalho, J. A. Jr, Tire pyrolysis oil in Brazil: Potential production and quality of fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 120 (2020) 109614
- [24] Khan, M.Z.H., Hossain, M.I., Halder, P.K., Hasan, M.R. and Al-Mamun, M.R. (2016) 'Fuel properties of pyrolytic tyre oil and its blends with diesel fuel – towards waste management', *Int. J. Environment and Waste Management*, Vol. 18, No. 4, pp.335–348.
- [25] Islam, M.N., Nahian, M.R., Improvement of Waste Tire Pyrolysis Oil and Performance Test with Diesel in CI Engine, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Renewable Energy* Volume 2016, Article ID 5137247, 8 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5137247>
- [26] de Marco Rodriguez, I., Laresgoiti, M. F., Cabrero, M. A., Torres, A., Chomon, M. J., & Caballero, B. (2001). Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel processing technology*, 72(1), 9-22.
- [27] Okoro E.E., Sanni S.E., Emetere M.E., Orodu D.O., Process Scheme for the Production of Liquid Fuel from used tires via Fast Pyrolysis, *Procedia Manufacturing* 35 (2019) 847–853
- [28] Hurdogan, E., Ozalp, C., Kara, O., Ozcanli, M., Experimental investigation on performance and emission characteristics of waste tire pyrolysis oil/diesel blends in a diesel engine, *Hydrogen Energy Publications*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.126>
- [29] Wang ,H., Hu, H., Yang, Y., Liu, H., Tang, H., Xu, S., Li, A., Yao, H. ,Effect of high heating rates on products distribution and sulfur transformation during the pyrolysis of waste tires ,*Waste Management* 118 (2020) 9–1
- [30] Mia, M., Islam, A., Rubel, R.I., Islam, M.R., Fractional Distillation & Characterization of Tire Derived Pyrolysis Oil, *International Journal Of Engineering Technologies-Ijet* Makhan Mia et al., Vol.3, No.1, 2017
- [31] Lin, J. P., Chang, C. Y., & Wu, C. H. (1996). Pyrolytic treatment of rubber waste: Pyrolysis kinetics of styrene butadiene rubber. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 66(1), 7-14.
- [32] Zabaniotou, A. A., & Stavropoulos, G. (2003). Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 70(2), 711-722.
- [33] Hall DO, Rosillo-Calle F, Woods J. Biomass, its importance in balancing CO₂ budgets. In: Grassi G, Collina A, Zibetta H, editors. *Biomass for energy, industry and environment*, 6th E.C. Conference, London: Elsevier Science, 1991. p. 89–96.

- [34] IEA, "Bioenergy, A Sustainable and Reliable Energy Source: A Review of Status and Prospects", IEA Bioenergy ExCo:2099:5, s. 3.
- [35] <https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.5346.pdf> Erişim tarihi: 28.09.2020
- [36] Strehler A, Stuetzle W. Biomass residues. In: Hall DO, editor. Biomass, New York, NY: Wiley, 1987. p. 75–97.
- [37] Demirtaş, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing or fuels and chemicals, Energy Conversion and Management, Turkey, 1357-1378, 2001.)
- [38] Wilen C, Sta hlberg P, Sipila " K, Ahokas J. Pelletization and combustion of straw. In: Klass DL, editor. Energy from biomass and wastes, X. London: Elsevier Applied Science, 1987. p. 469–83.
- [39] Continental, 2008, Tyre Basics Passenger Car Tyres, TDC 06/2008, 0130 1567.
- [40] Washington, D.C., 2006, Tires and passenger vehicle fuel economy, Copyright by the National Academy of Sciences, United States of America, ISBN 0-309-09421-6.;
- [41] Rajan, R., Volpin, P., Zingales, L., 2000, The Eclipse of the U.S. Tire Industry, Mergers and Productivity, In: Kaplan.S.N. (ed.), Chapter 2, AEI Press, USA, ISBN: 0-226- 42431-6.
- [42] Turer, A., 2012, Recycling of Scrap Tires, Material Recycling, Trends and Perspectives, In: Achilias,S., Chapter 8, InTech, ISBN 978-953-51-0327-1.
- [43] Terry, A.G., Hammer,C., 2004, Designing Building Products Made With Tires, Contractor's Report to the Board, Integrated Waste Managment Board, California, USA.
- [44] Lindenmuth, B.E., 2006, An overview of tire technology, The Pneumatic Tire, Walter. J., U.S. Department of Transportation ,DOT HS 810 56, 1; 1-27.
- [45] Pehlken, A., Essadiqi, E., 2005, — Scrap Tire Recycling In Canada I, Canmet Materials Technology Laboratory Report, MTL _005-8(CF).
- [46] Yeşilata, B., Demir, F., Turgut, P., Bulut, H., 2007, Atık taşıt lastiklerinin depolanmasına yönelik çevresel sorunların incelenmesi, Çevre Bilim & Teknoloji, 2 (4),367-381.
- [47] Lastik 24 sitesi <http://www.lastik24.com/Information.aspx>,Erişim Tarihi:09.03.2021.

- [48] Bridgestone sites, <http://www.bridgestone.com.tr/lastikrehberi/detayli-bilgilir/>, Erişim Tarihi: 09.03.2021.
- [49] Mastral, A.M., Murillo, R. Callen, M.S., Garcia, T., Snape, C.E., 2000, Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a swept fixed bed reactor, *Energy Fuel*, 14; 739–44.
- [50] U.S. Rubber Manufacturers Association Sitesi, <http://www.rma.org/>, 2009, Erişim Tarihi: 08.03.2021.
- [51] McMahon, M., 2007, *Wheels and Tyres, Trade of Motor Mechanic*, FAS Learning Innovation Unit, Dublin.
- [52] Gönüllü, M.T., 2004, *Atık Lastikler Yönetimi*, <http://www.yildiz.edu.tr/~gonul/bildiriler/b85.pdf>, Erişim Tarihi: 08.03.2021.
- [53] Vahapoğlu, V., 2007, *Kauçuk Türü Malzemeler I. Doğal Kauçuk*, C.B.U. Journal of Science, 3(1), 57- 70.
- [54] Katz, D.A., 2010, *Preparation of Synthetic Rubber*, <http://www.chymist.com/Synthetic%20Rubber.pdf> Erişim Tarihi: 05.02.2021.
- [55] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı Kimya Teknolojileri, *Doğal Kauçuk ve Özellikleri ve Testleri 524KI0244* Ankara 2011,
- [56] PAGEV, (Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme Ve Eğitim Vakfı) *Dünya Ve Türkiye 2010 Yılı Kauçuk Sektör Raporu*, 2010. [Erişim Tarihi: 10.08.2020].
- [57] MEGEP, 2009, *Lastik Hamuru Ham Maddeleri 2*, Kimya Teknolojisi, Ankara.
- [58] Vahapoğlu, V., 2006, *Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk*, C.B.U. Journal of Science, 9(1), 44- 55.
- [59] Whitby, G.S., Katz, M., 1993, *Synthetic rubber*, *Industrial and Engineering Chemistry* 25 (11), 1204-1211.
- [60] ICBA (International Carbon Black Association), 2004, *Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information*.
- [61] Ciobanu, M., Lepadatu, A.-M., Asaftei, S., 2016. Chemical and electrochemical studies of carbon black surface by treatment with ozone and nitrogen oxide. *Mater. Today Proc.* 3, S252eS257. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2016.02.042>.
- [62] MEGEP, 2008, *Lastik Hamuru Hammaddeleri 3*, Kimya Teknolojisi, Ankara.

- [63] Brentin, R., Sarnacke, P., 2011, Rubber Compounds, A market opportunity study, United Soybean Board, September.
- [64] Sebok, E.B., Taylor, R.L., 2001. Carbon blacks. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* 902e906. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00173-X>.
- [65] Donnet, J.B., 1993. Carbon Black: Science and Technology, second ed. Marcel Dekker, Inc.
- [66] Wang, G., Yan, K., 2011. Carbon black for energy storage and conversion. In: Sanders, I.J., Peeten, T.L. (Eds.), Carbon Black: Production, Properties and Uses. Nova Press.
- [67] Sahu, A.K., Sudhakar, K., 2019. Effect of UV exposure on bimodal HDPE floats for floating solar application. *J. Mater. Res. Technol.* 8, 147e156. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.10.002>.
- [68] Nanicuacua, D.M., Segatelli, M.G., Corazza, M.Z., Teixeira Tarley, C.R., 2016. Assessment of organosilane-functionalized nano-carbon black for interference-free on-line Pb(ii) ion enrichment in water, herbal medicines and environmental samples. *Anal. Methods* 8, 2820e2830. <https://doi.org/10.1039/C6AY00117C>.
- [69] ICBA, 2016. Carbon Black User's Guide - Safety, Health and Environmental Infor[http://refhub.elsevier.com/S0959-6526\(20\)33381-3/sref32mation](http://refhub.elsevier.com/S0959-6526(20)33381-3/sref32mation). New Orleans, Louisiana
- [70] Deliktaş,İ.,''İç Anadolu Goodyear Eğitim Dökümanı''Ankara, 4-8,(2009) Erişim Tarihi:02.01.2021.
- [71] LASDER <http://www.lasder.org.tr/avrupada-otl/> Erişim Tarihi: 28.09.2020 <http://www.lasder.org.tr/turkiyede-otl/>, Erişim tarihi: 28.09.2020
- [72] ETRMA, 2011, End-of-Life tyres management report 2011, A valuable resource with growing potential - 2011 edition, Brussels.
- [73] Shulman, V.L.,2004, Tyre recycling , Smithers Rapra Technology, UK, ISBN: 9781859574898
- [74] ETRMA, 2011, End-of-Life tyres management report 2011 , A valuable resource with growing potential - 2011 edition, Brussels.
- [75] Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği,Çevre ve Orman Bakanlığından, 25.10.2006 Tarih ve 26357 Sayılı Resmi Gazete. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2006/11/20061125-2.htm>

- [76] Aylon, E., Fernandez-Colino, A., Murillo, R., Navarro, M.V., Garcia,T., Mastral. A.M., 2010, Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor, *Waste Management*, 30; 1220–4.
- [77] Rosendorfova, M., Vybochova, I., Beukering, P., 1998 , *Waste Management and Recycling of Tyres in Europe*, Institute for Environmental Studies IVM/VU, Amsterdam, ISBN:90-5383-643-8.
- [78] Koçak, Y., Alpaslan, L., 2011 , *Atık Lastiklerin Çimento ve Beton Sektöründe Kullanım Potansiyelleri*, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11),Elazığ, Turkey.
- [79] Lastik: Lastik atıkları için bir çözüm ortağımız var: LASDER <http://www.lasder.org.tr/>, Erişim tarihi: 24.01.2021
- [80] Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J., Janik, H., Balas, A., 2012, Progress in used tyres management in the European Union, *Waste Management*, 32 (10),1742-51.
- [81] Sugözü, Ğ., Mutlu, Ğ., 2009, Atık Taçıt Lastikleri ve Değerlendirme Yöntemleri, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 1(1), 35-46.
- [82] Karabörek, F., Akdemir, A., 2013, Atık Taçıt Lastiklerinin Devulkanizasyonla Geri Kazanımı, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29 (1), 29-40.
- [83] Akyarlı, A., 2011, Ömürün tamamlamış lastiklerin kireç ve çimento sanayinde kullanımı ve CO₂ azaltımı, <http://www.tehlikeliatik.com/public/dosyalar/Sunumlar/OTL/atik-2011akyarli.pdf> , Erişim Tarihi:10.02.2020.
- [84] Sienkiewicz, M., Janik, H., Borzedowska-Labuda, K., Kucinska-Lipka, J., 2017. Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: a review. *J. Clean. Prod.* 147, 560–571.
- [85] Gigli, S.,Landi, D.,Germani, M., 2019. Cost-benefit analysis of a circular economy project: a study on a recycling system for end-of-life tyres. *J. Clean. Prod.* 229, 680–694.
- [86] Boyles, O., 1984. *Bio-Energy*, EllisHorwood Limited, England.
- [87] McKendry, P. (2002b), “Energy production from biomass (part 2):Conversion Technologies,” *Bioresource Technology*,83, 47–54.
- [88] Üçgül, I., Akgül, G., 2010, Biyokütle Teknolojisi, *Yekarum dergi*, 1(1), 3-11.
- [89] Prakash, N., Karunanithi, T., 2008, Kinetic Modeling in Biomass Pyrolysis – A Review, *Journal of Applied Sciences Research*, 4(12),1627-1636.;

- [90] Antonionu, N., Zabaniotou, A., 2013 , Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20; 539–558.
- [91] Bridgwater, A. V., 2003, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal* 91 (2-3), 87-102.
- [92] Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., 2008b. Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using Distilled Tyre pyrolysis oil-diesel blends. *Fuel Process. Technol.* 89, 152e159. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.08.005>.
- [93] Demirbaş, A., 2004. Effect of initial moisture content on the yields of oil products from pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 803-815.
- [94] Basu, P., (2010), *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Elsevier, ISBN: 978-0-12- 374988-8.
- [95] Tiilikkala, K., Fagernas, L., Tiilikkala, J., 2010, History and Use of Wood Pyrolysis Liquids as Biocide and Plant Protection Product, *The Open Agriculture Journal*, 4; 111-118.
- [96] Motasemi, F., Afzal, T.M., 2013, A review on the microwave-assisted pyrolysis technique”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 28 (2013) 317–330.
- [97] Goyal, H.B., Diptendu, S., Saxena, R.C., 2008, Bio-fuels from thermo chemical conversion of renewable resources: A review , *Renewable and Sustainable*, 12; 504-517
- [98] Sadaka, S., (b), 2. Pyrolysis, <http://bioweb.sungrant.org/NR/rdonlyres/57BCB4D0-1F59-4BC3-A4DD4B72E9A3DA30/0/Pyrolysis.pdf> Erişim Tarihi: 05.02.2021.
- [99] Demirbas, A., 2009, Biorefineries: current activities and future developments, *Energy Conversion and Management*, 50 (11), 2782-2801.
- [100] Mckendry, P., 2002 , Energy production from biomass (part 2): conversion technologies , *Bioresource Technology*, 83, 47–54.
- [101] Durna E., Koz G. ve Genç N., “Türkiye’de ömrünü tamamlamış lastiklerin yönetiminde en uygun bertaraf seçeneğinin PROMETHEE ve bulanık PROMETHEE yöntemi ile belirlenmesi”, *Politeknik Dergisi*, 23(4): 915-927, (2020).
- [102] Yaman, S., 2004, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstock, *Energy Conversion and Management*, 45 (5), 651-671.

- [103] Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. (2006), "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review," *Energy and Fuels*, 20, 848-889.
- [104] Bridgwater, A.V. ve Grassi, G. (1991), *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, England.
- [105] Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M., Sabio, E. ve Rubiales, J. (2005), "Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3003-3012.
- [106] Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang X. ve Yang, H. (2007), "Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor," *Energy and Fuels*, 21, 2398-2407.
- [107] Altin, M., Atilla, K. O. C. A., Solmaz, H., & Yilmaz, E. (2013). Türkiye’de Otomobillerden Kaynaklanan Lastik Atık Miktarının İncelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 16(2), 51-56.
- [108] Fernandez, A.M., Barriocanal, C., Alvarez, R. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *J. Hazard Mater.* 204 (2012) 236e243.
- [109] Ahoor, A.H., Zandi-Atashbar, N., 2014. Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model. *Energy Convers. Manag.* 87, 653–669.
- [110] Martinez, J.D., Rodriguez-Fernandez, J., Sanchez-Valdepenas, J., Murillo, R., Garcia, T., 2014. Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend. *Fuel* 115, 490–499.
- [111] Wang, J., Zhong, Z.P., Ding, K., Zhang, B., Deng, A.D., Min, M., Chen, P., Ruan, R., 2017. Copyrolysis of bamboo residual with waste tire over dual catalytic stage of CaO and comodified HZSM-5. *Energy* 133, 90–98.
- [112] Betiha MA, Rabie AM, Ahmed HS, Abdelrahman AA, El-Shahat MF. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: an update review. *Egypt J Pet* 2017;27(4):715–30.
- [113] Karagöz, M., Ağbulut, Ümit, Sarıdemir, Suat., 2020. Waste to energy: Production of waste tire pyrolysis oil and comprehensive analysis of its usability in diesel engines *Fuel* 275 (2020) 11784 4

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İlayda ANDAÇ

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Ege Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü	2017
Lise	Mimar Sinan Anadolu Lisesi	2012

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Toyota Motor Türkiye	Kimyager

YABANCI DİL

İngilizce