

LASTİKTEN TÜRETİLMİŞ YAKIT PİROLİZİ

Vildan AKYILDIZ

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2011

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı (Proje No: 080237) ve TÜBİTAK (Proje No: 108Y267) tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Vildan Akyıldız'ın “**Lastikten Türetilmiş Yakıt Pirolizi**” başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. MÜFİDE BANAR	
Üye :	Prof. Dr. BÜLENT TOPKAYA	
Üye :	Prof. Dr. Ö. METE KOÇKAR	
Üye :	Prof. Dr. TUNCAY DÖĞEROĞLU	
Üye :	Öğr.Gör. Dr. AYSUN ÖZKAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

LASTİKTEN TÜRETİLMİŞ YAKIT PİROLİZİ

Vildan AKYILDIZ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Müfide BANAR
2011, 116 sayfa**

Son yıllarda çevre sorunları ile ilgili olarak ulusal ve uluslararası alanda yaşanan gelişmelerde, atık yönetimi konusunda vurgulanan en önemli husus, atıkların doğaya terk edilmeden önce mutlaka değerlendirilmeleri gerektiğidir. Ülkemizde bir yılda üretilen 24 milyon adet lastiğin yaklaşık 8,5 milyonu (200.000 ton) atık haline gelmekte ve ekonomik olarak kullanımı son derece sınırlı kalmaktadır. Bu atıkların yönetimiyle ilgili olarak, 25.11.2006 tarihli, 26357 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan ve 01.01.2007 tarihinde yürürlüğe giren “*Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği*”nde, geri kazanım yöntemleri içerisinde, bu tezin konusunu oluşturan piroliz yöntemi de yer almaktadır.

Tezde, diğer tüm atık türlerinde olduğu gibi, atık lastiklerin de hem çevresel hem de ekonomik açıdan değerlendirilmeleri gerektiğinden yola çıkılmış ve bu malzemenin piroliziyle, elde edilen katı ürünün ticari açıdan değerlendirilebilirliği üzerine yoğunlaşmıştır. Farklı türdeki atık lastiklerden, homojen yapıda bir alternatif yakıtın (TDF-Tyre Derived Fuel) üretilmesi, lastiklerin proses edilmesi sırasındaki olumsuzlukları ortadan kaldırmak ve proses koşullarını optimize edebilmek açısından tercih edilmiştir. Tez, “*Uygun TDF Bileşiminin ve Piroliz Koşullarının Belirlenmesi*”, “*Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu*” ve “*Katı Ürünün Karbon Siyahı Olarak Değerlendirilmesi*” olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, farklı tipteki atık lastikler çeşitli boyut aralıklarında karıştırılarak TDF haline getirilmiş ve 350-600 °C arasında, 1-5-10-35 °C/dak ısıtma hızlarında piroliz edilmiştir. İkinci aşamada, piroliz sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise, piroliz sonucu çıkan katı ürünün karbon siyahı olarak kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmış ve katı ürün özellikleri ticari karbon siyahı türleri ile karşılaştırılmış, yapılan iyileştirme çalışmaları sonucunda, piroliz sonucu elde edilen katı ürünün ticari karbon siyahı kalitesine ulaşması sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık Lastik, Karbon siyahı, Piroliz, TDF

ABSTRACT

PhD Dissertation

PYROLYSIS OF TYRE DERIVED FUELS

Vildan AKYILDIZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Müfide BANAR
2011, 116 pages**

In recent years, waste utilization before disposing to the nature is the most important point about waste management emphasized by national and international developments. In Turkey, yearly 24 million tyres are produced and 200.000 ton tyres become waste but evaluation of these waste tyres is very limited. In connection with the management of these wastes, the pyrolysis method that form the subject of this thesis takes place in the section of applicable recovery methods for waste tyres of “Regulation for Control of the Tyres Which Have Completed Their Life-Cycles (TCL)” that published on the Official Gazette (25.11.2006, No:26357).

In this thesis, it was focused on the utilization of solid product obtained from waste tyre pyrolysis. For this aim, TDF was preferred to eliminate negative effects resulted from processing of tyres and to optimize the process conditions. In this content, this thesis was considered in three sections. In the first section, different types of waste tyres were formed into TDF by mixing at several sizes and pyrolysed with the heating rates of 1-5-10-35 °C/min at six different temperatures between 350-500 °C. In the second section, physical and chemical analysis of solid, liquid and gas products were carried out. In the third section, it was focused on solid product utilization as a carbon black. Then, regeneration improvement experiments were done to improve the solid product quality and at the end of the improvement studies, it was seen that solid product was reached commercial carbon black quality.

Keywords: Waste Tyre, Carbon Black, Pyrolysis, TDF

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı;

Çalışmanın her aşamasında bilgisini, desteğini ve anlayışını esirgemeyerek çalışmanın ortaya çıkmasını sağlayan, akademik kişiliğini ve iş disiplini kendime her zaman örnek alacağım değerli danışman hocam Doç. Dr. Müfide BANAR'a;

Tezimin deneysel kısımlarında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm, değerli hocam Doç. Dr. Özlem ONAY'a ve çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Aysun ÖZKAN ve Araş. Gör. Zerrin ÇOKAYGİL'e;

Tezimin yürütülmesi sırasında Çevre Mühendisliği Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanı Prof. Dr. Erdem Ahmet ALBEK'e;

Tez izleme komitemde bulunarak bu tez çalışmasına destek veren değerli hocam Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU'na;

Tezimin analiz kısımlarında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a, Prof. Dr. Nuran AY'a, Prof. Dr. Rıdvan SAY'a, Doç. Dr. Lütfi GENÇ'e, Prof. Dr. Servet TURAN'a, Doç. Dr. Yücel ŞAHİN'e, Yrd. Doç. Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ'e;

Bu uzun süreçte gösterdikleri ilgi ve anlayışından dolayı ailem ve arkadaşlarıma, beni her zaman ve her konuda candan destekleyen sevgili eşime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Vildan AKYILDIZ

Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii

1. GİRİŞ	1
2. ATIK LASTİKLER VE YÖNETİMİ	4
2.1. Atık Lastiklerden Kaynaklanan Çevresel Problemler	5
2.2. Atık Lastikler ve Geri Kazanımı	6
2.3. Lastikten Türetilmiş Yakıtların (TDF) Üretimi ve Değerlendirilmesi.....	10
2.3.1. TDF'nin çimento fırınlarında kullanılması	12
2.3.2. TDF'nin diğer endüstriyel alanlarda kullanılması	13
2.4. Ulusal Mevzuat	14
2.5. Uluslararası Mevzuat	15
3. ATIK LASTİKLERİN PİROLİZİ VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU	17
3.1. Atık Lastiklerin Pirolyzi.....	17
3.2. Pirolyzi Etkileyen Parametreler	18
3.2.1. Sıcaklık.....	18
3.2.2. Isıtma hızı.....	19
3.2.3. Reaksiyon süresi	19
3.2.4. Basınç.....	20
3.2.5. Parçacık boyutu.....	20
3.2.6. Katalizör.....	20

4. KARBON SİYAHİ ÜRETİMİ VE KULLANIM ALANLARI	21
4.1. Karbon Siyahı	21
4.2. Karbon Siyahı Üretim Prosesleri	23
4.2.1. Kanal siyahı yöntemi/gaz siyahı yöntemi	24
4.2.2. Lamba yöntemi.....	26
4.2.3. Isıl yöntem.....	26
4.2.4. Asetilen yöntemi	26
4.2.5. Fırın yöntemi.....	27
4.3. Karbon Siyahının Fiziksel Yapı Özellikleri	27
4.3.1. Mikro yapı.....	29
4.3.2. Morfolojik yapı	31
4.4. Karbon Siyahının Kimyasal Özellikleri	34
4.5. Karbon Siyahının Kullanım Alanları	34
4.6. Karbon Siyahının İnsan Sağlığına Etkileri.....	36
5. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	39
6. MATERYAL VE YÖNTEM	48
6.1. Uygun TDF Bileşiminin ve Piroliz Koşullarının Belirlenmesi.....	50
6.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayinleri.....	50
6.1.2. Elementel analiz	52
6.1.3. Isıl değer analizleri.....	53
6.1.4. TGA analizi.....	53
6.1.5. Piroliz çalışmaları.....	54
6.2. Katı, Sıvı ve Gaz Ürünlerin Karakterizasyonu	55
6.2.1. pH analizi	56
6.2.2. Yoğunluk analizi	56
6.2.3. SEM analizi.....	56
6.2.4. BET analizi.....	57
6.2.5. XRD analizi.....	57
6.2.6. AFM analizi	58
6.2.7. OAN/DBP analizi	59

6.2.8. Dioksin/furan analizi.....	59
6.2.9. Renk analizi.....	60
6.2.10. Gaz Kromatografisi Analizi	60
6.2.11. FT-IR analizi	63
6.2.12. ¹ H-NMR analizi	64
6.3. Katı Ürünün Karbon Siyahı Olarak Değerlendirilmesi.....	64
6.3.1. Tane boyutunun küçültülmesi	65
6.3.2. Asit ile kül ve kükürt giderimi	65
6.3.3. Sonofotokatalitik oksidasyon ile kükürt giderimi	68
7. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	69
7.1. TDF Örneklerinin Genel Özellikleri ve Piroliz Verimleri	69
7.2. Katı Ürünün Genel Özellikleri	76
7.3. Katı Üründe Kül ve Kükürt Giderme Sonuçları	78
7.4. Katı, Sıvı ve Gaz Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları	80
7.4.1. SEM analizi sonuçları	81
7.4.2. BET analizi sonuçları.....	84
7.4.3. XRD analizi sonuçları	85
7.4.4. AFM analizi sonuçları.....	86
7.4.5. OAN/DBP analizi sonuçları.....	90
7.4.6. Dioksin/furan analiz sonuçları	91
7.4.7. GC/MS ve GC/TCD analizi sonuçları.....	96
7.4.8. FT-IR analizi sonuçları	98
7.4.9. ¹ H-NMR analizi sonuçları.....	99
7.4.10. Diğer analiz sonuçları	100
7.5. Maliyet Analizi	105
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Lastiğin yapısı.....	3
2.2. Atık lastiklerin geri dönüşümü ile ilgili bazı uygulamalar.....	6
4.1. Karbon siyahı.....	20
4.2. Karbon siyahı üretim akım şeması.....	24
4.3. Grafitin şematik hücre yapısı.....	29
4.4. Karbon siyahı yapısı.....	30
4.5. Karbon siyahının geçirimli elektron mikroskobu ile görüntüsü.....	31
6.1. Tezin aşamaları.....	47
6.2. TDF örneği.....	49
6.3. Elementel Analiz Cihazı.....	51
6.4. Kalorimetre Cihazı.....	52
6.5. Termogravimetrik Analiz Cihazı.....	53
6.6. Piroliz Reaktörü.....	53
6.7. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	55
6.8. BET cihazı.....	56
6.9. XRD cihazı.....	57
6.10. Atomik kuvvet mikroskobu.....	57
6.11. Gaz üründe dioksin/furan örnekleme.....	58
6.12. Sütun kromatografisi ile sıvı piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması.....	60
6.13. GC/MS cihazı.....	61
6.14. GC/TCD cihazı.....	62
6.15. FT-IR cihazı.....	63
6.16. NMR cihazı.....	63
6.17. Kül ve kükürt giderim prosesi.....	65
6.18. Mikrodalga yakma ünitesi.....	65
6.19. Sonofotokatalitik oksidasyon reaktörü.....	67
7.1. TDF1 için ürün verimleri.....	69
7.2. TDF2 için ürün verimleri.....	69
7.3. TDF3 için ürün verimleri.....	70
7.4. TDF4 için ürün verimleri.....	70

7.5. TDF5 için ürün verimleri.....	70
7.6. TDF1'in TG-DTG grafiği.....	72
7.7. 1°C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri.....	73
7.8. 5°C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri.....	73
7.9. 10°C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri.....	73
7.10. 35°C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri.....	74
7.11. Katı üründe asit ekstraksiyonu ile kül ve kükürt giderim verimleri.....	78
7.12. Farklı asit konsantrasyonlarının kül ve kükürt giderimine etkisi.....	78
7.13. TDF'nin SEM görüntüsü.....	80
7.14. Katı ürünün SEM görüntüsü.....	80
7.15. Ara ürünün SEM görüntüsü.....	81
7.16. Son ürünün SEM görüntüsü.....	82
7.17. HAF N330'un SEM görüntüsü.....	82
7.18. FEF N550'nin SEM görüntüsü.....	82
7.19. Printex U'nun SEM görüntüsü.....	83
7.20. TDF ve katı ürünün XRD paternleri.....	84
7.21. Katı ürün, ara ürün ve son ürünün XRD paternleri.....	85
7.22. Ticari karbon siyahlarının XRD paternleri.....	85
7.23. Katı ürünün AFM görüntüsü.....	86
7.24. Ara ürünün AFM görüntüsü.....	86
7.25. Son ürünün AFM görüntüsü	87
7.26. HAF N330'un AFM görüntüsü.....	88
7.27. FEF N550'nin AFM görüntüsü.....	88
7.28. Printex U'nun AFM görüntüsü.....	89
7.29. Sıvı ürünün GC kromatogramı.....	95
7.30. Gaz ürünün GC/TCD kromatogramı.....	97
7.31. Sıvı ürünün FT-IR spektrumu.....	98
7.32. Sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	99
7.33. Adsorpsiyon ile açılan mavisı giderim verimi.....	102
7.34. Fiziksel aktivasyon ile elde edilen katı üründe adsorpsiyon izotermi...103	
7.35. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen katı üründe adsorpsiyon izotermi.....	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Lastiğin bileşimi.....	2
2.2. Avrupa Birliği'nde lastiklerin geri kazanım uygulamaları.....	5
2.3. Farklı yakıt türlerinin özellikleri.....	9
2.4. TDF'nin kül içeriği.....	10
2.5. ÖTLKY hükümlerini yerine getirememe sebebine göre belediye sayısı.....	14
4.1. Dünya'da karbon siyahı üretiminin dağılımı.....	22
4.2. Ana karbon siyahı üreticileri.....	22
4.3. Üretilen karbon siyahının kullanım alanları.....	13
4.4. Bazı karbon siyahı türlerinin fiziksel özellikleri.....	28
4.5. Bazı karbon siyahı türlerinin partikül boyutları.....	32
4.6. Karbon siyahılarına ait bazı fiziksel parametre değerleri.....	33
4.7. Karbon siyahının kimyasal bileşimi.....	34
4.8. Karbon siyahının kullanım alanları.....	35
4.9. Karbon siyahındaki PAH bileşikleri.....	37
6.1 Tez kapsamında yapılan analizler.....	48
7.1. TDF örneklerinin kısa analiz, ısı değeri ve elementel analiz sonuçları.....	68
7.2. Katı ürün ve bazı ticari karbon siyahı türlerine ait kısa analiz, pH, yoğunluk, ısı değeri ve elementel analiz sonuçları.....	76
7.3. HF'in kül giderimine etkisi.....	79
7.4 Katı ürünün ve ticari karbon siyahı türlerinin yüzey alanı sonuçları.....	83
7.5. OAN analiz sonuçları.....	90
7.6. Katı üründe dioksin/furan derişimleri.....	92
7.7. Sıvı üründe dioksin/furan derişimleri.....	93
7.8. Gaz üründe dioksin/furan derişimleri.....	94
7.9. Sıvı ürün içerisinde tanımlanan alkan ve PAH bileşikleri.....	96
7.10. Gaz ürün bileşimi.....	97
7.11. Katı üründe ve ticari karbon siyahı türlerinde yapılan renk analiz sonuçları.....	100
7.12. Ticari karbon siyahılarına ait fiyat bilgisi.....	106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler:

μm	: Mikrometre
cS	: Sentistok (Centistokes)
kPa	: Kilopaskal
ppm	: Milyonda bir kısım (parts per million)
rpm	: Dakikada devir sayısı (revolution per minute)

Kısaltmalar:

AB	: Avrupa Birliği
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
ASTM	: Amerika Malzeme Test Derneği (American Society for Testing and Materials)
AÜ	: Ara Ürün
AÜBAP	: Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BR	: Bütil Kauçuk
BTX	: Benzen-Toluen-Ksilen
CAA	: Temiz Hava Kanunu (Clean Air Act)
DBP	: Dibütilfitalat Absorpsiyonu (Dibutyl Phthalate Absorption)
DCM	: Diklorometan
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
EPA	: Amerika Çevre Koruma Ajansı (USA Environmental Protection Agency)
EPC	: Kolay Proses Edilir Kanal Siyahı (Easy Process Chanel)
FEF	: Hızlı Ekstruzyon Fırın Siyahı (Fast Extrusion Furnace)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
FT	: İnce Termal Siyahı (Fine Thermal)
GC	: Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
GC/MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (Gas Chromatography - Mass Spectrometry)

GC/TCD	: Gaz Kromatografisi-Isıl İletkenlik Dedektörü (Gas Chromatography - Thermal Conductivity Detector)
GPF	: Genel Amaçlı Fırın Siyahı (General Purpose Furnace)
GÜV	: Gaz Ürün Verimi
HAF	: Yüksek Aşınma Fırın Siyahı (High abrasion furnace)
HMF	: Yüksek Modüllü Fırın Siyahı (High Modülüs Furnace)
ISAF	: Yüksek Mukavemetli Fırın Siyahı (Intermediate Super Abrasion Furnace)
I-TEF	: Uluslararası Toksik Eşdeğerlik Faktörü
I-TEQ	: Uluslararası toksik eşdeğer miktarı
KÜV	: Katı Ürün Verimi
MT	: Orta Dereceli Termal Siyahı (Middle Thermal)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NR	: Doğal Kauçuk (Natural Rubber)
OAN	: Yağ Absorpsiyonu (Oil Absorption Number)
ÖTL	: Ömrünü Tamamlamış Lastik
PAH	: Polinükleer Aromatik Hidrokarbon
PCB	: Poliklorlu Bifenil
SAF	: Üstün Aşınmalı Fırın Siyahı (Super Abrasion Furnace)
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuğu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SRF	: Yarı Güçlendirici Fırın Siyahı (Semi-Reinforcing Furnace)
SÜ	: Son Ürün
SÜV	: Sıvı Ürün Verimi
TDF	: Lastikten Türetilmiş Yakıt (Tyre Derived Fuel)
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UNEP	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı (United Nations Environment Programme)
XRD	: X Işınları Difraktometresi (X-Ray Diffraction)

1. GİRİŞ

Son yıllarda çevre sorunları ile ilgili olarak ulusal ve uluslararası alanda yaşanan gelişmelerde, atık yönetimi konusunda vurgulanan en önemli husus, atıkların doğaya terk edilmeden önce mutlaka değerlendirilmeleri gerektiğidir. Ülkemizde bir yılda üretilen 24 milyon adet lastiğin yaklaşık 8,5 milyonu (200.000 ton) atık haline gelmekte ve ekonomik olarak kullanımı son derece sınırlı kalmaktadır. Bu atıkların yönetimiyle ilgili olarak, 25.11.2006 tarihli, 26357 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan ve 01.01.2007 tarihinde yürürlüğe giren “*Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği*”nde ömrünü tamamlamış lastiklerin çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesinin önlenmesi, geri kazanım veya bertarafı için toplama ve taşıma sisteminin kurulması, yönetim planının oluşturulması ve ömrünü tamamlamış lastiklerin yönetiminde gerekli düzenlemelerin ve standartların sağlanması amaçlanmıştır. Ancak, ülkemizde halen uygulanmakta olan çimento fabrikalarında lastik yakma ve vahşi depolama sahalarında lastik depolama yöntemleri, çevresel açıdan sıkıntılar içerdiği gibi uygulamada da ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunların başında lastiklerin olduğu gibi yakılmaları nedeniyle yakma tesislerinin akım rejimlerinin bozulması, lastiğin bileşimindeki tellerin yakma esnasında ve baca gazı emisyonlarında sorun yaratması gibi faktörler gelmektedir. Dolayısıyla atık lastiklerin öncelikle geri kazanılmaları esastır. Yönetmelikte bahsi geçen geri kazanım yöntemleri içerisinde, bu tezin konusunu oluşturan piroliz yöntemi de yer almaktadır. Nitekim tezde, diğer tüm atık türlerinde olduğu gibi, atık lastiklerin de hem çevresel hem de ekonomik açıdan değerlendirilmeleri gerektiğinden yola çıkılmış ve bu malzemenin piroliziyle, elde edilen katı ürünün ticari açıdan değerlendirilebilirliği üzerine yoğunlaşmıştır. Atık lastiklerin pirolizi ile hidrokarbon gazları, pirolitik yağ ve katı ürün elde edilebilmekte ve katı ürün karbon siyahı olarak değerlendirilmektedir. Çalışmada, farklı türdeki atık lastiklerden, homojen yapıda bir alternatif yakıtın (TDF-Tyre Derived Fuel) üretilmesi, lastiklerin proses edilmesi sırasındaki olumsuzlukları ortadan kaldırmak ve proses koşullarını optimize edebilmek açısından tercih edilmiştir.

Tezde, farklı atık lastiklerden elde edilen TDF'nin pirolizi sonucu oluşan katı ürünün ticari olarak değerlendirilebilirliği üzerinde durulmuştur. Tüm atık türlerinin proses edilmesinde karşılaşılan en büyük zorluklardan birisi, atığın heterojen yapısıdır. Burada da farklı yapı ve özellikteki atık lastiklerin pirolizi, elde edilecek katı ürün kalitesindeki sürdürülebilirliği engelleyeceğinden, atık lastiklerin homojen bir malzeme haline getirilmesi, proses parametrelerinin (sıcaklık, süre, ısıtma hızı vb.) kontrolünü kolaylaştırmış ve hedeflenen karbon siyahının kalitesini arttırmıştır. Bunun yanında, gerek Çevre Mühendisliği disiplini, gerekse bütünsellik açısından sıvı ve gaz ürünlerin karakterizasyonu da yapılarak, maksimum verim / kalitede karbon siyahı elde etmenin yanı sıra, minimum çevresel etkiye neden olacak tüm koşullar da optimize edilmeye çalışılmıştır. Bugüne değin yapılan piroliz çalışmalarında sadece hedef ürüne odaklanıldığı görülmüştür. Bu tezde, Çevre Mühendisliği açısından, katı ürün verim ve kalitesinin yükseltilmesi sağlanırken, sıvı ve gaz ürünlerin de karakterizasyonu yapılmıştır. Sıvı ürünün yakıt değeri yanında, çıkan gaz emisyonlarının bileşimi de çevresel açıdan çok önemlidir. Dolayısıyla tezde, en uygun TDF bileşiminden, en uygun piroliz koşullarına ve üretilen karbon siyahının kalitesinde yapılacak iyileştirmelere kadar, konu tüm yönleriyle ele alınmıştır.

Çalışma, “*Uygun TDF Bileşiminin ve Piroliz Koşullarının Belirlenmesi*”, “*Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu*” ve “*Katı Ürünün Karbon Siyahı Olarak Değerlendirilmesi*” olmak üzere üç aşamada ele alınmıştır.

Birinci aşamada, farklı tipteki atık lastikler çeşitli boyut aralıklarında karıştırılarak TDF haline getirilmiştir. TDF örneklerinde elementel analiz (C,H,O,N, S), TGA analizi, ısıl değer analizi, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayinleri yapılmıştır. Piroliz işlemi 240 cm³ hacminde sabit yataklı Heinze tipi reaktörde, atmosfer basıncında, 350-600°C arasında, 1-5-10-35 °C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşamada, piroliz sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Katı üründe pH, yoğunluk, nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, elementel analiz, OAN analizi, BET yöntemi ile yüzey alanı tayini, tane boyutu analizi, XRD, SEM, AFM ve dioksin/furan analizleri

yapılmıştır. Sıvı üründe elementel analiz, GC-MS, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri ve dioksin/furan analizleri yapılmıştır. Gaz üründe ise dioksin/furan analizi ve GC-TCD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü aşamada, piroliz sonucu çıkan katı ürünün karbon siyahı olarak kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmış ve katı ürün özellikleri ticari karbon siyahı türleri ile karşılaştırılmış, katı ürünün ticari karbon siyahı kalitesine ulaşması için, kül ve kükürt giderimi çalışmaları yapılmıştır. Yapılan iyileştirme çalışmaları sonucunda, piroliz sonucu elde edilen katı ürünün ticari karbon siyahı kalitesine ulaşması sağlanmıştır.

Bu tezde, ülkemizde gerektiği şekilde değerlendirilemeyen atık lastiklerin piroliz yoluyla faydalı ürüne dönüştürülmesi, atık lastiklerin homojen bir yapıda (TDF) piroliz edilerek işletme kolaylığının sağlanması, salt ürünün özelliklerine odaklı piroliz çalışmaları yerine tüm piroliz ürünlerinin karakterizasyonu ve nihai olarak da elde edilen ürün özelliklerinin daha kaliteli bir yapıya kavuşturulması amacıyla yapılan iyileştirme çalışmaları sonrasında ticari olarak kullanılabilecek kalitede bir ürün eldesi sağlanmıştır. Böylece, gerek ulusal gerekse uluslar arası literatüre ciddi anlamda bütünsel bir katkıda bulunulduğu gibi, reel sektör açısından da uygulamaya dönük son derece önemli bulgular elde edilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar ile, Türkiye'nin AB'ye uyum kapsamında yürürlüğe koyduğu yönetmeliklerin uygulamaya geçirilebilmesi, sorunların ortaya konması ve çözülebilirliği ile ilgili durumun değerlendirilmesi ve atık lastiklerin vahşi depolama sahalarında çevreye zarar vermeleri yerine ekonomiye geri kazandırılmaları sağlanabilecektir.

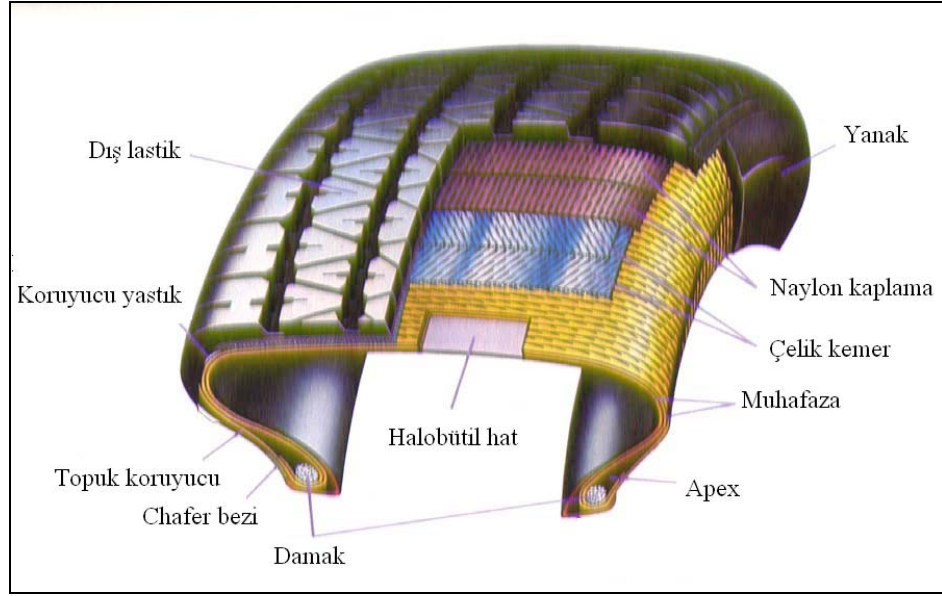
2. ATIK LASTİKLER VE YÖNETİMİ

Modern bir yolcu taşıtı lastiği 100'den fazla heterojen parçadan oluşmaktadır. Lastik, kauçuk kord bezi ve çelik teller ile çeşitli kimyasal maddenin bileşiminden oluşan ve aracın yer ile temasını sağlayan en önemli parçasıdır. Lastik içerisine basılan hava vasıtası ile takılı olduğu aracın ve üzerindeki yükün taşınmasını sağlar (Ünlü, 2006). Lastiğin ana kısmı vulkanize kauçuktan, lastik dolgusundan, lastikleştirilmiş dokudan, çelik tellerden ve karbon siyahı veya silika jel, kükürt, çinko oksit, proses yağı, destekleyici bilye ve daha bir çok katkı maddesinden oluşmaktadır (Unapumnuk, 2006). Lastiğin kimyasal olarak bileşimi C ve H'den oluşan hidrokarbonlardır. Bunlar genelde yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Polimerlerin yapısı 1000-20000 birim tek ve çift bağlı C-H monomerlerinden ibarettir. En çok kullanılan kauçuk türleri doğal kauçuk (NR), stiren bütadien kauçuk (SBR) ve bütadien kauçuktur (BR). Doğal kauçuk isopren, bütadien, stiren ve isobütildenden oluşurken, SBR ise stiren, alkan ve alkenlerden oluşmaktadır (Gönüllü, 2004). Lastiğin bileşimini oluşturan maddeler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Lastiğin bileşimi (Unapumnuk, 2006)

Lastik Bileşimi	%
Doğal kauçuk	15-19
Karbon siyahı	24-28
Sentetik kauçuk	25-29
Çelik tel	9-13
Tekstil telleri	5-6
Kimyasal katkılar	14-15

Araç lastiği üretiminde gerçekleştirilen başlıca aşamalar; hammaddenin hazırlanması, karıştırma, haddeleme, çekme, lastik elemanlarının ön montajı, lastik elemanlarının monte edilmesi, şekil verme ve vulkanizasyondan oluşmaktadır. Yüksek performanslı tipik bir yolcu lastiğinin yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Lastiğin yapısı (Unapumnuk, 2006)

2.1. Atık Lastiklerden Kaynaklanan Çevresel Problemler

Atık lastiklerin zor ayrışabilir olması ve çok miktarda üretilmesi pek çok çevresel problemlere neden olmaktadır. Atık lastiklerin depolandıkları alanlarda oluşturdukları en önemli çevre sorunları, yığınlarda meydana gelen şiddetli yangınlar ve lastiğin büyük hacimli ve boşluklu yapısından dolayı bu yığınlarda yaşama fırsatı bulan örümcekler ve kemirici hayvanlardır. Araç lastiklerinin içlerinin boşluklu olması yangının sönmesini zorlaştırmakta bu nedenle de atmosfere çok miktarda zararlı bileşik yayılmaktadır. Siyah bir bulut gibi atmosfere yayılan bu maddeler içinde; karbon siyahı, uçucu organikler, yarı-uçucu organikler, çok halkalı hidrokarbonlar, yağlar, kükürt oksitler, azot oksitler, nitrosaminler, karbon oksitleri, uçucu partiküller ve As, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe vb. metaller bulunabilmektedir. Yangınlar ile atmosfere yayılan bu kirleticiler yakın çevredeki toprak ve suların kirlenmesine de neden olurlar (Gönüllü, 2004).

Lastik içlerinde yaşayan hayvanlar ise sağlık açısından oldukça tehdit edici hastalıkların yayılma ihtimalini arttırmaktadır. Yığınlarda üreyen böceklerden kaynaklanan hastalıklar, özellikle yağmurlardan sonra görülmektedir. Bütün haldeki hurda lastiğin doğrudan insan sağlığı ile etkileşimi açısından yapılan araştırmalarda; akut bir etkinin olmadığı belirlenmiştir. Lastiğin

hammaddelerinden biri olan ve “International Agency for Research on Cancer” tarafından kanserojen olarak sınıflandırılmış olan işlenmemiş naftenik veya aromatik yağlarının deriyle sürekli teması halinde deney hayvanlarında deri kanseri görülmüş olup insanlarda uzun ve tekrarlanan temaslar halinde alerjik deri reaksiyonunun meydana geldiği belirtilmiştir (Gönüllü, 2004).

2.2. Atık Lastikler ve Geri Kazanımı

Lastikler araç altından söküldükten sonra "Kullanılmış Lastik" ya da "Ömrünü Tamamlamış Lastik" olarak ifade edilmektedirler. Bazı lastiklerin araçtan söküldükten ve teknik olarak uygunluğu konusunda uzmanlar tarafından onay verildikten sonra, kaplanarak veya üzerinde yasal sınırların üzerinde dış olması durumunda mevcut hali ile yeniden araç altına takılarak kullanıma devam edilmeleri mümkündür. Kaplamaya ya da yeniden kullanmaya uygun olmayan ve ömrünü tamamlamış lastik statüsünde tanımlanan lastikler ise enerji geri kazanımı amacıyla değerlendirilebilmektedir. Türkiye’de her yıl yaklaşık olarak 200.000 ton civarında ömrünü tamamlamış lastik olduğu bilinmekte olup, bu lastiklerin geri kazanım/geri dönüşümünün sağlanması ekonomi ve çevre açısından oldukça önem arz etmektedir (http1, 2010).

Atık lastikler diğer katı atıklardan farklı olarak, ön işlemden geçirilmeden atık depolama sahalarında bertaraf edilemezler. Bunların ayrışması için öncelikle boyut küçültme işleminden geçirilmeleri, yani küçük parçalara ayrılmaları gerekmektedir. Aksi takdirde, vahşi depolama sahalarında lastik stoklarının oluşmasına neden olurlar. Bu lastik stokları, sıçan, fare, sivrisinek ve bazı haşerelerin yaşamalarına barınak sağlanmasına sebep olduğu gibi, atıldığı yerlerde veya depolandığı stoklarda kontrolü güç büyük yangınlar için bir potansiyel oluşturmaktadır (Adhikari ve ark., 2000).

Atık lastiklerin yönetiminde her ülkede farklı uygulamalar söz konusudur. Avrupa Birliği ülkelerinde 1990 yılında üretilen lastiklerin % 62’si düzenli depolama sahalarına gönderilirken, 2000 yılında bu oran % 35’e düşmüş ve 2006 yılında sıfır olmuştur (Juma ve ark., 2006). Depolama sahalarına gitmeden değerlendirilen atık lastikler bütün halde kullanılabildiği gibi parçalanmış veya granül halde de farklı kullanım alanlarına sahiptirler. Çizelge 2.2’de üç farklı

özellikteki atık lastiğin Avrupa Birliği'ndeki kullanım alanları görülmektedir (Ünlü, 2006).

Çizelge 2.2. Avrupa Birliği'nde lastiklerin geri kazanım uygulamaları (Ünlü, 2006)

Bütün lastikler	Parçalanmış lastikler	Granül ve toz halindeki lastikler
Kaplama	Alternatif yakıt	Spor sahaları
Alternatif yakıt	Düzenli depolama alanları	Çatı kaplama malzemeleri
Ses bariyerleri	Yol drenajları	Çocuk oyun alanları
İnşaat sektörü	İnşaat alanları drenajı	Asfalt katkısı
Suni resifler	Tren yolları etrafına dolgu	Kaldırım taşları
Dolgu	Kompost	Ayakkabı tabanı
	Yol inşaatı dolgusu	Spor ekipmanı

Atık lastiklerin yönetiminde uygulama sıralaması tüm atık yönetim sistemlerinde olduğu gibi atık azaltımı, yeniden kullanma, geri dönüşüm ve geri kazanım şeklinde olmalıdır. Lastiklerin faydalı ömürlerini uzatacak basit yaklaşımlarla atık azaltımı sağlanabilir. Yeniden kullanma kapsamında lastiklerin yeniden kaplanması söz konusudur (Tchobanoglous ve ark., 1993). Böylece, yeni lastik üretimi için kullanılan yağ korunur ve hem satıcı hem de üretici için ekonomik faydalar sağlanır. Bu lastikler yeni lastiklerle karşılaştırıldığında aynı mesafe kat edilirken, maliyet olarak da % 50 daha ucuzdur. Geri dönüşüm kapsamında ise, atık lastikler bütün halde iken oyun parklarında, motorlu spor alanlarında, deniz kıyısında gemi yanaşma noktalarında, toprak erozyonunu önlemede, araç park alanlarında, yol stabilizasyonunda kullanılmaktadırlar. Granül hale getirilen atık lastikler ise otomotiv endüstrisinde (kayış, oto tamponları, conta, paspas, iç lastik, darbe absorplayıcı vb.), spor alanları yüzeyinde (parkur), inşaatlarda ve inşaat malzemesi üretiminde (halı tabanı, ekstrüzyon ürünleri, tekne içi reçine kaplaması, döküm kalıp ürünleri, zemin yükseltme, çita kiremitleri vb.), zemin ve asfalt uygulamalarında (drenaj boruları, barikatlar, asfalt kaplama malzemesi, zemin örtüsü vb.), termoplastik elastomerik ürünlerde (kablo yalıtkanı, izolasyonlar, tepsi, bidon, kutu, radyo ve TV parçaları,

esnek lastik uygulamaları vb.) kullanılmaktadırlar (Gönüllü, 2004). Şekil 2.2’de atık lastiklerin kullanım alanlarına ait bazı uygulamalar görülmektedir.



Şekil 2.2. Atık lastiklerin geri dönüşümü ile ilgili bazı uygulamalar

Olumsuz çevresel etkilerinden dolayı, atık lastiklerin bertarafında enerji ve maddesel geri kazanım sağlamak için yakma ve piroliz gibi yöntemler geliştirilmiştir. Atık lastiği hammadde olarak geri kazanmak ve ısı işlemlerden geçirerek enerji elde etmek pek çok problemi ortadan kaldıran en uygun yöntemlerdir (Gönüllü, 2004). Atık lastikler, kömür gibi konvansiyonel yakıtlardan daha yüksek ısı değere sahip oldukları için özellikle çimento fabrikalarında ikincil yakıt olarak doğrudan kullanılabilir. Lastiklerin alternatif yakıt olarak kullanımıyla ilgili uygulamalar Amerika’da ve Avrupa ülkelerindeki çimento fabrikalarında uzun yıllardır sürdürülmektedir. Ülkemizde de alternatif yakıt kullanmak üzere lisans almış olan çimento fabrikaları mevcuttur. Genellikle, fırının orta kısmından ya da kalsinasyon aşamasında fırına parçalanarak ya da bütün olarak alınırlar. Lastik, ön ısıtma sisteminde ya da fırın yakma sisteminde de kullanılabilir. % 20-25 oranında atık lastik kullanımının

gerek klinker üretim prosesine gerekse çevreye herhangi bir olumsuz etkisi bulunmamaktadır. Bunun yanında bütün ya da parçalanmış haldeki lastikler için tutarlı bir besleme miktarı oluşturulması, yakıtın tamamen yanmasını sağlar ve proseste ısı dalgalanmaları olmasını önler (Ünlü, 2006).

Genellikle yakma sonucunda inert bir madde olan kül kalmaktadır ve bu kül, kurşun ve kadmiyum tuzları içerdiğinden, uzaklaştırılmasında ve depolanmasında bazı sorunlar yaşanmaktadır. Yakma sisteminde 400°C'nin üstünde ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşmekte ve sıcaklık kendi kendine artmaktadır. Yanma sırasında oluşan ısı ve buhar endüstriyel proseslerde elektrik üretiminde ve ısı ihtiyacını karşılamakta kullanılmaktadır. Ancak yakma sonucu oluşan toksik gazlar (SO₂, H₂S, HCl, HCN, vb.) insan sağlığına oldukça zararlıdır. Tam yanma olmadığı durumlarda ise, is meydana gelmektedir. Yakma fırınının tasarımı, elde edilecek verim için oldukça önemli bir faktördür. Ayrıca, ısı verim, kullanılan yakıtın fiziksel özelliklerine (uçucu madde içeriği, nem, mineral madde içeriği, yüzey özellikleri), fırının tasarımına ve üretim koşullarına bağlı olarak değişir. Bu tür ısı işlemlerde maksimum ısı geri kazanımı, düşük kirletici emisyonu ve düşük güç üretim maliyeti gibi avantajlar sağlanırken, yüksek yatırım ve işletme maliyeti, baca gazı arıtım maliyeti, kalifiye operatör bulma zorluğu gibi dezavantajlar da söz konusudur (Sharma ve ark., 1998). EPA'ya göre, ABD'de hurda lastiklerin % 78'i muhtelif yöntemlerle ticari olarak değerlendirilmektedir. Değerlendirilen bu atık lastiklerin % 42'si ise termik santral, çimento fabrikası ve endüstriyel kazanlarda yakılarak enerjilerinden yararlanılmaktadır (Gönüllü, 2004).

Atık lastikler için uygulanan bir diğer ısı işlem pirolizdir. Piroliz ile atık lastikler yüksek sıcaklıkta endotermik olarak oksijensiz ortamda parçalanmaktadır. Piroliz ile elde edilen ürünler hacimsel olarak yaklaşık % 50 oranında azalmakta ve geri kalanı enerjiye dönüşmektedir. Piroliz sonucu çıkan sıvı ve gaz ürün termik santrallerde ve enerji ihtiyacı olan endüstriyel proseslerde tekrar yakıt olarak kullanılabilir. Lastiklerin pirolizi sonucunda oransal olarak % 33 katı ürün, % 35 sıvı ürün, % 12 metal fraksiyonlar ve % 20 gaz ürün elde edilmektedir (Sharma ve ark., 1998).

2.3. Lastikten Türetilmiş Yakıtların (TDF) Üretimi ve Değerlendirilmesi

Çevresel açıdan depolandıkları yerlerde problem yaratan otomobil, traktör, kamyon ve diğer araç lastikleri parçalanarak homojen bir forma getirilmekte ve yüksek ısı değeri, düşük kül ve kükürt içeriği nedeniyle endüstriyel alanda kazanlarda alternatif yakıt olarak kullanılmaktadırlar. TDF'ler çelik tellerinden ayrılmış ya da ayrılmamış lastiklerin parçalanmasıyla oluşturulabilir. Ancak telleri ayrılmamış lastiklerin ısı değeri düşük, kül içeriği yüksek ve parçalanması zor olduğu için tellerinden ayrılmış lastiklerden elde edilen TDF'ler tercih edilmektedir. Bunun yanında tellerinden ayrılmış lastiklerin çok daha küçük boyutlara (<15-25mm) kadar parçalanabiliyor olması da bir diğer avantaj olmaktadır (Miller ve Tillman, 2008).

TDF, 1985'den beri çimento fırınlarında, kağıt fabrikalarının kazanlarında, endüstriyel kazanlarda, enerji ihtiyacı olan tesislerde, kireç ocaklarında ve atıktan enerji elde eden tesislerde kullanılmaktadır. TDF'nin kullanımı diğer yakıtlara göre hem çevreci hem de daha ekonomiktir. Aynı zamanda taşınması ve depolanması da kolaydır. Parçalanmış lastik endüstrisi tarafından desteklenen bu sektör, teknolojiyle birlikte her geçen gün daha da gelişmekte ve kullanımı yaygınlaşmaktadır (Lund, 2001).

Araç lastikleri içerisinde bulunan vulkanize olmuş kauçuk, destek bilyeleri, lastik dolgular, çelik teller, kumaş bantlar, her lastik tipi için farklı yapıda ve oranlarda olmaktadır. Dolayısıyla, farklı lastik türlerinin parçalanarak bir araya gelmesiyle oluşan TDF'nin karmaşık ve bozunması zor bir yapısı vardır (Unapumnuk, 2006). Çizelge 2.3'de kömür, TDF ve odunun yakıt özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.3. Farklı yakıt türlerinin özellikleri

	TDF ^a (Çelik telsiz)	TDF ^a (Çelik telli)	Kömür ^b	Odun ^b
Kısa Analiz, %				
Nem	1,65	0,75	12,8	39,1
Kül	6,22	23,19	10,4	0,4
Uçucu Madde	63,50	54,23	34,4	49,7
Sabit Karbon	29,28	21,83	42,4	10,8
Elementel Analiz, %				
C	81,70	67,00	61,1	
H	7,18	5,81	4,1	
N	0,56	0,25		
S	1,62	1,33	2,8	
O	2,65	1,64		
Kül	6,29	23,19		
Isıl Değer, MJ/kg	36,68	31,06	25,45	11,91

^a Tillman ve Harding, 2004

^b Unapumnuk, 2006

Lastiğin vulkanizasyonundan kaynaklanan Zn, TDF'nin kül içeriğinde önemli bir yer tutmaktadır (Çizelge 2.4). TDF ile kömürün yanması ile çıkan emisyon karşılaştırıldığında, Zn'den kaynaklanan emisyon dışında TDF'nin emisyonu kömür ile aynı veya daha düşüktür. Fe ise lastik içerisindeki tellerden dolayı oldukça yüksektir. Çimento fırınlarında yakılacak TDF'lerin tellerle birlikte olması ürüne katkı sağlaması açısından tercih edilmektedir.

Lastiklerin bütün ya da parçalanmış olarak kontrollü yakıldığı tesislerde elektrostatik tutucular ve filtreler gibi partikül madde kontrol sistemlerinin bulunması gerekir. Bu tür tesislerde normal yakıt % 20 oranında TDF ile karıştırıldığında kontrolsüz yakmaya göre çok daha az miktarda emisyon oluşmaktadır. Lastikleri enerjiye çeviren % 100 TDF kullanan tesislerde emisyon miktarı daha da azalmakta ancak yakıt performansı daha düşük olduğu için TDF ile karışık yakıt daha çok tercih edilmektedir (Reisman, 1997).

Çizelge 2.4. TDF'nin kül içeriği

	TDF ^a (Çelik telli)	TDF ^a (Çelik telsiz)
Kül içeriği, %		
Al ₂ O ₃	1,12	7,85
SiO ₂	4,13	20,95
TiO ₂	0,26	7,40
NaO	0,16	0,81
K ₂ O	0,20	0,72
F ₂ O ₃	80,10	23,05
MgO	0,38	0,99
CaO	1,80	3,61
ZnO	8,96	25,70
Diğer	0,21	1,62

2.3.1. TDF'nin çimento fırınlarında kullanılması

Çimento sanayi, yüksek enerji ihtiyacı olan sektörler arasında yer almakta ve bir ton çimentonun üretilmesi için yaklaşık 10 milyon kJ/kg'lık enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Kömür, doğal gaz, yağ ve petrokok gibi enerji kaynakları, çimento fabrikalarında klinker üretimi esnasında kullanılan başlıca konvansiyonel yakıtlar arasında yer almakta ve bu yakıtlar için ayrılan bütçe işletme masraflarının % 30-40'lık kısmına karşılık gelmektedir. Gerek yenilenemeyen enerji kaynaklarının korunması, gerekse yakıt maliyetlerinin düşürülmesi için, çimento üretiminde kullanılabilecek alternatif yakıtların değerlendirilmesi önemli bir araştırma konusudur. Enerji içeriği yüksek olan atık yağlar, kullanılmış lastikler, solventler ve kanalizasyon çamurları çimento üretiminde kullanılan alternatif yakıtlar arasında yer almaktadır (Ünlü, 2006).

Çimento fırınlarındaki yüksek sıcaklık değerleri, uzun işlem süresi ve oksitleyici ortam sayesinde atıkların organik içeriklerinin tamamıyla bozunması sağlanabilmektedir. Atık içerisinde bulunabilecek ağır metaller ve diğer inorganik bileşikler ise silikatlarla birleşmekte veya klinker içerisinde tutularak çevreye taşınımları engellenebilmektedir. TDF'lerin çimento fırınlarında ek yakıt olarak kullanılmasının konvansiyonel fosil yakıtların kullanımına oranla çevreyi kirletici emisyonların düşürülmesini sağlaması, yenilenemez kaynakları koruması ve

kömüre alternatif olarak daha ucuz olması gibi avantajlarının yanı sıra daha fazla oksijen gereksinimi nedeniyle, üretim prosesini yavaşlatmak gibi dezavantajları da vardır (Ünlü, 2006).

Atıkların çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılmasının çevresel yararları yanında ekonomik yararları da bulunmaktadır. Ekonomik yararları, hem çimento üretimi yapan işletme için hem de atıklarını bertaraf etmek durumunda olan işletmeler için geçerlidir. Çimento fabrikalarında kullanılan fosil yakıtlardan elde edilecek ekonomik faydanın yanında, tehlikeli atıkların bertaraf edilmesi için kurulması gereken tesislerin kuruluş ve işletme masraflarından da tasarruf edilmiş olacaktır. İşletmeler yasal olarak tehlikeli atıklarının bertarafından sorumlu oldukları için, en ekonomik bertaraf yöntemini uygulamak durumundadırlar. Enerji tüketimi de, atıkların yakıt olarak geri kazanımı ile azaltılmış olacaktır (Ünlü, 2006).

2.3.2. TDF'nin diğer endüstriyel alanlarda kullanılması

TDF'nin kireç ocaklarında ek yakıt olarak kullanılması 1990'lı yıllarda başlamıştır. 1995-1998 yılları arasında Amerika'da bir kireç ocağında bir milyon lastik ek yakıt olarak kullanılmıştır. Kireç ocaklarında TDF'nin kullanılması ürüne gri rengi vermekte bu nedenle, kirecin renginin özellikle beyaz olmasının gerekmediği durumlarda tercih edilmektedir (Lund, 2001).

TDF'nin kağıt fabrikalarının kazanlarında ek yakıt olarak kullanılması ise 1980'li yıllarda başlamış ve yılda yaklaşık 23 milyon lastik kullanılmıştır. Yakıt maliyetini azaltması, yakma verimini ve emisyonu iyileştirmesi bakımından gelecekte, bu alanda kullanımının artması beklenmektedir (Lund, 2001).

Bunlara ek olarak, TDF ısı ihtiyacı olan endüstriyel kazanlarda % 20-25'e kadar diğer yakıtlarla karışık olarak kullanılabilir. Böylece çıkan SO₂ emisyonu konvansiyonel yakıtlara göre daha az olmaktadır (Tillman ve Harding, 2004). Elektrik ihtiyacı olan tesislerde ise kullanımı % 10'larda sınırlı kalmaktadır. Amerika'da ek yakıt olarak TDF kullanan güç tesisleri Temiz Hava Kanunu'na (CAA-Clean Air Act) göre emisyonlarını sınırlamak durumundadırlar (Lund, 2001).

2.4. Ulusal Mevzuat

Ülkemizde kullanılmış araç lastikleri ile ilgili düzenlemeler 2006 yılında başlamıştır. Atık lastikler günümüzde halen, denize, deponi alanlarının kenarlarına, benzin istasyonlarına, yol üzerlerine, boş arazilere kontrolsüz olarak terk edilmektedir. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 25.11.2006 tarihli, 26357 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan ve 01.01.2007 tarihinde yürürlüğe giren ‘*Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği (ÖTLKY)*’ ile atık lastiklerin kontrolünü sağlayacak sistemin kurulması çalışmalarına başlanmıştır. Kısaca ÖTL sistemi olarak da adlandırılabilen bu sistem çalışmaya başladığında, ömrünü tamamlamış lastiklerin çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesinin önlenmesi, geri kazanım veya bertarafı için toplama ve taşıma sisteminin kurulması, yönetim planının oluşturulması ve ömrünü tamamlamış lastiklerin yönetiminde gerekli düzenlemelerin ve standartların sağlanması amaçlanmıştır. Ülkemizde 2006 yılında belediyeler arasında Türkiye İstatistik Kurumu tarafından yapılan çalışmada (Çizelge 2.5) ÖTLKY hükümlerini yerine getirememesi sebebine göre belediyeler değerlendirildiğinde yönetmeliğin yeterince bilinmediği ortaya çıkmakta ve maddi imkansızlıklar başı çekmektedir (Tunç, 2009). Söz konusu yönetmelikte geri kazanım tesislerine giden lastiklere uygulanan yöntemler içerisinde piroliz yöntemi de yer almaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2006).

Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 06.10.2010 tarihli, 27721 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan ‘*Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik*’ te de yakma tesislerinde atık lastiklerin pirolizi ile enerji geri kazanımının söz konusu olduğu ifade edilmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2010).

2007 yılından bu yana Çevre ve Orman Bakanlığı’na 13 adet geri kazanım tesisine lisans verilmiştir. Ülkemizdeki lisanslı lastik geri kazanım tesislerinin toplam kapasiteleri 101.000 ton/yıl’dır. Aralık 2010 itibariyle 33.400 ton ömrünün tamamlamış lastiğin geri kazanımı bu tesislerde sağlanmıştır. Bunun yanında, Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından “Atıkların Ek Yakıt Olarak Kullanılmasında Uyulacak Genel Kurallar Hakkında Tebliği” çerçevesinde 21 adet Çimento Fabrikasına lisans verilmiştir. Atık lastikleri ek yakıt olarak yakabilen lisanslı tesislerinin toplam kapasiteleri 110.000 ton/yıl iken, Aralık 2010 itibariyle

yaklaşık 39.000 ton ömrünü tamamlamış lastiğin yakılarak geri kazanımı sağlanmıştır (Seçgin, 2011).

Çizelge 2.5. ÖTLKY hükümlerini yerine getirememe sebebine göre belediye sayısı (Tunç, 2009)

	AUBS	AHVBS	Sebepler					
			YB	MI	PY	TY	AY	Diğer
TÜRKİYE	3.225	3.115	429	1.492	918	867	587	111
İstanbul	74	74	10	12	13	19	11	4
Batı Marmara	172	170	34	73	55	48	43	1
Ege	594	585	69	296	175	193	102	32
Doğu Marmara	226	226	23	69	53	48	28	4
Batı Anadolu	289	283	30	153	106	79	55	13
Akdeniz	463	454	41	257	132	123	91	11
Orta Anadolu	381	364	70	138	83	79	55	12
Batı Karadeniz	307	298	43	134	86	105	51	14
Doğu karadeniz	233	209	25	121	81	40	60	8
Kuzeydoğu Anadolu	117	115	13	68	42	38	16	3
Ortadoğu Anadolu	174	156	51	48	34	38	30	7
Güneydoğu Anadolu	195	181	20	123	58	57	45	2

AUBS: Anket Uygulanan Belediye Sayısı
 AHVBS: Anket Hizmeti Verilen Belediye Sayısı
 YB: Yönetmelik Bilinmiyor
 MI: Maddi İmkansızlıklar
 PY: Personel Yetersizlikleri
 TY: Teknik Yetersizlikler
 AY: Araç Yetersizliği

2.5. Uluslararası Mevzuat

Avrupa Birliği ülkelerinde kullanılmış lastiklerin yönetimi ile ilgili 2000/53/EC sayılı direktif (End-of-Life Vehicles-Ömrünü Tamamlamış Araçlar) 18 Eylül 2000 tarihinde kabul edilmiştir. Amacı, sayıları gittikçe artan ve çevresel sorun haline gelen ömrünü tamamlamış araçların çevreye en az zarar veren atık haline gelmesini sağlamak olan bu direktifte lastiklerin depolanmasında yangın tehlikesinin olduğundan ve atık lastiklerin öncelikle yeni bir malzeme olarak geri dönüştürülmesi gerektiğinden bahsedilmektedir. 2003 yılından itibaren ömrünü

tamamlamış lastiklerin, olduğu gibi depolanması yasaklanmış, 2006 yılından itibaren ise parçalanarak depolanması da yasaklanmıştır (EU, 2000).

Avrupa Birliği ÷lkelerinde ömrünü tamamlamış lastikler ile ilgili yasal mevzuatın değişimi ile birlikte lastiklerin depolanması giderek azalırken, yerini malzeme olarak geri dönüşüm ve enerji geri kazanımına bırakmıştır (Tunç, 2009).

3. ATIK LASTİKLERİN PİROLİZİ VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU

3.1. Atık Lastiklerin Pirolizi

Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşümü prosesidir. Atık lastiklerin pirolizinde hammaddenin oksijensiz ortamda yaklaşık olarak 300-800 °C arasında ısıl parçalanması gerçekleşir. Böylece atık lastikler olefinlere, çeşitli kimyasallara ve yüzey aktif karbon gibi pek çok faydalı ürüne dönüştürülebilmektedir. Pirolizden, katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç çeşit ürün elde edilir ve bu ürünlerin verimi piroliz koşullarına bağlı olarak (sıcaklık, ısıtma hızı, katalizör, sürükleyici gaz) değişir (Taşcı, 2010).

Piroliz ile elde edilen katı ürün “char” olarak adlandırılır. Lastiğin pirolizi ile elde edilen char, karbon siyahı ve aktif karbon olarak değerlendirilir. Char piroliz ürünlerinin toplamının yaklaşık % 37’sini oluşturmakta fakat, % 10-15 oranında kül içermesi nedeniyle doğrudan kullanım için uygun görünmemektedir. Bunun yanında lastiğin parçaları ayrılmamış halde piroliz edilmesi durumunda char, tel, keten, naylon ve fiber lastiğe ait malzemeyle kontamine halde bulunabilir. Bu durum, charın karbon siyahı olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Charı karbon siyahı kalitesine ulaştırmak için buhar ile aktivasyon, asit ile muamele, benzen ekstraksiyonu, filtreleme gibi bazı yöntemler uygulanmaktadır. Elde edilen karbon siyahı lastik, boya, plastik ve plastik eşya üretiminde kullanılabilirken, aktif karbon olarak kullanımı içinse 800-1000 °C arasında gaz veya kimyasal ile aktivasyon yapılarak yüzey alanı arttırılmaktadır (Juma, 2006). Böylece elde edilen aktif karbon; uçucu organik ve inorganikleri uzaklaştırmak, hava arıtım sistemlerinde çözücü geri kazanımını sağlamak, organik çözücü ve toksik bileşikleri uzaklaştırmak, su arıtım sistemlerinde klor giderimini sağlamak için ve bazı özel uygulamalarda (pil ve sigara üretimi, nükleer enerji tesisleri) kullanılmaktadır (Zabaniotou ve Stavropoulos, 2003).

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, biyo-yakıt olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Taşcı, 2010). Piroliz sırasında lastiklerin uçucu organik kısımları sıvı ve gaz ürüne dönüşmektedir (Laresgoiti ve ark., 2000). 500-700 °C arasında yapılan piroliz işleminde sıvı ürün, 700 °C'nin üstünde ise gaz ürün baskın olmaktadır. Lastiklerin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünler yakıt veya kimyasal elde etmek için kullanılmaktadır (Murugan ve ark., 2008). Pirolitik sıvı; alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan (C₆-C₂₄) oluşur ve ısı değeri 41-44 MJ/kg civarındadır (Cunliffe ve Williams, 1998a).

Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısı değeri gaz yakıt olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir (Williams ve Chishti, 2000). Lastiklerin pirolizi ile elde edilen gazlar karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), hidrojen sülfür (H₂S), metan (CH₄), etan (C₂H₄), propan (C₃H₈), propen (C₃H₆), bütan (C₄H₁₀) ve bütadien (C₄H₆)'den oluşmaktadır. Gazın ısı değeri 30-40 MJ/m³ civarındadır (Laresgoiti ve ark., 2000).

3.2. Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz sıcaklığı başta olmak üzere, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör ve reaktör geometrisi piroliz verimlerini etkileyen parametrelerdir.

3.2.1. Sıcaklık

Piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen en önemli parametredir. Pirolizin başlıca üç aşaması vardır. Birinci aşama 100-300 °C arasındadır. Uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmayıp, genellikle karbonoksitler ve su oluşmaktadır. Bozunmanın ikinci evresini oluşturan aktif aşamada bütün uçucu maddenin % 75'i açığa çıkmaktadır. Üçüncü aşamada ise katı ürün oluşumuyla birlikte ikinci bir gazlaşma meydana

gelmekte ve bunu takiben yoğuşmayan gazlardan özellikle hidrojen oluşmaktadır (Taşcı, 2010).

3.2.2. Isıtma hızı

Isıtma hızı açısından yavaş ve hızlı olmak üzere iki tür piroliz vardır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı 1-10 C/dak mertebesinde iken, hızlı pirolizde 102 C/sn' nin üzerindedir. Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızından dolayı alıkonma süresi düşük olup, “saniye” hatta “mili saniye” mertebesindedir. Yavaş pirolizde ise alıkonma süresi uzundur ve metalürjik kok üretiminde olduğu gibi “gün” mertebesine ulaşılabilmektedir. Hızlı pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de uçucu ürün veriminin yüksek olmasıdır. Çünkü yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler ikincil ve üçüncül parçalanma reaksiyonları verebilmektedir. Hızlı pirolizin bir diğer avantajı ise bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü açısından olup, yavaş ısıtma koşullarında bozunma ürünlerinin kontrolü güçtür (Taşcı, 2010).

3.2.3. Reaksiyon süresi

Piroliz sırasında reaksiyon süresi ürün verimini etkilemekte, özellikle sıvı ve gaz üründe süre arttıkça verim artmaktadır. Küçük partikül boyutuna getirilen biyokütle daha hızlı ve kolay ısındığından, oluşan buharın reaktörde alıkonma süresi azalmakta ve böylece reaktörden daha kolay uzaklaşmaktadır. Bazı araştırma sonuçlarına göre, 500 C'nin üzerindeki sıcaklıklarda buharın kalma sresinin artması, birincil ürünlerin ikincil parçalanmasına, dolayısıyla sıvı ürünün azalmasına neden olmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda (<400 C) ise yoğuşma reaksiyonları meydana gelmekte ve daha düşük molekül ağırlıklarına sahip sıvılar oluşmaktadır (Akgün ve ark., 2004).

3.2.4. Basınç

Basınç, uçucuların ısınma hızını etkilediğinden, piroliz verimini de etkiler. Yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmakta, düşük basınçta ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır (Taşcı, 2010).

3.2.5. Parçacık boyutu

Parçacık boyutu, ısıtma hızıyla ilgili olarak piroliz verimini etkiler. Büyük parçalar çok daha yavaş ısınacağından, ortalama partikül büyüklüğü sıcaklıkları daha düşük olacaktır. Böylece uçucu verimlerinin daha düşük olması beklenir. Partikül büyüklükleri yeteri derecede küçük ise düzgün bir şekilde ısınacaktır. Kömür taneciklerinde yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre 50 mikron altında tanecik büyüklüğünün verime etkisi yoktur (Taşcı, 2010).

3.2.6. Katalizör

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizörlerle daha yararlı ürünlere dönüştürülebilmektedir. Zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin, dizel yakıt ve diğer hidrokarbon ürünler elde edilmektedir. Katalizörün yüzey alanı, gözenek genişliği ve asiditesi pirolizi etkileyen önemli parametrelerdir (Williams ve Chishti, 2000).

4. KARBON SİYAHİ ÜRETİMİ VE KULLANIM ALANLARI

Tez kapsamında atık lastiklerin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün karbon siyahı olarak kullanılabilirliği incelendiğinden, karbon siyahının üretimi, özellikleri, kullanım alanları ve insan sağlığına etkileri ile ilgili literatür bilgisi bu bölümde verilmiştir

4.1. Karbon Siyahı

Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma veya termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen ince, dağılmış, yapısal olarak grafit benzeyen karbon tanelerine “karbon siyahı” adı verilir (Şekil 4.1). Halk dilinde “is karası” da denilmektedir (DPT, 2001). Karbon siyahı, endüstriyel kullanıma uygun, çok ince yapılı siyah bir pigmenttir. Önemli derecede boyama gücü olması nedeniyle, 1872’den beri ticari pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak günümüzde üretilen karbon siyahının % 90’ı kuvvet vermesi ve mukavemet sağlaması nedeniyle kauçuk-lastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Dünyada 1920 yılına kadar yılda yaklaşık 9000 ton olan karbon siyahı kullanımı, otomobil ve petrol endüstrisinin gelişmesiyle 1956’da on kat artmıştır (Guthrie, 2005).



Şekil 4.1. Karbon siyahı

Karbon siyahı elastomerler, plastik, boya maddeleri, elektriksel ve optik özellikli materyaller içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılarak UV koruma, elektriksel iletkenlik, renk verme, ışık geçirmezlik ve sağlamlık gibi pek çok özellik sağlamaktadır. Karbon siyahında kullanıldığı alana göre

dikkat edilmesi gereken en önemli parametreler; partikül boyutu, morfolojisi ve mikro yapısıdır. Bunun yanında yüzey yapısı, por yapısı, yüzey alanı da karbon siyahı için diğer önemli faktörlerdir (Kühner ve Voll, 1993).

Dünyanın en önemli karbon siyahı üretim bölgeleri Kuzey Amerika, Doğu ve Batı Avrupa ve Asya'dır. Bunların yanında Güney Amerika, Afrika ve Avustralya'da da karbon siyahı üretimi yapılmaktadır. Tüm dünyada üretilen karbon siyahı miktarı yılda yedi milyon tonu geçmektedir. Çizelge 4.1'de 1993 yılına ait dünyada karbon siyahı üretiminin dağılımı gösterilmektedir. Dünyada karbon siyahının % 44 gibi çok önemli miktarını üreten ana üreticiler Cabot, Degusa ve Columbian şirketleridir. Bunun yanında Huber, Sid Richardson, Tokai Carbon ve Witco'nun da üretimde % 57'lik bir payı vardır. Dünyadaki ana karbon siyahı üreticileri ve kapasiteleri Çizelge 4.2'de verilmiştir (Kühner ve Voll, 1993).

Çizelge 4.1. Dünya'da karbon siyahı üretiminin dağılımı (Kühner ve Voll, 1993)

Bölge	Tesis sayısı	Kapasite x1000 ton/yıl	Kapasite dağılımı %
Kuzey Amerika	25	1925	27
Batı Avrupa	20	1420	20
Doğu Avrupa	20	1485	21
Asya	69	1750	24
Güney Amerika	8	410	6
Afrika/Avusturalya	4	165	2
Toplam	146	7155	100

Günümüzde üretilen karbon siyahlarının % 90'ı lastik endüstrisinde, geri kalan kısmı da plastik eşya yapımında ve mürekkep imalatında renklendirici pigment olarak kullanılmaktadır. Çizelge 4.3'de üretilen karbon siyahının kullanım alanlarına göre oranları verilmiştir. Dünyada karbon siyahı üretimi yılda % 1-2 civarında artmaktadır. Otomobil endüstrisindeki hızlı artış ile karşılaştırıldığında karbon siyahı üretimi çok düşük kalmaktadır. Ancak bu da, her geçen gün gelişen teknolojiyle, kullanılan lastik ömrünün uzaması ile açıklanmaktadır (Kühner ve Voll, 1993).

Çizelge 4.2.. Ana karbon siyahı üreticileri (Kühner ve Voll, 1993)

Ülke	Tesis sayısı	Kapasite x1000 ton/yıl	Kapasite dağılımı %
Cabot/ABD	26	1725	24
Degussa/Almanya	10	830	12
Columbian/ABD	10	595	8
Huber/ABD	3	270	4
Sid Richardson/ABD	3	245	3
Tokai Carbon/Japonya	3	230	3
Witco/ABD	3	200	3
Diğerleri	88	3060	43
Toplam	146	7155	100

Çizelge 4.3. Üretilen karbon siyahının kullanım alanları (Kühner ve Voll, 1993)

Lastik/Lastik olmayan	%	Lastik olmayan	%
Lastik	65		
Lastik eşya	25		
Toplam Lastik	90		
Lastik olmayan	10	Mürekkep	30
		Plastik	36
		Kaplama	9
		Kağıt	4
		Diğer	21
		Toplam	100
Toplam	100		

4.2. Karbon Siyahı Üretim Prosesleri

Dünya genelinde düşünüldüğünde, bir karbon siyahı üretim tesisinin yıllık ortalama kapasitesi 50.000 ton'dur. Ancak bu rakam pratikte 15000-150000 arasında değişebilmektedir. Bir karbon siyahı üretim tesisinde genel olarak; hammadde deposu, karbon siyahı üretim üniteleri, atık gaz ayırma ekipmanı, son ürün saklama deposu ve atık gaz değerlendirme bölümleri bulunmaktadır. Tipik bir karbon siyahı üretiminin akım şeması Şekil 4.2'de

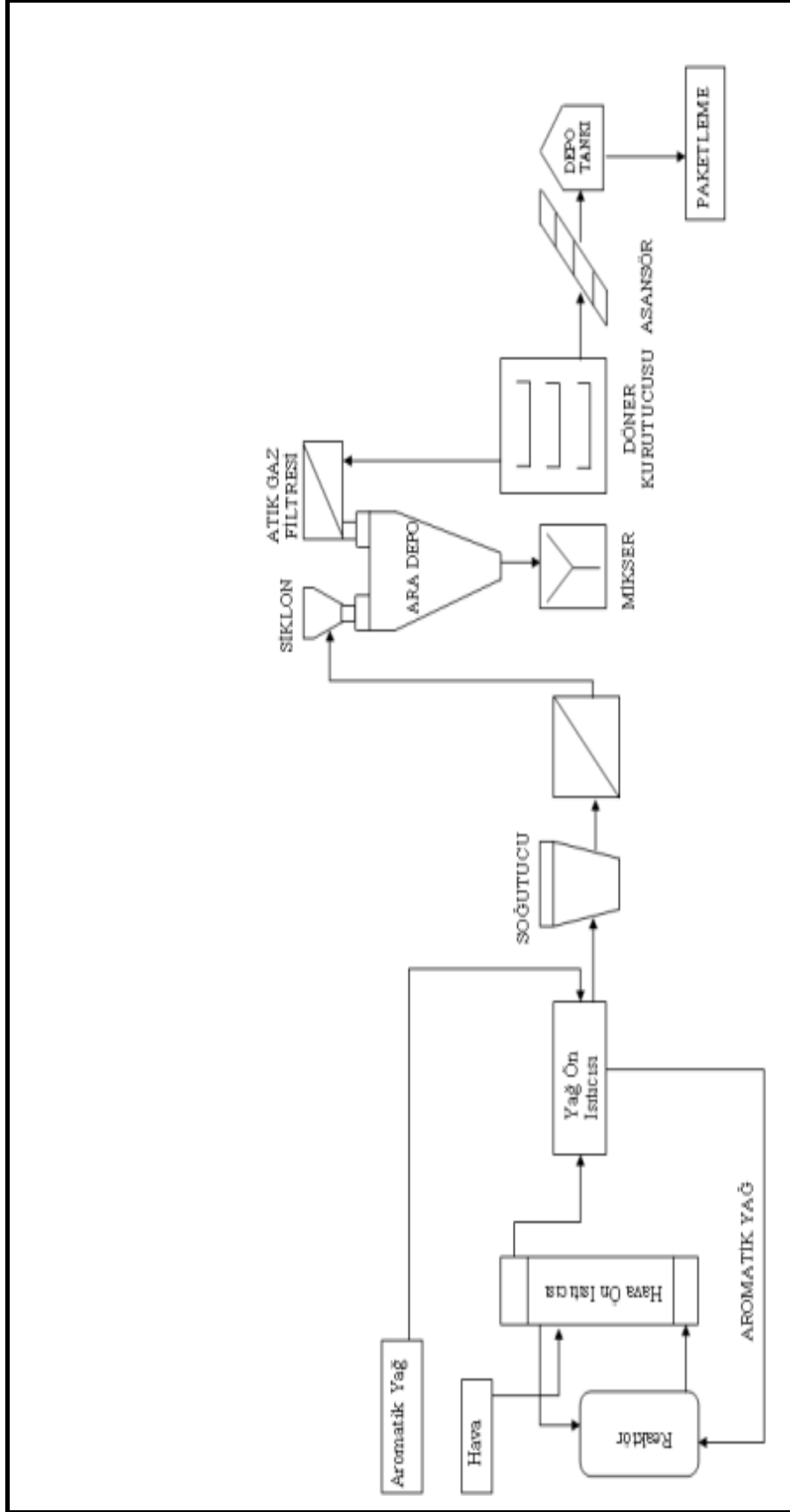
verilmiştir. Üretilen karbon siyahı kapalı sistemlerde paketlenerek taşınır çünkü toz emisyon kontrolü bu tür sistemlerde oldukça önemlidir.

Genel olarak karbon siyahı üretim prosesleri “tam yanmanın olmadığı yakma sistemleri” ve “yetersiz oksijen ile ısı bozunma sistemleri” olarak ikiye ayrılmaktadır. Karbon siyahı üretiminde hammadde olarak doğal gaz ve aromatik yağlar kullanılmaktadır. Bu aromatik yağlar (hidrokarbonlar) genel olarak benzen, naftalen, metil naftalen, dimetil naftalen, trimetil naftalen, antrasen, fenantren ve piren’den oluşmaktadır (Kühner ve Voll, 1993).

Karbon siyahı, kanal siyahı yöntemi, lamba yöntemi termal yöntem, asetilen yöntemi, ve fırın yöntemi olmak üzere beş farklı yöntem ile elde edilmektedir. Bunlardan günümüzde en çok kullanılan yöntem ise fırın yöntemidir (Kühner ve Voll, 1993).

4.2.1. Kanal siyahı yöntemi/gaz siyahı yöntemi

Kanal siyahı yönteminde hammadde olarak doğal gaz kullanılmaktadır. Doğal gazın eksik oksijen ile yakıldıktan sonra dönen geniş demir plakalar üzerinde yoğunlaştırılmasıyla karbon siyahı elde edilmektedir. Bu yöntemle elde edilen karbon siyahının verimi düşüktür ve filtre kullanılmadığı takdirde atık gaz ile birlikte karbon siyahları çevreye salınmaktadırlar. Bu nedenle kanal siyahı yöntemi ile karbon siyahı üretimi sınırlıdır. Kanal yöntemiyle elde edilen karbon siyahının tane büyüklükleri oldukça küçüktür (15-40 nm). Bu yüzden plastik içerisinde çok fazla renk verici ve dayanım sağlayan özellik göstermektedir. pH değeri 5 civarında, yağ absorblama kapasitesi 220-1100 ml/100g arasında ve yüzey alanı 90-500 m²/g arasında değişmektedir. En çok boya, vernik ve mürekkep yapımında kullanılmaktadır (Guthrie, 2005). Bu yöntemle çok benzeyen gaz siyahı yönteminde doğal gaz yerine buharlaştırılmış yağ kullanılmaktadır. Yağ ısıtılarak buharlaştırılmakta ve zenginleştirilmiş hidrojen ile yakma odasına taşınmakta, soğutulmuş yüzeyde yoğunlaşma sonucunda karbon siyahı elde edilmektedir (Kühner ve Voll, 1993).



Şekil 4.2. Karbon siyahı üretimi akım şeması ((Kühner ve Voll, 1993)

4.2.2. Lamba yöntemi

En eski karbon siyahı üretim yöntemi lamba yöntemidir. Reçine, yağ, parafin gibi yüksek karbon içerikli materyallerin eksik oksijen ile yakılması sonucu çok saf olmayan karbon siyahı elde edilmektedir. Tane boyutları 110-120 nm civarındadır. Çok iyi dayanım sağlamadığı için daha çok renk verme özelliğinden faydalanılabilmektedir (Parkash, 2010).

4.2.3. Isıl yöntem

Bu yöntemle, karbon siyahı doğal gazın kapalı sistemlerde yüksek sıcaklıkta parçalanmasıyla elde edilir (Guthrie, 2005). Doğal gaz ön ısıtma ile (1300-1650 °C) karbon ve hidrojene kadar parçalanmaktadır. Bu parçalanma endotermik reaksiyonlarla olduğu için fırın soğutulmakta ve stokiometrik hava/gaz karışımı ile yakılarak tekrar yüksek sıcaklığa çıkılmaktadır. Üretilen karbon siyahları kanal yöntemiyle elde edilenlere göre daha büyük tane boyutuna sahip olup (150-200 nm), yüzey alanları 8-11 m²/g arasında değişmektedir. Bu yöntemin maliyeti yüksek olduğu için üretimde çok tercih edilmemektedir (Kühner ve Voll, 1993).

4.2.4. Asetilen yöntemi

Asetilen yöntemi ile karbon siyahı, asetilenin kapalı sistemlerde oksijen yokluğunda ısıl parçalanmasıyla elde edilir. Diğer yöntemlerde ısıl parçalanma endotermik olarak gerçekleşirken, asetilen yönteminde asetilenin kararsız yapısı nedeniyle başlangıç fazından sonra hidrojene ayrılma ve karbon siyahı oluşumu sırasında egzotermik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Oluşan ısı su ile soğutulmuş silindirik reaktörlere yayılır. Asetilenin yanması ile reaktörler ısındıktan sonra hava girişi karbon siyahı oluşumunu durdurmaktadır. Bu reaksiyonlar hammadde bitene kadar devam etmektedir. Oluşan karbon siyahı diğer yöntemlerle elde edilenlere göre daha saftır. Küresel şekle sahip değildir ve hammaddenin yoğun olmasından dolayı yüksek yapılı malzeme elde edilir. Bu da karbon siyahının pelletlenmesini

engellemektedir. Ancak sahip olduğu elektriksel özellik nedeniyle, iletken ve antistatik lastik ve plastik uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Kühner ve Voll, 1993).

4.2.5. Fırın yöntemi

Dünyada karbon siyahı üretiminin çoğu fırın yöntemi ile yapılmaktadır. Hammadde olarak ağır aromatik yağ kullanılmaktadır. Hammadde doğal gaz veya yağın yakılarak ısıtılmasıyla elde edilen sıcak gaz akımı ile karşılaşmakta ve burada piroliz edilerek karbon siyahı ve gaza dönüşmektedir. Fırın reaktörü ısıya dayanıklı borusal yapıdadır. Ön ısıtıcıda sıvı veya gaz yakıt hava ile karşılaşır ve sıcak yakma gazı oluşur. Ön ısıtıcıdan sonra hammaddenin enjeksiyon yapıldığı kısım gelmektedir. Hammadde burada bir veya birkaç noktadan sisteme verilerek sıcak gaz ile karşılaşmakta ve buharlaşarak sıcak gaz akışına karışmaktadır. 1300-1650 °C'deki sıcaklıkta yaklaşık 15-20 ms'de hammadde piroliz edilerek karbon, hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit ve eser miktarda hidrokarbonlar oluşmaktadır. Birincil reaksiyon bölümünde oluşanlar karbon siyahı formundadır. Elde edilen ürün önce filtrelendir, sonra siklon ayırıcılardan geçirilerek, uçucu gazlardan ayrılır ve kurutulur. Fırın yöntemi ile elde edilen karbon siyahının tanecik boyutu 18-85 nm ve pH değeri 6,5-10 arasındadır. En temel tipleri ISAF (Yüksek mukavemetli fırın siyahı), HAF (Yüksek aşınma fırın siyahı), FEF (Hızlı ekstruzyon siyahı), GPF (Yumuşak fırın siyahı) ve SRF (genel amaçlı fırın siyahı)'dir (Parkash, 2010).

4.3. Karbon Siyahının Fiziksel Yapı Özellikleri

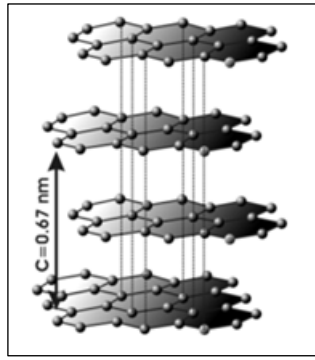
Karbon siyahının fiziksel özellikleri son 70 yıldır araştırılmaktadır. Bu araştırmalar sonucunda partikül boyutuna, mikroyapısına ve morfolojisine bağlı olarak elastomerlerde dayanımı sağladığı, plastikleri UV ışınlarından koruduğu, boyalarda ve mürekkeplerde renk verme özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Hess ve Herd, 1993). Bazı karbon siyahı türlerinin fiziksel özellikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Bazı karbon siyahı türlerinin fiziksel özellikleri (DPT, 2001; Guthrie, 2005)

Karbon siyahı	Yöntem	Özellikleri ve Kullanım alanları
HAF (High Abrasion Furnace)	Fırın Yöntemi	Aşınmaya dayanıklı bir fırın siyahı türüdür. Tane yapısı normal ve küçüktür. Bükülme ve deformasyona karşı çok iyi mukavemet vererek kauçuğun gerilimi ve kopma direncini artırır. Lastik içerisinde ısı birikmemesine yardımcı olur. Kablo, konveyör bandı ve kauçuk eşya yapımında, tekerlek lastiğinin sırt kısmında kullanılır.
ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace)	Fırın Yöntemi	Aşınmaya karşı çok dayanıklıdır. Normal yapılı ve tanecikleri çok küçüktür. Kauçuğun gerilim ve kopma direncini artırır.
FEF (Fast Extrusion Furnace)	Fırın Yöntemi	Aşınmaya dayanıklı olup süratli ekstrüzyon sağlar. Yapı bakımından normal ve taneleri orta büyüklüktedir.
GPF (General Purpose Furnace)	Fırın Yöntemi	Genel amaçlı kullanılan bir türdür. Normal tane büyüklüğüne sahiptir. İşlenmesi kolaydır.
EPC (Easy Processing Channel)	Kanal Yöntemi	Dayanımı sağlar. Kolay işlenir ve düşük histeriye sahiptir. Lastik yapımında, ayakkabı imalatında ve mekanik eşyalarda kullanılmaktadır.
MPC (Medium Processing channel)	Kanal Yöntemi	Dayanımı sağlar. Orta derecede işlenme özelliğine ve düşük histeriye sahiptir. Lastik yapımında, ayakkabı imalatında ve mekanik eşyalarda kullanılmaktadır.
MT (Medium Thermal)	Termal Yöntem	Dayanımı düşüktür. Yüksek yükleme kapasitesi vardır. Yumuşak yapılıdır. Mekanik eşyalarda, ayakkabı, kemer, hortum imalatında kullanılmaktadır.
FT (Fine Thermal)	Termal Yöntem	Dayanımı ve sertliği düşüktür. Yüksek uzama kapasitelidir ve yırtılmaya karşı dayanıklıdır. Doğal kauçuktan tüplerde, ayakkabı imalatında ve mekanik eşyalarda kullanılmaktadır.
Printex U	Kanal Yöntemi	Tane yapısı küçüktür. Renk verici özelliktedir.

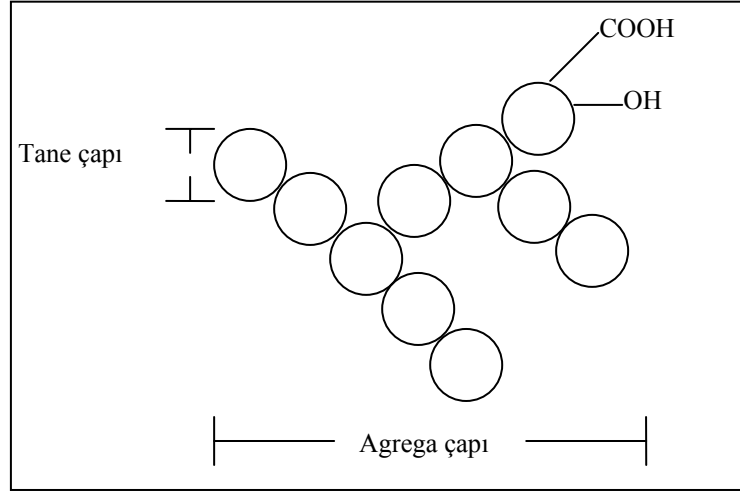
4.3.1. Mikro yapı

Karbon siyahının mikroyapısını araştırmak üzere ilk X-ray dağılım çalışması 1934 yılında yapılmıştır. Bu çalışmalarda farklı karbon siyahı çeşitlerinin birbirinden farklı kristal yapıya sahip olduğu ancak, karbon siyahının grafit ile aynı atomik pozisyonda ve ince levha (tabaka) yapısına sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.3’de grafitin şematik hücre yapısı gösterilmiştir (Hess ve Herd, 1993).



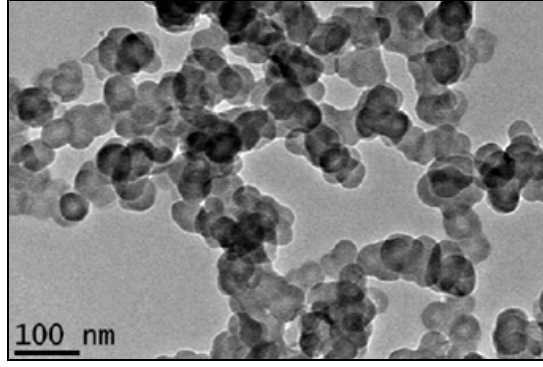
Şekil 4.3. Grafitin şematik hücre yapısı

Karbon siyahının, dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda bir yapı oluşmaktadır. Karbon siyahının tane ve agrega çapı, mikro yapısı hakkında bilgi verir (Şekil 4.4). Karbon siyahı için bu yapı üretim esnasında gaz fazda oluşmakta ve üretim şartlarına göre değişmektedir. Karbon siyahı taneleri birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, kümeler oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Kümeleşme ne kadar fazla ise yapı o kadar yüksektir. Yüksek yapılı yani çok fazla agrega kollarından oluşan karbon siyahı daha sert ve elektrik iletkenliği daha fazladır. Karbon siyahının yapısı boya endüstrisinde renk vermeyi ve malzemenin dağılımını etkilediği için oldukça önemlidir. Yapı büyüdükçe renk verme özelliği azalmaktadır (Parkash, 2010).



Şekil 4.4. Karbon siyahı yapısı

Küçük partikül boyutlu karbon siyahlarında yapılan karanlık alan elektron mikroskopisiyle grafitik yapıdaki paralel katmanların, rastgele dağılımlı konfigürasyona göre yüzeye paralelliğinin daha çok olduğu görülmüştür. Yapılan oksidasyon çalışmalarında ise, karbon siyahının oksidatif paternleri geçirimli elektron mikroskopu (TEM-Transmission Electron Microscope) ile incelenmiştir. Bu çalışmalarda, oksidasyonun, karbon yapının ortasında boşluk oluşturarak bir soğan kabuğu katmanına benzediği görülmüştür (Şekil 4.5). Karbon siyahının yüzey yapısını incelemek için benzer çalışmalar taramalı elektron mikroskopu (SEM-Scanning Electron Microscopy) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM-Atomic Force Microscopy) ile de yapılmıştır. Böylece karbon siyahının atom yapısı ve şekli, tanecik boyutu ve üç boyutlu görünüşü hakkında bilgi edinilmiştir (Hess ve Herd, 1993).



Şekil 4.5. Karbon siyahının geçirimli elektron mikroskobu ile görüntüsü (Hess ve Herd, 1993)

4.3.2. Morfolojik yapı

Karbon siyahının fiziksel özellikleri kullanım alanlarına göre farklılıklar göstermektedir. Karbon siyahı, sahip olduğu Van der Waals bağları sayesinde çok daha büyük (5000 nm ve üstü) aglomere yapı halinde bulunabilir ve aynı zamanda karıştırma veya pelletleme işlemleri sırasında kolayca ayrılabilir (Parkash, 2010). Dünyada ticari olarak üretilen karbon siyahı türlerinin genel olarak boyutu 10-500 nm arasında değişmektedir (Guthrie, 2005). Karbon siyahının partikül boyutu, elde edilmiş yöntemlerine göre de değişiklik göstermektedir (Çizelge 4.5). Karbon siyahı tanecikleri küçüldükçe birim hacimdeki yüzeyi artar ve daha fazla absorbe edileceğinden rengi koyulaşır ve bu nedenle küçük taneli siyahlar daha koyu siyah renkte görünür. Ancak bu tipteki karbon siyahı hammadde içerisinde çok daha zor karışacağından plastik üretiminde daha büyük yapıları karbon siyahı tercih edilmektedir (Hess ve Herd, 1993).

Çizelge 4.5. Bazı karbon siyahı türlerinin partikül boyutları (Parkash, 2010)

ASTM kodu	Karbon siyahı	Partikül boyutu, nm
N110	SAF-Üstün aşınmalı fırın siyahı	20-25
N220	ISAF-Orta boy yüksek aşınmalı fırın siyahı	24-33
N330	HAF-Yüksek aşınmalı fırın siyahı	28-36
N300	EPC-Kolay proses edilir kanal siyahı	30-35
N550	FEF-Hızlı ekstruzyon siyahı	39-55
N683	HMF-Yüksek modüllü fırın siyahı	49-73
N770	SRF-Yarı güçlendirici fırın siyahı	70-96
N880	FT-İnce termal siyahı	1800-200
N990	MT-Orta dereceli termal siyahı	250-350

Karbon siyahı belli bir yüzey aktivitesine sahiptir. Yüzey aktiviteleri, karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijen içeren gruplarla ilgilidir ve uçucu maddeyi oluştururlar. Sıcaklık arttıkça uçucu madde ile birlikte kütle kaybına neden olurlar. Bazı karbon siyahlarında uçucu içeriği oksidasyonla arttırılabilmektedir. Kanal siyahları yüzeylerinde fazla oksijen bulunduğundan yüksek yüzey aktivitesine sahip olurken, fırın ve termal karbon siyahlarında oksijen miktarı düşük seviyede olduğundan, bunlar normal yüzey aktivitesine sahiptirler (Parkash, 2010).

Yüzey alanı belirlemede kullanılan en yaygın yöntem Dibütilftalat absorpsiyonu olup (OAN-Oil Absorption Number), 100 gram dolgu içerisinde absorblanan dibütilftalatın hacmi olarak ifade edilir. Dibütilftalat absorpsiyonu yapılırken karbon siyahı dibütilftalat ile karıştırılır. Yüzeye tutunma değil, malzemenin yağı emmesi test edilir. Bu test ile malzemenin viskozitesi, akış karakteristiği ve renk yoğunluğu ile ilgili bilgi edinilebilir. İri taneli olan karbon siyahları daha yumuşaktır ve emme kapasitesi yüksektir. Dibütilftalat miktarı arttıkça malzeme yumuşar, yapı küçülür. Dibütilftalat azaldıkça malzeme sertleşir, yapı büyür (Parkash, 2010).

Karbon siyahının boyama kuvveti, yağ içerisinde çinko oksit ile karıştırılarak tespit edilir. Oluşan renk endüstriyel bir standartla karşılaştırılarak renk verme yüzdesi elde edilir (Parkash, 2010). Küçük

partiküller için bu değer 1-38 arasında iken, büyük partiküllü karbon siyahlarında 1-19 arasındadır (Hess ve Herd, 1993).

Karbon siyahının porozitesi, yüzey alanını ve yoğunluğu etkileyen önemli bir parametredir. Sıcaklığın etkisiyle çıkan gaz moleküllerinin oluşturduğu boşluklar poroziteyi meydana getirir. Yapı içerisinde hem açık hem kapalı porlar bulunmaktadır. Yapının içinde oluşan boşluklar yüzeye çıkamazlarsa kapalı boşlukları, çıkarlarsa açık boşlukları oluştururlar. Karbon siyahı yüzeyinde makroporlar ($por > 50nm$), mezoporlar ($2nm < por < 50nm$) ve mikroporlar ($por < 2nm$) bulunmaktadır. Yüzey alanını poroziteden yola çıkarak bulmak için yoğunluk ve gaz adsorbsiyon teknikleri kullanılabilir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlardan biri BET (Brunauer-Emmett-Teller) ile yüzey alanı ölçümüdür. Bu analiz, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Numune yüzeyinde tek bir moleküler tabakayı kaplamak için gerekli gaz miktarı (N_2) tayin edilmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisi kullanılarak yüzey alanı hesaplanmaktadır. Bu teoride bir tabakanın biyosorplamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediği ve her bir tabakada eşit biyosorplamanın olduğu kabul edilir. (Hess ve Herd, 1993). Çizelge 4.6'da farklı yöntemlerle üretilen karbon siyahlarına ait bazı fiziksel parametre değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. Karbon siyahlarına ait bazı fiziksel parametre değerleri (Parkash, 2010)

Özellik	Birim	Fırın Yöntemi	Gaz Siyahı Yöntemi	Lamba Yöntemi
Partikül boyutu	nm	10-80	10-30	110-120
Boyama kuvveti	($IRB_3=100$), %	60-130	90-130	23-35
Yağ absorplama	g/100g	200-500	220-1100	250-400
Uçucu madde	%	0,5-6,0	4-24	1-2,5
OAN	cc/100g	40-200	-	100-120
pH		6-10	4-6	6-9

IRB:Industry reference black

Bunlara ek olarak karbon siyahı pek çok üründe iletkenliği sağlayan yarı iletken bir malzemedir ve plastik eşya yapımında antistatik özelliğinden dolayı tercih edilmektedir (Hess ve Herd, 1993).

4.4. Karbon Siyahının Kimyasal Özellikleri

Karbon siyahının fiziksel özellikleri yanında yüzey yapısına ait kimyasal özellikleri de önemlidir. Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere, karbon siyahının belli bir oksijen ve hidrojen içeriği söz konusudur. Sıcaklığın etkisiyle gerçekleşen kütle kaybı ise uçucu madde olarak tanımlanır. Yüksek renk verme özelliğine sahip karbon siyahları % 12-18 uçucu madde içeriğine sahipken, kanal yöntemiyle elde edilenlerin uçucu madde miktarı % 5’dir. Uçucu madde miktarı karbon siyahının lastiklerde vulkanizasyonunu da etkilemektedir. Uçucu madde miktarı arttıkça vulkanizasyon gecikmektedir. Bu nedenle lastik üretiminde fırın yöntemi (yağ ile) ile elde edilen karbon siyahı tercih edilmektedir. Karbon siyahının yüzeyindeki oksijen miktarı arttıkça asiditesi de artmaktadır (Parkash, 2010).

Çizelge 4.7. Karbon siyahının kimyasal bileşimi (%) (Parkash, 2010)

Karbon siyahı	C	O	H	Uçucu madde	Kül
Kanal siyahı (yüksek renk veren)	88,4	11,2	0,4	18	0,10
Kanal siyahı (uzun akışlı)	90	8,7	0,8	12	0,10
Kanal siyahı (ortalama)	95,2	3,6	0,6	5	0,05
Fırın siyahı (yarı destekleyici)	99,2	0,4	0,3	1,2	0,40
Fırın siyahı (HAF)	98	0,8	0,3	1,2	0,48
Isıl yöntem siyahı	99,3	0,2	0,2	0,5	0,45

4.5. Karbon Siyahının Kullanım Alanları

Karbon siyahı başta lastik imalatında olmak üzere pek çok endüstride hammadde olarak kullanılmaktadır. Lastik imalatının yanında en çok, renk verici özelliği nedeniyle boya ve mürekkep imalatında, mukavemet

sağlamasından dolayı da plastik eşya imalatında kullanılmaktadır. Bazı karbon siyahı türleri ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Karbon siyahı lastik üretiminde kullanılan dolgu maddelerinin başında gelir ve lastiği kuvvetlendirir. Polimer molekülleri ile etkileşime giren karbon siyahı, karışımın fiziksel ve mekaniksel özelliklerini güçlendirdiği gibi süreç ucuzlatıcı ve iyileştirici özellikler de göstermektedir. Lastiğin renginin siyah olmasını sağlayan karbon siyahıdır (Parkash, 2010).

Çizelge 4.8. Karbon siyahının kullanım alanları (DPT, 2001)

	Kullanım alanı
HAF	Kablo, konveyör bandı ve kaliteli kauçuk eşya yapımında, tekerlek lastiğinin sırt kısmının yapımında kullanılır.
ISAF	Kauçuk eşya, ağır yol şartlarında kullanılan lastikler ve lastiğin yolla temas eden sırt kısmının yapımında kullanılır.
FEF	Ekstrüzyonla elde edilen kauçuk eşya, iç lastik, kablo döşeme ve tekerlek lastiği gövdesi yapımında kullanılır.
GPF	Kauçuk eşya, bisiklet iç ve dış lastiği ve özellikle otomobil lastiği gövdesinin yapımında kullanılır.
Printex U	Kaplama, mürekkep, karbon kağıdı, plastik eşya yapımında kullanılır.

Karbon siyahı organik pigmentlere göre daha yüksek boyama gücüne sahiptir ve yaygın olarak mürekkep, püskürtmeli mürekkep veya toner için siyah pigment olarak kullanılır. UV radyasyona (güneş ışığı) maruz kalan su borularının polimer bozulması ve mekanik dayanım sonrası bozulmalara karşı korunması gerekir. Karbon siyahı, bu alanda da verimli bir UV koruma sağlar ve iyi işleme özellikleri gibi ek yararları vardır. Karbon siyahı, yaygın olarak reçine ve filmlerde, özellikle hava direnci gerektiren otomobil tamponları, tel kaplama ve çelik boru astarları gibi pek çok plastik eşya üretiminde de kullanılmaktadır (Parkash, 2010).

Karbon siyahı parçacıkları mükemmel bir elektrik iletkenliği sağlayan, grafit tipi kristal yapıya sahiptir. Bu nedenle, karbon siyahı daha çok plastik, elastomer, boya, yapıştırıcı, filmler ve macunlar karıştırılarak, iletken dolgu malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca kutu, boru gibi birçok farklı

plastik eşyalar için antistatik özellikler sağladığından, mükemmel bir antistatik ajan olarak da kullanılmaktadır (Parkash, 2010).

4.6. Karbon Siyahının İnsan Sağlığına Etkileri

Karbon siyahı üretimi için en çok kullanılan yöntem olan fırın yönteminde aromatik hidrokarbonlar kullanılmakta ve bunların yakılması sonucu karbon aerosolleri oluşmaktadır. Filtre edilen gazda iki ve üç halkalı polinükleer aromatik hidrokarbonlar varken, dört halkalı PAH'lar daha çok katı üründe adsorbe halde bulunmaktadırlar. Çizelge 4.9.'da karbon siyahında bulunan PAH bileşikleri ve derişimleri verilmiştir. Bunun yanında sıvı üründe hammadde ve reaktör erozyonundan kaynaklanan önemli miktarda sodyum ve bazı elementler (1-10 ppm: Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Sr, Ti, Z; 11-50 ppm: Al, Ca, Fe, Mg, K; >50 ppm: Si, Na) ile çok az miktarda azot ve kükürt heterosiklikler de (adsorbe halde) bulunmaktadır (Rivin, 1993).

Fırın yönteminden kaynaklanan partikül emisyonu 0,1 g/kg'ın altında çıkmaktadır. 1982 yılında Kuzey Amerika'da karbon siyahı tesisinde yapılan bir araştırmada paketlenme bölümünde çalışan işçilerin ortalama 0,5 mg/m³'lük partikül madde emisyonuna maruz kaldıkları görülmüştür. Bir çok ülkede partikül madde emisyonu ile ilgili yapılan düzenlemelerde 3,5 mg/m³'lük bir limit olmasına rağmen, bu değer Almanya'da 6 mg/m³, İsviçre'de 8 mg/m³'dür (Rivin, 1993).

Çizelge 4.9. Karbon siyahındaki PAH bileşikleri (ppm) (Rivin, 1993)

Bileşikler	Kanal yöntemi (3) ^a	Fırın yöntemi (20) ^a	Isıl yöntem (5) ^a
Fluoranthene	0,2-0,5	0,1-82	1-197
Pyrene	0,1-0,3	0,1-400	1-603
Benzofluoranthenes	-	<0,01-102	0,02-20
Cyclopenta(cd)pyrene	<0,2	0,1-145	-
Benzo(a)pyrene	0,1-0,2	0,1-25	0,01-186
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,1	<0,3-35	-
Benzo(e)pyrene	0,0-0,2	0,1-40	0,1-145
Benzo(ghi)perylene	0,5-0,7	0,6-166	0,2-217
Anthanthrene	-	<0,01-26	0,2-299
Corone	0,4-0,6	0,1-219	0,3-800

^a Analizi yapılan ticari örnek sayısı

Karbon siyahının akut toksisitesini incelemek amacıyla yapılan bir çalışmada fırın ve kanal yöntemiyle elde edilen karbon siyahlarının sulu çözeltileri hazırlanmış ve oral yolla farelere verilmiştir. Çalışmada 10 g/kg vücut ağırlığını geçmediği sürece toksik etki gözlenmemiştir. Fare ve tavşanlar üzerinde yapılan bir başka çalışmada ise, vücuda peritondan enjekte edilen karbon siyahının sulu çözeltisinin herhangi bir iltihaba neden olmadığı ve deri ile temasında da herhangi bir irritasyon olmadığı görülmüştür. Ancak Romanya’da lamba yöntemi ile çalışan bir karbon siyahı fabrikasında karbon siyahına uzun süre maruz kalmış işçilerde hiperkeratozik lezyonlar (deride kabarmalar) görülmüştür (Rivin, 1993).

Karbon siyahının 1-5 µm çapındaki tanecikleri soluma yoluyla bronşitlerde birikmektedir. Burundaki partiküller ise burun boşluğu ve gırtlakta mukoza yardımıyla temizlenerek yutulmakta ve sindirim sistemine kadar gitmektedir. Alveollerdeki partiküllerin temizlenmesi ise aylar almaktadır. Yapılan araştırmalarda, lastik üretiminde karbon siyahı ile çalışanlarda kronik solunum rahatsızlıklarına, çeşitli kanser tiplerine ve kardiyovasküler sistem rahatsızlıklarına rastlanmıştır. Ancak bu durumun

birincil sebebi karbon siyahı değil çalışanların ortamdaki özücölere uzun süreli maruz kalmasıdır (Rivin, 1993).

5. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Günümüzde atık lastiklerin pirolizi ile ilgili pek çok çalışma yapılmasının yanı sıra birçok ülkede, lastiklerin pirolizini yapan kurulu tesisler de bulunmaktadır. Lastiklerin pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün ekonomik olarak değerlendirilebilir nitelikte olup literatürdeki çalışmaların çoğu bu ürünlerin karakterizasyonu ve değerlendirilmesine yöneliktir.

Napoli ve ark. (1997) yaptıkları çalışmada, 1 cm boyutunda parçalanmış lastikleri 380, 450, 550 °C piroliz sıcaklığında, azot atmosferinde (0,2 L/dak) piroliz ederek, çıkan ürünlerin değerlendirilebilir olup olmadığını araştırmışlardır. Elde edilen katı ürünün karbon içeriği, ısı değeri ve partikül madde dağılımı kömüre yakın çıkmış, bu nedenle enerji santrallerinde ön ısıtıcılarda kömür yerine kullanımının söz konusu olabileceği söylenmiştir. Sıvı üründe yapılan FT-IR ve GC analizlerinde, yapının daha çok etilbenzen, ksilen ve limonenden oluşan aromatik yapıda olduğu ve 450 °C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün 36,5 MJ/kg gibi yüksek ısıl değere sahip olmasından dolayı yakıt özelliği gösterdiği görülmüştür. Çıkan gaz ürünün ise CH₄, C₂H₄, C₂H₆ gibi hafif hidrokarbonlardan oluştuğu ve ısı geri kazanımında kullanılabileceği belirtilmiştir. Böylece piroliz sonucu elde edilen tüm ürünlerden alternatif yakıt olarak yararlanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Cunliffe ve Williams (1998b) tarafından yapılan çalışmada, atık lastikler parçalanarak statik yataklı kesikli reaktörde 5 °C/dak ısıtma hızında, 450-600 °C arasında piroliz edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı ürün verimi yaklaşık % 38 iken sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi % 58'den % 53'e azalmış, gaz ürün verimi ise % 4,5'dan % 8,9'a artmıştır. 450 °C'de piroliz edildikten sonra çıkan katı ürün 835-935 °C arasında su buharı/azot ve karbondioksit/azot gaz karışımları ile 20 °C/dak ısıtma hızında aktive edilmiştir. Böylece elde edilen katı ürünün BET yüzey alanı 61 m² den 640 m²'ye çıkartılarak aktif karbon olarak kullanımı sağlanmıştır.

Cui ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada iki farklı lastik için termogravimetrik analiz yapmış ve bu lastiklerde TG ve DTG eğrileri birbirine

çok yakın çıkmıştır. Lastiklerin yaklaşık % 64'ünün uçucu bileşiklerden, % 32'sinin karbon siyahından ve % 3'ünün külden oluştuğu görülmüştür.

Roy ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada, lastikler 10 °C/dak ısıtma hızında, 480 ve 520 °C'de, 10 kPa basınç ile vakum piroliz edilmiştir. Elde edilen katı ürünün yüzey alanı (95 m²/g) ve DBP sayısı (102 cm³/100 g), ticari karbon siyahı türleri (N100, N330, N660- BET; 36-138 m²/g, DBP; 90-113 cm³/100 g) ile karşılaştırılmış, düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta elde edilen katı ürünün karbon siyahı özellikleri taşıdığı görülmüştür. Bu çalışmaya göre, piroliz ile elde edilen katı ürünün konveyör bandı, plastik eşya yapımı ve yol dolgu maddesi olarak kullanımı mümkün olabilmektedir. Elde edilen sıvı ürün ise, yüksek ısı değeri (44 MJ/kg) ve kimyasal yapısı bakımından yakıt olarak kullanım için uygun görülmüştür. Yapılan distilasyon analizi sonucu sıvının, hafif fraksiyonları içeren kısmının BTEX, limonen gibi kimyasallar için hammadde olabileceği, ağır fraksiyonlu kısmının ise iyi kalite kok üretiminde kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Laresgoiti ve ark. (2000)'nın yaptığı bir diğer çalışmada, lastikler 2-3 cm boyutunda parçalanmış ve 15 °C/dak ısıtma hızında, 400-700 °C'de, 1dm³/dak hızında azot gazı beslenerek piroliz edilmiştir. Yapılan GC/TCD ve GC/FID analizlerine göre çıkan gazın CO, CO₂, H₂S ve CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ gibi hidrokarbonlardan oluştuğu görülmüştür. Çalışmada, düşük piroliz sıcaklıklarında lastiğin bozunması tam olarak gerçekleşmediğinden ikincil reaksiyonların gerçekleştiği, bu durumda da C₁, C₂ ve C₃'lerin daha çok olduğu, sıcaklık arttıkça C₄'lü hidrokarbonların daha baskın olduğu gözlenmiştir.

Helleur ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada 1 cm boyutunda parçalanmış lastikler, 550 °C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz olarak azot kullanılarak 0,6 saniye hızlı piroliz edilmiştir. Elde edilen katı ürün için karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra 20 °C/dak ısıtma hızında, azot atmosferinde dört saat karbonizasyon, ardından 900 °C'de bir saat aktifleştirme yapılmıştır. Aktifleştirmenin ikinci aşamasında sürükleyici gaz CO₂ ve su buharı ile yer değiştirmiştir. Elde edilen katı ürünlerin sulu ortamda metilen mavisi, fenol ve ağır metal (Cu²⁺, Pb²⁺) gideriminde aktif karbon olarak kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

Rodriguez ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, atık lastikler 2-3 cm boyutlarında parçalanarak 300-700 °C piroliz sıcaklığında, azot atmosferinde piroliz edilerek, çıkan katı sıvı ve gaz ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Piroliz sıcaklığının 500 °C'nin üzerinde ürün verimlerine etkisinin olmadığı, buna göre 500 °C'de katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin sırasıyla % 44,8, % 38, % 17,2 olduğu görülmüştür. 500-700 °C arasında katı üründe yapılan elementel ve ısıl değer analiz sonuçları birbirlerine ve kükürt değeri hariç ticari karbon siyahı değerlerine çok yakın çıkmıştır. Buna göre, lastiğin yapısındaki kükürtün % 50'sinin piroliz işlemiyle katıda kaldığı, bu nedenle katı ürünün toz halde karbon siyahı gibi kullanımının yarı destekleyici olabileceği belirtilmiştir. Yapılan GC/MS ve ısıl değer analizlerine göre ise sıvı ürünün karbon aralığının C₅—C₂₀ arasında olduğu ve 42 MJ/kg ısıl değere sahip olduğu, distilasyon analizlerine göre ise sıvı ürünün % 60'lık kısmının kaynama noktası aralığının (150-370 °C) dizel yakıtı benzediği görülmüştür. Çıkan gaz üründe ise yapı daha çok C₁—C₄ hidrokarbonlardan, bunun yanında da CO, CO₂ ve SH₂'den oluşmaktadır.

Gonzalez ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, 0,2-1,6 mm çapındaki araç lastikleri, 5-20 K/dak ısıtma hızında, 350-700 °C piroliz sıcaklığında, atmosferik basınçta, 75 cm³/dak'lık azot akışı ile piroliz edilmiştir. Katı ürün verimi % 37-40, sıvı ürün verimi yaklaşık % 55 ve gaz ürün verimi % 4-11 çıkmıştır. 28 MJ/kg'lık ısıl değer sahip katı ürünün yakıt olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır. 550-575 °C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan ve hidroksil bileşiklerden oluştuğu bu nedenle kimyasal elde etmek için hammadde olarak veya sıvı yakıt olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Elde edilen gaz ürünün ise H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ ve C₂H₆'dan oluştuğu görülmüştür.

Pakdel ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, atık lastikler vakum piroliz (<12 kPa) ile 440-570 °C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Elde edilen sıvı ürün için GC/MS analizleri yapılarak lastiklerin pirolizi sonucu oluşan en baskın bileşik olan *dl*-limonen oluşumu incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda 480 °C'de katı, sıvı ve gaz ürün verimleri sırasıyla % 39,3, % 53,7 ve % 7 olarak ve en yüksek *dl*-limonen konsantrasyonu aynı sıcaklıkta sıvı ürün içerisinde % 3,6

olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, 500 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda limonenin, trimetilbenzen, inden ve *m*-cymene'e dönüştüğü gözlenmiştir.

Leung ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, lastikler tüp reaktörde 1200 °C/dak ısıtma hızında, 500-1000 °C'de, 0,12 Nm³/saat hızla azot gazı beslenerek piroliz edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı ürün verimi sıcaklık 500 °C'den 800 °C'ye çıktıkça % 37'den % 36'ya azalmış, 800 °C'nin üstünde ise % 34'e düşmüştür. Yapılan GC/TCD ve GC/FID analizlerine göre piroliz ile toplanan gazın H₂, CO, CO₂, H₂S ve CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆ gibi hidrokarbonlardan oluştuğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça (500-1000°C) H₂, bunun yanında piroliz sıcaklığı 500 °C'den 900 °C'ye arttıkça CH₄ içeriği azalmış, CO ve CO₂ artmıştır. C₂H₄, C₂H₆ içeriği sıcaklık 500 °C'den 800 °C'ye arttıkça artmış daha yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. C₃ ve C₄'lü bileşikler ise 500 °C'den 700 °C'ye arttıkça artmış daha yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. Gaz ürün için en yüksek ısı değeri 700 °C'de 37 MJ/Nm³ olarak elde edilmiştir. Çalışmada, elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünün yüksek kalitede ticari değeri olduğu, bu nedenle de piroliz ile enerji geri kazanımının sadece gaz ürünü değil çıkan tüm ürünleri kapsaması gerektiği vurgulanmıştır.

Zabaniotou ve Stavropoulos (2003) yaptıkları çalışmada lastikleri 70-90 °C/dak. ısıtma hızında, 390-890 °C arasında, taşıyıcı gaz olarak 30 cm³/dak hızında He gazı kullanarak piroliz etmişlerdir. Piroliz sonucunda sıcaklık arttıkça katı ürünün veriminin azaldığı, sıvı ve gaz ürün veriminin ise arttığı gözlemlenmiştir. Çıkan katı ürüne aktifleştirmek için CO₂ ve buhar ile 950 °C'de gazlaştırma işlemi yapılmış ve katı ürünün yüzey alanı 600 m²/g'a çıkartılarak ticari aktif karbon seviyesine ulaştırılmıştır.

Williams ve Brindle (2003) yaptıkları çalışmada, 1-1,4 mm boyutunda parçalanmış lastikler ve 10 °C/dak ısıtma hızında, 500 °C'de, katalizörlü (zeolit) ortamda sabit yataklı reaktörde piroliz edilmiştir. Katalizör olarak Y-zeolit ve ZSM-5 kullanılan piroliz deneylerinde, gözenekliliği daha az olmasından dolayı ZSM-5 (CBV-400, CBV-780) katalizörlüğünde çıkan sıvı ürünün Y-zeolit katalizörlüğünde çıkana göre daha düşük aromatik bileşik içerdiği görülmüştür. Y-zeolit (CBV-400)'in silika/alumina oranı düşük olduğundan, yüksek yüzey

aktivitesine sahiptir ve dolayısıyla Y-zeolit (CBV-780) ile karşılaştırıldığında daha yüksek aromatik hidrokarbon içerikli ürün elde edilmiştir.

Li ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, tellerinden ayrıldıktan sonra 13-15 mm boyutlarında parçalanmış lastikler döner fırın reaktörde 450-650 °C arasında piroliz edilmiştir. Reaktör piroliz sırasında 0,5 rpm hız ile döndürülmüştür. Piroliz sıcaklığı 450 °C'den 650 °C'ye arttıkça katı ürün verimi % 43,9'dan 38,8'e azalmış, gaz ürün verimi ise % 13,1'den % 18,3'e artmıştır. Sıvı ürün verimi yaklaşık olarak % 43 civarında çıkmıştır. Elde edilen katı ürünün BET yüzey alanı değeri 89,1 m²/g çıkmıştır. Daha sonra katı ürün için 850-950 °C arasında 0,3 L/dak'lık karbondioksit akışı ile yapılan aktifleştirme ile yüzey alanı 306 m²/g'a çıkarılmıştır. Elde edilen sıvı ürünün yüksek ısı değeri (40-42 MJ/kg), uygun viskozite (1,6-3,7 cS) ve kükürt içeriği (% 0,97-1,54) nedeniyle yakıt olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki en yüksek benzen, toluen, ksilen, stiren ve limonen konsantrasyonu sırasıyla % 2,09, % 7,24, % 2,13, % 5,44'dür. Distilasyon testi sonuçlarında sıvı ürünün % 39,2-42,3'ünün hafif naftadan, % 32,4-33,2'sinin orta naftadan, % 25,5-28,5'inin ağır naftadan oluştuğu ve yakıt özelliği olarak dizele benzediği görülmüştür.

Laresgoiti ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, lastikler 2-3 cm boyutunda parçalanmış ve 15 °C/dak ısıtma hızında, 300-700 °C piroliz sıcaklığında, 1dm³/dak hızında azot gazı beslenerek piroliz edilmiştir. Piroliz sıcaklığının 500°C'nin üstünde sıvı ve gaz ürün verimi açısından etkisinin olmadığı görülmüştür. 500°C piroliz sıcaklığında % 45 katı ürün, % 38 sıvı ürün ve % 17 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 42,6MJ/kg, kükürt içeriği ise % 1-1,4 bulunmuştur. Çalışmada piroliz sıcaklığı arttıkça sıvı ürünün aromatik içeriğinin arttığı görülmüştür. Buna göre, naftalen, fenantren, fluoren ve difeniller sıvı ürünün yapısında bulunan en belirgin polisiklik aromatikler olarak belirlenmiştir. Sıvı ürünün yakıt değerini araştırmak üzere distilasyon deneyleri yapılmış ve % 20'lik kısmın 160 °C'nin altında, % 10'unun 160-204 °C arasında, % 35'inin ise 204-350°C arasında kaynadığı görülmüştür. Ticari yakıtlarla karşılaştırıldığında distilasyon aralıklarının dizele yakın olduğu görülmüştür.

Pozan ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada atık lastiklerin fırın reaktörde, 900 °C’de pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün aktif karbon olarak değerlendirilmesi olanakları incelenmiştir. altı saat sonundaki fenol derişimleri dikkate alınarak Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilip karşılaştırılmış ve deneysel sonuçların Langmuir izotermiyle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Fenol derişiminin 100 ppm değerinden 500 ppm değerine yükselmesiyle 25 °C’deki % adsorpsiyon değerinin 87’den 37’ye düştüğü görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinde aktif karbon miktarının arttırılmasıyla, uzaklaştırılan % fenol miktarının da arttığı görülmüştür. Çalışmada elde edilen 500 m²/g civarında yüzey alanına sahip aktif karbonun maksimum 1 gramı ile, 500 ppm gibi yüksek bir derişime sahip olan fenol çözeltisinin % 93,33’ünü tutabildiği görülmüştür.

Huang ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, 1-3 mm çapında parçalanmış lastikler 500 ve 700 °C’de piroliz edilmiş ve elde edilen katı ürünler için XRD analizi yapılarak sonuçlar ticari karbon siyahı HAF N660 ile karşılaştırılmıştır. Piroliz ile elde edilen katı ürünlerde, lastiğin karbon siyahına göre çok daha fazla inorganik madde içermesinden dolayı karbon siyahından farklı olarak ZnO ve ZnS piklerine rastlanmıştır. Bunun yanında, piroliz sıcaklığı arttıkça ZnS konsantrasyonunun da arttığı görülmüştür.

Unapumnuk ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, 1-2 mm boyutlarında parçalanmış lastikler 1, 5, 10 °C/dak ısıtma hızlarında, 500-1000 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (0,47 L/dak) piroliz edilmiştir. Sıvı ürün verimi 550-600°C’de, 5 °C/dak ısıtma hızlarında en yüksek değerini almıştır. Sıvı üründe yapılan FT-IR, GC/MS analizlerine göre, yapı olefinik gruplardan ve aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Sıvı ürün yapısında bulunan en baskın bileşikler ise sikloheksan, benzen, naftalenin alkali izomerleridir. Çalışmada, piroliz koşullarını değiştirerek sıvı ürün kalitesinin arttırılabileceğinin mümkün olduğu söylenmiştir.

Unapumnuk ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, 1-2 mm boyutlarında parçalanmış lastikler (TDF) 1, 5, 10 °C/dak ısıtma hızlarında, 325-1000 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (0,47 L/dak) piroliz edilmiştir. Çalışmada, TDF içerisindeki kükürdün piroliz sonrası katı üründen giderimi

araştırılmıştır. Yapılan piroliz deneyleri sonucu kükürt giderim veriminin ısıtma hızı arttıkça arttığı, sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. Buna göre, en yüksek giderim 10 °C/dak ısıtma hızında, 350 °C’de elde edilmiştir.

Murugan ve ark. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, parçalanmış atık lastikler vakum piroliz ile 450-650 °C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Piroliz sonunda % 50 sıvı, % 40 gaz ve % 10 katı ürün elde edilmiştir. Piroliz sonucu toplanan sıvı ürünün dizele eş değer yakıt olarak kullanılmasının araştırıldığı bu çalışmada, % 10, % 30 ve % 50 oranında sıvı ürün dizel yakıt ile karıştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda dizel ve sıvı ürün karıştırılan yakıtlarda yüksek viskozite ve düşük uçuculuk özelliğinden dolayı egzoz gazlarının sıcaklıkları dizele göre daha yüksek çıkmıştır. Hidrokarbon emisyonlarına bakıldığında, sıvı ürün yapısındaki PAH bileşiklerinden dolayı % 10, % 30 ve % 50’lik karışımların hidrokarbon emisyonlarının dizelden sırasıyla % 3, % 15 ve % 21 daha fazla çıktığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, CO ve NOx emisyonları da karışımlarda dizele kıyasla daha fazla çıkmış, ateşlemede gecikme süresi daha uzun olmuştur. Sonuç olarak, aromatik içeriğin ve viskozitenin azaltılması ile sıvı ürünün dizel eş değeri yakıt olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Zhang ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada lastikleri katalizörlü (Na₂CO₃, NaOH) ortamda, 20 °C/dak. ısıtma hızında, 450-600 °C arasında vakum piroliz (3,5-10 kPa) yaparak sıvı ürün verimlerindeki değişiklikleri incelemiştir. Çalışmada NaOH kullanılarak yapılan pirolizde en yüksek sıvı ürün veriminin % 49,7 ile 480 °C’de elde edildiği görülmüştür. Her ne kadar pirolizde ürün verimine önemli bir etkisi olmadığı görölse de, sıvı ürünün en baskın bileşiğini oluşturan *dl*-limonen Na₂CO₃’ın katalizörlüğünde 500 °C piroliz sıcaklığında % 12,39 ile en yüksek değerini almıştır. Vakum piroliz sonucu elde edilen gaz ürünün bileşimini ise H₂, CO, CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆ gibi hidrokarbonlar oluşturmaktadır. Elde edilen pirolitik katının ise 67,96 m²/g BET yüzey alanı ile ticari karbon siyahı türleri N550 ve N660’ın arasında bir yüzey alanına sahip olduğu ve atmosferik basınçta yapılan pirolizlere göre katı ürünün yüzeyinde daha az kalıntı bileşik olduğu belirtilmiştir.

Mui ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada, 100 gr parçalanmış lastik 18 litrelik fırın reaktör içerisinde 673-1173 K arasında azot atmosferinde, 1-20

K/dak ısıtma hızlarında, 1-4 saat bekleme süresinde piroliz edilmiştir. Sıcaklık ve bekleme süresi katı ürün ve yüzey alanını etkileyen parametreler iken, ısıtma hızı ve partikül boyutu katı ürün verimi üzerinde etkin olmamıştır. Elde edilen sonuçlara göre katı ürün veriminin sıcaklığın 673 K'den 1173 K'e artmasıyla % 50,1'den % 32,3'e azaldığı görülmüştür. 773 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüzey alanı artmamış ve bu sıcaklıkta iki saat bekleme süresinde elde edilen katı ürün için asit mavisi (AB25) ve asit sarısı (AY117) için giderim verimleri Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Tempkin, Toth ve Sips izotermine göre araştırılmıştır. Redlich–Peterson izoterminin bu çalışmaya en uygun izoterm olduğu görülmüş ve elde edilen katı ürünün boyar madde gideriminde aktif karbon olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

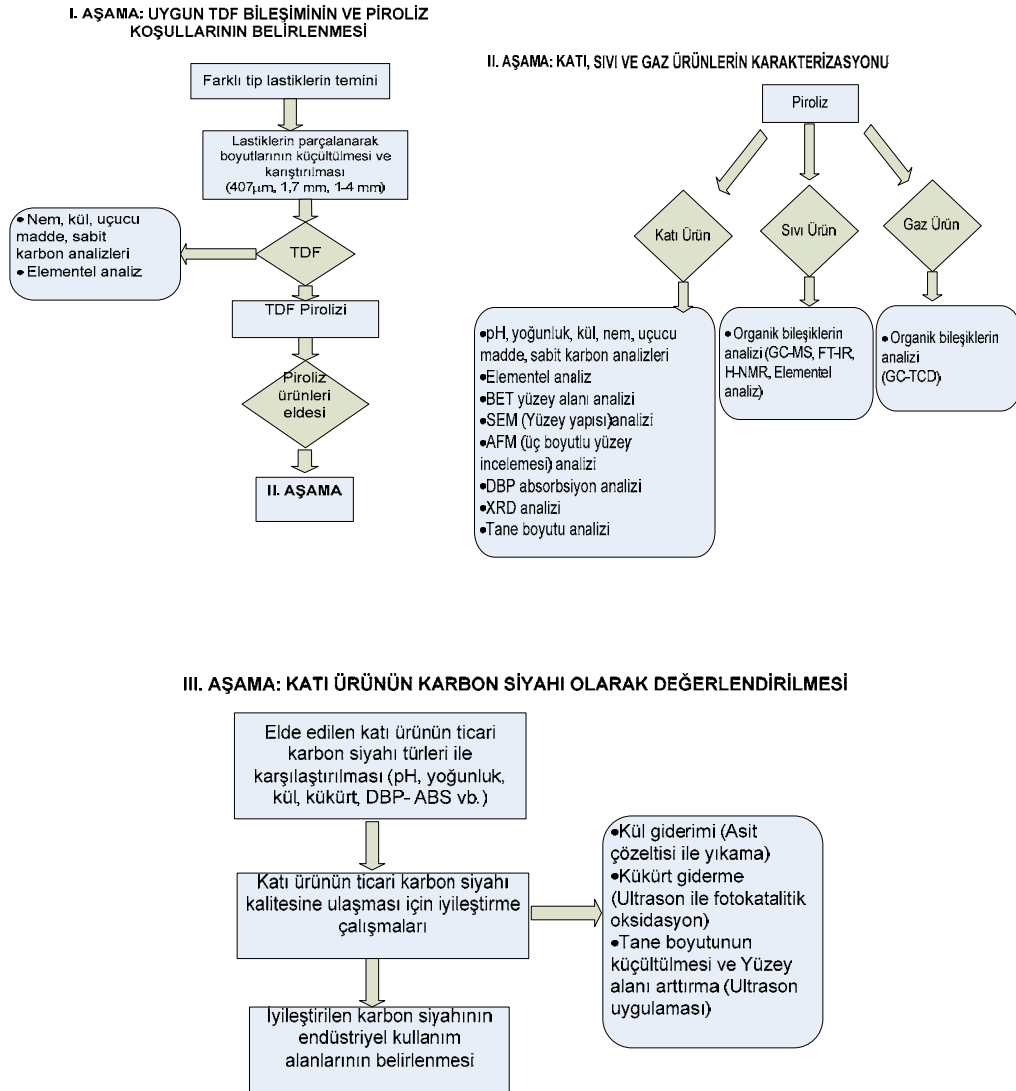
Lopez ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada lastikler sürekli bir konik reaktör içerisinde 425-600 °C sıcaklıklarında piroliz edilmiş ve % 9,2-11,5 katı ürün, % 44,5-55 sıvı ürün, % 1,8-6,8 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün karbon aralığının C₅-C₁₀ arasında olduğu ve sahip olduğu limonen, izopiren ve BTX fraksiyonları nedeniyle yakıt ve kimyasal madde elde edilmesinde kullanılabileceği belirtilmiştir. Katı ürünün aktif karbon olarak kullanımında 120 m²/g'den düşük BET yüzey alanına sahip olmasından dolayı aktifleştirme işleminin yapılması, yüksek kükürt içeriğinin ise giderilmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

Lopez ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada granül hale getirilmiş atık lastikler atmosferik basınçta, 550 °C'de piroliz edilmiş ve % 40 katı, % 46,1 sıvı ve % 13,9 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Piroliz ile lastikte bulunan kükürdün % 60'ı katı üründe kalmıştır. Elde edilen katı ürünün yapısı daha çok karbondan oluşurken, yapılan XRD analizi ile ZnO ve ZnS piklerine de rastlanmıştır. Katı ürünün BET yüzey alanı ise 64 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen sıvı ürünün karbon aralığı C₅-C₂₄ arasında olup 43,2 MJ/kg'lık ısı değere sahiptir. Sıvı ürünün yapı olarak % 48'inin uçucu organik bileşiklerden, % 34'ünün PAH'lardan, geri kalan kısmının ise alifatiklerden oluştuğu görülmüş, yoğunluk ve viskozitesine bakıldığında sıvı ürünün yapı olarak dizele benzediği belirtilmiştir. Piroliz sonucu çıkan gaz ürünün ise daha çok metan ve bütandan oluştuğu ve ısı değerin 68 MJ Nm⁻³ olduğu belirlenmiştir.

Yapılan literatür taramasından elde edilen veriler ışığında bu tezin literatüre katkısını şu şekilde özetlemek mümkündür: Öncelikle, bugüne kadar gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında sadece hedef ürüne odaklanıldığı, piroliz işlemiyle ilgili olarak bütünsel bir yaklaşımın bulunmadığı görülmüştür. Bu tezde ise ülkemizde gerektiği şekilde değerlendirilemeyen atık lastiklerin piroliz yoluyla faydalı ürüne dönüştürülmesi, atık lastiklerin homojen bir yapıda (TDF) piroliz edilerek işletme kolaylığının sağlanması, salt ürünün özelliklerine odaklı piroliz çalışmaları yerine tüm piroliz ürünlerinin karakterizasyonu ve nihai olarak da elde edilen ürün özelliklerinin daha kaliteli bir yapıya kavuşturulması amacıyla yapılan iyileştirme çalışmaları sonrasında gerçekten ticari olarak kullanılabilecek kalitede bir ürün eldesi sağlanmıştır. Böylece, gerek ulusal gerekse uluslararası literatüre ciddi anlamda bütünsel bir katkıda bulunulduğu gibi, reel sektör açısından da uygulamaya dönük son derece önemli bulgular elde edilmiştir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez, farklı tipteki atık lastiklerden en uygun TDF bileşiminin elde edilmesi ve piroliz koşullarının belirlenmesi, piroliz sonrası oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin karakterizasyonu ve katı ürünün karbon siyahı olarak değerlendirilmesi olmak üzere üç farklı aşamadan oluşmuştur (Şekil 6.1). Tezin tüm aşamalarındaki uygulamalar kapsamında, şahitli olarak yapılan analizler ise Çizelge 6.1’de özetlenmiştir.



Şekil 6.1. Tezin aşamaları

Çizelge 6.1 Tez kapsamında yapılan analizler

	TDF					Piroliz Ürünleri			İyileştirme çalışmaları		Ticari karbon siyahı		
	TDF1	TDF2	TDF3	TDF4	TDF5	Katı	Sıvı	Gaz	AÜ ^a	SÜ ^b	HAF N330	FEF N550	Printex U
Nem, kül, uçucu madde, sabit karbon tayini	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x
Elementel analiz	x					x	x				x	x	x
Isıl değer analizi	x					x			x	x	x	x	x
TGA analizi	x												
pH analizi						x			x	x	x	x	x
Yoğunluk analizi						x			x	x	x	x	x
Tane boyutu analizi						x			x	x	x	x	x
SEM analizi	x					x			x	x	x		x
BET analizi						x			x	x	x	x	x
XRD analizi	x					x			x	x	x	x	x
AFM analizi						x			x	x	x	x	x
OAN analizi									x	x			
Dioksin/furan analizi						x	x	x					
Renk analizi						x			x	x	x	x	x
GC/MS analizi							x						
GC/TCD analizi								x					

^aAÜ: Ara ürün

^bSÜ: Son ürün

6.1. Uygun TDF Bileşiminin ve Piroliz Koşullarının Belirlenmesi

Bir geri dönüşüm firmasından belirli aralıklarda parçalanmış halde temin edilen farklı tipteki atık lastikler (SBR-Stiren Bütadien Kauçuğu ve CBR-Cis Polibütadien Kauçuğu) karıştırılarak beş farklı boyutta TDF haline (**TDF1**; 1-4 mm, **TDF2**; 1,7 mm, **TDF3**; 407 µm, **TDF4**; % 50 TDF1 ve % 50 TDF2 (1:1), **TDF5**; % 50 TDF2 ve % 50 TDF3 (1:1)) getirilmiştir (Şekil 6.2). Lastiklerin çeşitli boyutlarda parçalanıp homojen bir şekilde karıştırılmasıyla elde edilen TDF’lerin fiziksel ve kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla, nem, kül, uçucu madde, sabit karbon tayini, elementel analiz ve ısı değer analizleri yapılmıştır.



Şekil 6.2. TDF örneği

6.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayinleri

ASTM D-3173’e göre yapılan “**nem miktarı**” tayininde, 250 µm’lik elekten geçirilen örnekten 1 gr alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış kroze konularak, sıcaklığı 110 °C olan etüvde 1 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılarak, nem miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Nem, \%} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (1)$$

A: Örneğin ağırlığı, gr.

B: Etüvden çıkan örneğin ağırlığı, gr.

ASTM D-3174'e göre yapılan "**kül miktarı**" tayininde, nem analizinden çıkan kroze ve örnekler soğuk kül fırınına konulmuş ve sıcaklık 1 saat içerisinde 450-500 °C olana kadar kademeli olarak ısıtılmıştır. Isıtmaya, sıcaklık ikinci saatin sonunda 700-750 °C olacak şekilde devam edilmiş, sıcaklık 750 °C'de iken 2 saat daha bekletilmiştir. Dördüncü saatin sonunda kül fırınından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Kül, \%} = [(A-B) / C] \times 100 \quad (2)$$

A: Fırından çıkan kroze+kül ağırlığı, gr.

B: Boş krozenin ağırlığı, gr.

C: Örneğin ağırlığı, gr.

ASTM D-3175'e göre yapılan "**uçucu madde miktarı**" tayininde ise 250 µm'lik elekten geçirilen örnekten 1 gr alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış kroze konulmuştur. Kroze, soğuk fırına konulduktan sonra sıcaklık 950 °C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 950 °C'ye yükseldikten sonra 7 dakika bekletilmiş ve kroze fırından alınmıştır. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık kaybı, \%} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (3)$$

A: Örneğin ağırlığı, gr.

B: Fırından çıkan örneğin ağırlığı, gr.

$$\text{Uçucu Madde, \%} = C - D \quad (4)$$

C: Ağırlık kaybı, %.

D: Nem, %.

Uçucu madde miktarı belirlendikten sonra, “**sabit karbon miktarı**” ASTM D-3172’ye göre aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit Karbon, \%} = 100 - (\text{nem, \%} + \text{kül, \%} + \text{uçucu madde, \%}) \quad (5)$$

6.1.2. Elementel analiz

Organik bileşiklerdeki C, H, O, N, S elementlerinin miktar tayini elementel analiz cihazı ile yapılmaktadır. Örnekler yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda katalitik yakma prensibi ile yakılmakta ve oluşan yanma gazları ayrı ayrı kolonlarda tutulduktan sonra her birinin örnekteki miktarı termal iletkenlik dedektörü aracılığıyla belirlenmektedir. Çalışmada, elementel analiz cihazına verilmek üzere 1-2 mg örnek alınmış ve analizler Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Fisons EA 1108 CHNS-O Elementel analiz cihazında yapılmıştır (Şekil 7.3).



Şekil 6.3. Elementel Analiz Cihazı

6.1.3. Isıl değer analizleri

Kalorimetre, kapalı bir sistem içinde ağırlığı bilinen örneğin yanması sonucunda açığa çıkan ısının ısı sensörleri yardımıyla tespit edilmesi prensibiyle çalışmaktadır. Bu analiz, ASTM D-5865 metoduna göre, 080237 no'lu AÜBAP projesi kapsamında temin edilen, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Katı Atık Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan IKA C200 marka kalorimetre cihazı (Şekil 6.4) ile ön işlem gerektirmeden yapılmıştır.



Şekil 6.4. Kalorimetre Cihazı

6.1.4. TGA analizi

DTA-TGA analizleri, minerallerin veya farklı türdeki kimyasal maddelerin sıcaklık artışı karşısında göstermiş oldukları ağırlık ve enerji değişimlerini grafiksel olarak belirlemek için kullanılır. Bu analiz yardımıyla, minerallerdeki kristalografik dönüşümler, erime, bozunma, su kaybı gibi özellikler belirlenir. Bu analiz, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde bulunan SETERAM SETSYS EVOLUTION, TGA-DTA/DSC termogravimetrik analiz sistemi ile ön işlem gerektirmeden yapılmıştır (Şekil 6.5).



Şekil 6.5. Termogravimetrik Analiz Cihazı

6.1.5. Piroliz çalışmaları

Piroliz çalışmaları, 080237 no’lu AÜBAP projesi kapsamında temin edilen, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Katı Atık Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör, 380 S paslanmaz çelikten yapılmış olup, 240 cm^3 hacminde sabit yataklı Heinze tipi reaktördür. Bu reaktörü 4000 Watt gücünde, rezistanslı, izolasyonu yapılmış bir fırın çevrelemektedir. Konik ağzılı reaktör çıkış borusuna teflon bant sarılarak, sıvı ürünün yoğunlaşarak toplandığı sisteme, sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır (Şekil 6.6).



Şekil 6.6. Piroliz Reaktörü

Piroliz deneylerinde kullanılan hammadde farklı boyutlarda parçalanmıştır. Piroliz işleminde 1-4 mm, 1,7 mm ve 470 µm'lik TDF1, TDF2, TDF3 ve 1-4 mm ve 1,7 mm'nin % 50 oranında karıştırılmasıyla elde edilen TDF4 ve 1,7 mm ve 470 µm'nin % 50 oranında karıştırılmasıyla oluşan TDF5 olmak üzere toplam beş farklı boyutta TDF örneği kullanılmıştır. Daha sonra TDF örnekleri (10 gr) reaktöre yerleştirilmiş, sıvı toplama kapları ile bağlantıları yapılmış, kaçakları önlemek amacıyla bağlantı yerleri teflon bant ile iyice sarılmıştır. Sıvı ürün toplama kapları, 108Y267 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında temin edilen HOSHIZAKI marka buz makinesinden elde edilen buzların kullanıldığı buz banyosuna yerleştirilmiştir. Daha sonra, reaktörün kontrol panelindeki voltaj ayarı ile ısıtma hızı sırasıyla 1, 5, 10, 35 °C/dak olarak düzenlenmiş, piroliz sıcaklığı 350-600 °C arasında altı farklı sıcaklıkta set edilmiştir. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra bir saat beklenerek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır. Bağlantılar sökülerek sıvı toplama kapları içinde biriken katran+su karışımı diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve ayırma hunisi yardımı ile katran ve su birbirinden ayrılmıştır. Sıvı ürün (katran), susuz Na₂SO₄'tan süzölmüş ve daha sonra 108Y267 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında temin edilen IKA marka döner evaporatörde çözücüsü (DCM) uzaklaştırılarak kalan miktar belirlenmiştir. Katı ürün miktarı reaktörde kalan miktar tartılarak hesaplanmış, gaz ürün miktarı ise katı ve sıvı ürün verimleri hesaplandıktan sonra farktan bulunmuştur.

Piroliz deneyleri en az üç tekrarlı yapılmış olup, toplam 137 piroliz deneyinin 89 adedi optimum TDF bileşiminin belirlenmesi, 48 adedi ise ısıtma hızının ürün verimlerine etkisinin görülmesi amacıyla yapılmıştır.

6.2. Katı, Sıvı ve Gaz Ürünlerin Karakterizasyonu

Piroliz sonrası elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerde yapılan tüm analizler Çizelge 6.1'de verilmiş, bu analizlerle ilgili ayrıntılı bilgi ise bu bölümün devamında sunulmuştur.

6.2.1. pH analizi

Elde edilen katı üründe ASTM D-1512'e göre yapılan pH tayininde, 1,5 gr örnek alınmış ve 50 ml'lik behere konulmuştur. 20 ml saf su ve birkaç damla aseton ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda üç dakika karıştırılmış ve daha sonra pH metre ile ölçüm yapılmıştır.

6.2.2. Yoğunluk analizi

Elde edilen katı üründe ASTM D-1513'e göre yapılan yoğunluk tayininde, darası alınmış bir mezüre kütlesi belli olan bir miktar örnek konulmuş ve örneğin mezürde kapladığı hacim belirlenmiştir. Kütlenin hacme bölünmesiyle yoğunluk hesaplanmıştır.

6.2.3. SEM analizi

Bu analiz ile katı ürün örneklerinin yüzeyleri nanometre boyutuna kadar incelenebilmektedir. Analiz için Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss SUPRA 50VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 6.7). Alınan bir miktar örnek altın ile kaplanarak cihaza verilmiş ve farklı büyütmelelerde yüzey incelemesi yapılmıştır. Aynı cihazla örneklerin tane boyutu da ölçülmüştür.



Şekil 6.7. Taramalı Elektron Mikroskobu

6.2.4. BET analizi

Bu analiz ile katı ürün örneklerinin yüzey alanları belirlenmektedir. Analiz için Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantochrome Autosorb 1-C marka BET cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.8). Ölçüm için 9 mm'lik BET hücresi tartılmış ve bir miktar örnek eklendikten sonra tekrar tartım yapılmıştır. Tartımı yapılan örnek, cihaza yerleştirilerek 300 °C'de 17 saat gaz giderimine bırakılmış ve örneğin cihazda doğrudan ölçümü yapılarak yüzey alanı belirlenmiştir.



Şekil 6.8. BET cihazı

6.2.5. XRD analizi

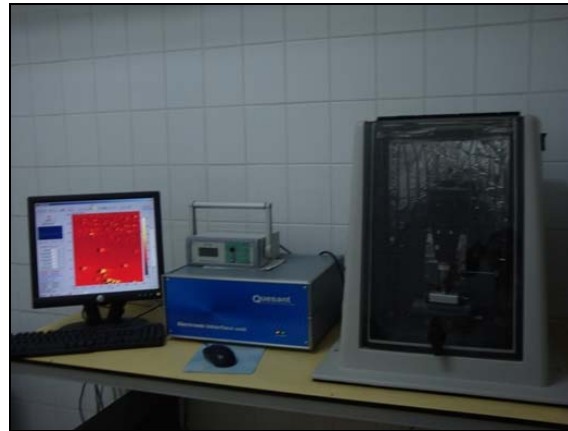
XRD ile malzeme yapısı (kristalin/amorf) ve kalitatif minerolojik analiz yapılabilmektedir. Analiz için Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku Rint 2200 marka XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.9). Alınan katı ürün örneklerinin doğrudan XRD cihazına verilmesiyle ölçüm yapılmıştır.



Şekil 6.9. XRD cihazı

6.2.6. AFM analizi

Elde edilen katı ürünlerin yüzey yapısına ait bilgi edinmek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile üç boyutlu yüzey incelemesi yapılabilmektedir. Analiz, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarında mevcut olan cihaz ile yapılmaya çalışılmış ancak cihazın kalibrasyonunda yaşanan sorunlar nedeniyle sonuç alınamamıştır. Daha sonra analiz için, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan Quesant marka AFM cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.10). Analiz noncontact mod'da gerçekleştirilmiş ve bu analizle, yapının yüzey morfolojisi incelenmiştir.



Şekil 6.10. Atomik kuvvet mikroskobu

6.2.7. OAN/DBP (Yağ absorplama) analizi

Tez öneri formunda DBP (Dibutyl Phthalate Absorption) analizi olarak verilen, ancak hizmet alımı yapılan firma tarafından OAN (Oil Absorption Number) analizi olarak ifade edilen ve ASTM D2414'e göre yapılan bu analiz için Alman EVONİK Industries şirketinden hizmet alımı yapılmıştır. OAN analizi yapılırken karbon siyahı dibütilfitalat ile karıştırılmıştır. Bu analizle yüzeye tutunma değil, malzemenin yağı emmesi test edilmektedir. 100 gram dolgu içerisinde absorblanan dibütilfitalatın hacmi ml olarak hesaplanmıştır.

6.2.8. Dioksin/furan analizi

Piroliz sırasında çıkan katı, sıvı ve gaz üründe yapılan dioksin/furan analizi için, TÜBİTAK-MAM'dan hizmet alımı yapılmıştır. Örnekleme içinse tarafımıza gönderilen XAD adsorban kullanılmıştır (Şekil 6.11). 400 °C sıcaklık ve 5, 10, 35 °C/dak'lık ısıtma hızında gerçekleşen çalışma koşullarında 5 tekrar yapılarak, toplam 3'er adet XAD (polisitren-divinilbenzenpolimer) ile 15'er kez piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Örnekler toplandıktan sonra, soğuk zincir bozulmadan TÜBİTAK-MAM'a ulaştırılmış ve gerekli ekstraksiyon işlemi yapıp, çözücü fazı TS EN 1948-2'de verilen şartlara uygun olarak analize hazır hale getirilmiştir. Sıvı ürün örnekleme için 30-40 gr XAD ile 10 ml sıvı örnek DCM (diklorometan) ortamında 24 saat karıştırılmış ve analize gönderilmiştir.



a



b

Şekil 6.11. Gaz üründe dioksin/furan örnekleme a) Örnekleme düzeneği b) Örnekleme aparatı

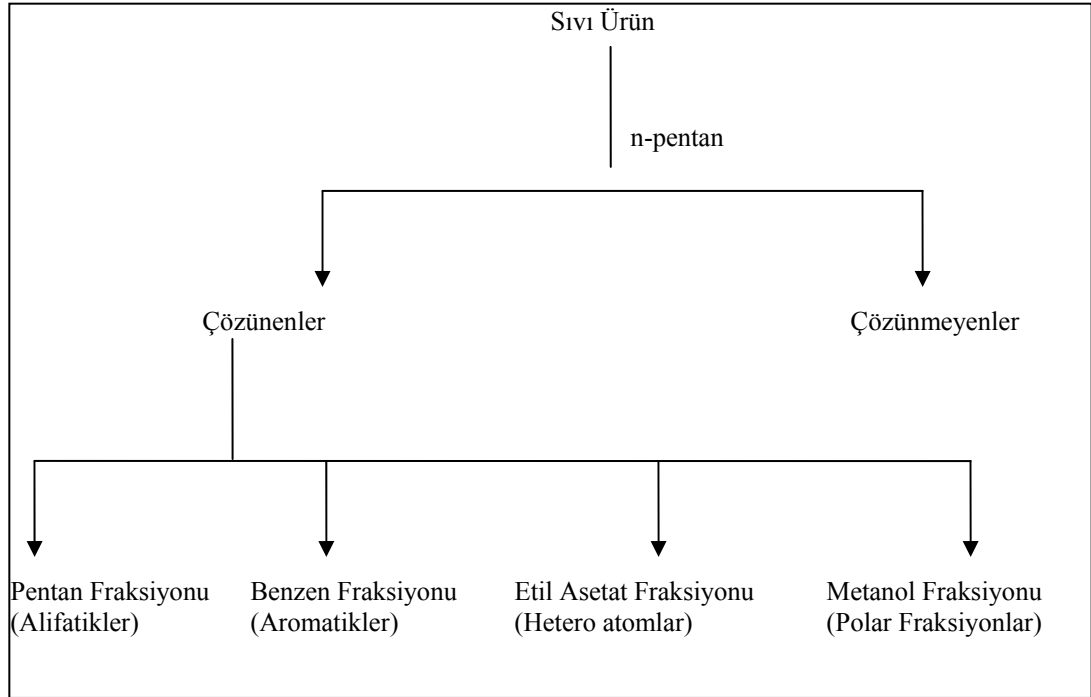
6.2.9. Renk analizi

Elde edilen katı ürüne, ticari karbon siyahı türlerine ve iyileştirme sonrası elde edilen katı ürünlere, Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan Terraco Yapı Malzemeleri San. ve Tic. A.Ş. tarafından TS EN ISO 10548-16'ya göre renk analizi yapılmıştır.

6.2.10. Gaz Kromatografisi Analizi

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ve gaz ürünler için gaz kromatografisi analizleri yapılmıştır. Sıvı ürün için GC/MS analizleri öncesinde örneğin cihaza verilmesi için ön işlem olarak sütun kromatografisinde fraksiyonlama yapılmıştır. Böylece örnek, kullanılan dedektör ve kolonun okuyabileceği bir yapıya getirilmiştir. Gaz ürün ise piroliz deneyleri sırasında toplanmış ve doğrudan cihaza verilip GC/TCD ile analizler yapılmıştır.

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ayrılması ve pentanda çözünen kısmın n-pentan alt fraksiyonu, sütun kromatografisi analizi ile yapılmıştır (Şekil 6.12).



Şekil 6.12. Sütun kromatografisi ile sıvı piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması

Bu yöntemde, sıvı ürün öncelikle n-pentanda çözünen ve çözünmeyen şeklinde ayrılmış, daha sonra n-pentanda çözünenlerin, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler kullanılarak, silikajel sütunda alt fraksiyonlaması yapılmıştır. Sütun kromatografisi deneylerinde 70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600 °C'de bir gece aktive edilmiş ve işlem sonunda desikatörde soğutulmuştur. Kromatografi için 50 cm boyunda ve 1cm çapında cam büret kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur. Piroliz sonrası elde edilen sıvı üründen 1 gr alınarak bir gece 100ml n-pentanda bekletilmiş ve çözücüsü uzaklaştırılarak pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımların (asfaltenler) verimleri hesaplanmıştır. Daha sonra bir miktar silika jel, çözücüsü uzaklaştırılan kısım ile karıştırılarak çözünen kısım silikajel üzerine alınmış, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Pentanda çözünen kısımdan, yapısındaki alifatik fraksiyonları ayırmak amacıyla, 200 ml n-pentan çözücüsü geçirilmiştir. Daha sonra sırası ile 200 ml benzen, etil asetat ve metanol geçirilerek aromatikler, hetero atom ve polar fraksiyonlar sütundan alınmıştır. Sütun kromatografisi ile n-pentan ve benzen ile ayrılan fraksiyonların GC/MS analizleri 080237 no'lu AÜBAP projesi kapsamında temin

edilen, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Katı Atık Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu marka GCMS-QP2010 Plus Sisteminde yapılmıştır (Şekil 6.13).



Şekil 6.13. GC/MS cihazı

Cihazda, 0,25 μm kalınlıkta TRB 5-MS, 30 m x 0,25 mm kapiler kolon, taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 1,2 ml akış hızında helyum kullanılmıştır. Sıvı ürün analizleri için, 108Y267no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında temin edilen alkan ve PAH (Poliaromatik hidrokarbonlar) standartları ile kalibrasyon yapılmıştır. Standart çözeltilerde bulunan maddelerin en iyi şekilde tanımlanabilmesi amacıyla literatürden de yararlanarak farklı çalışma koşulları denenmiş ve her iki standart çözelti için iki farklı çalışma koşulu optimum olarak belirlenmiştir. Alkanlar için, başlangıç fırın sıcaklığı 100 °C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 100 °C'den 280 °C'ye dakikada 7 °C/dak sıcaklık artışı ile ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletildikten sonra 20 °C/dak'lık sıcaklık artışıyla 320 °C'ye ulaşılmış, burada da 10 dakika bekletilmiştir. PAH'lar içinse, başlangıç fırın sıcaklığı 75 °C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 0,5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 245 °C'ye dakikada 25 °C sıcaklık artışı ile ulaşılmış ve bu sıcaklıkta bekleme yapılmadan 4°C/dak sıcaklık artışıyla 320 °C'ye ulaşılmış, burada da 3 dakika bekletilmiştir. Sıvı ürün örnekleri, hem alkan hem PAH standartları için oluşturulan yöntemlerle analiz edilmiş ve kalibrasyon grafiklerine göre örneklerde mevcut olan bileşiklerin derişimleri belirlenmiştir.

Piroliz işlemi sırasında elde edilen gaz ürünlerin yapılarını aydınlatmak amacı ile Shimadzu marka GC-2014 Gaz Kromatografi cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.14). Cihazda, 1 µm kalınlıkta Carboxen, 6 m x 3 mm dolgulu kolon, taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 30 ml akış hızında helyum kullanılmıştır. Öncelikle gazların kalibrasyonu (N₂, H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂S) yapılmıştır. Daha sonra piroliz sırasında elde edilen gaz ürün bir balona toplanmış ve analiz edilmek üzere gaz enjektörü ile GC'ye verilmiştir. Gaz ürün için, başlangıç fırın sıcaklığı 43 °C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Daha sonra dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 200 °C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilmiştir. Elde edilen pikler daha önce oluşturulan kalibrasyon grafikleri ile birlikte değerlendirilmiş ve gaz ürünün hacimce % bileşimi belirlenmiştir.



Şekil 6.14. GC/TCD cihazı

6.2.11. FT-IR analizi

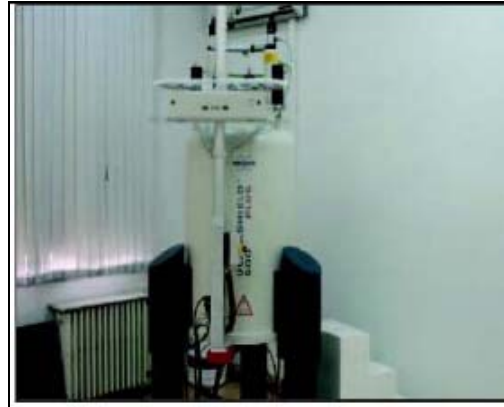
Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 2000 spektrometresinde alınmıştır (Şekil 6.15).



Şekil 6.15. FT-IR cihazı

6.2.12. ^1H -NMR analizi

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ^1H -NMR spektrumları, kloroform- D_1 çözücüsü kullanılarak, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Bruker 500 MHz UltraShield NMR cihazında alınmıştır (Şekil 6.16).



Şekil 6.16. ^1H -NMR cihazı

6.3. Katı Ürünün Karbon Siyahı Olarak Değerlendirilmesi

Piroliz sonrası elde edilen karbon siyahı, ticari olarak satılan farklı karbon siyahları ile karşılaştırıldığında kül ve kükürt değerinin fazla çıktığı görülmüştür.

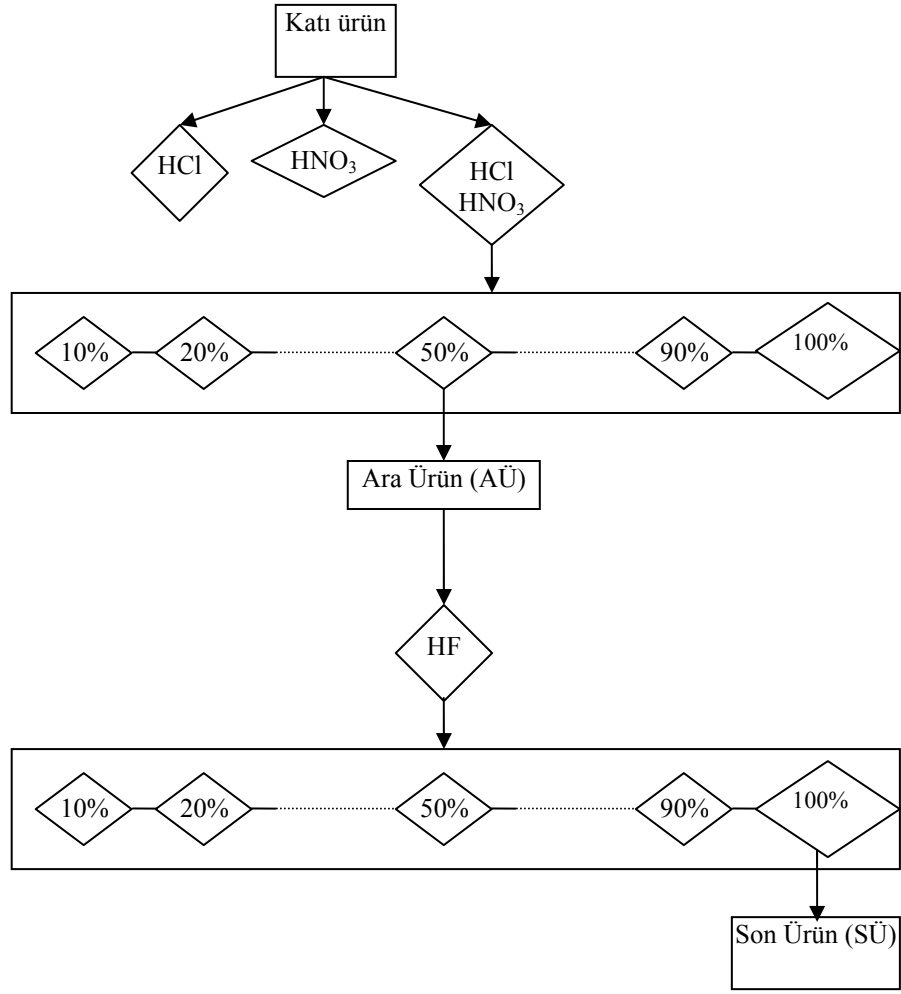
Elde edilen karbon siyahının endüstriyel alanda kullanılan karbon siyahı ile aynı kalitede olması için tane boyutu küçülterek, kül ve kükürt giderimine yönelik iyileştirme çalışmaları yapılmıştır.

6.3.1. Tane boyutunun küçültülmesi

Piroliz sonrası elde edilen katı ürün, kül ve kükürt giderimi öncesinde Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Katı Atık Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Sonics Ultrasonik Prosesör'de (20 kHz, 500 Watt) saf su dolu bir beher içerisinde 90 dakika proses edilmiş ve çıkan örnek süzülüp kurutulmuş, böylece yüzey alanı artırılmıştır. Kül ve kükürt giderimi işlemlerine bu aşamadan sonra geçilmiştir.

6.3.2. Asit ile kül ve kükürt giderimi

Bu çalışmada, katı üründeki kül ve kükürdün giderimi için yapılan iyileştirme işlemlerinde, Alam ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmadan da faydalanılarak öncelikle HCl, HNO₃ ve ikisinin eşit oranda karışımı ile elde edilen çözelti ile çalışılmıştır (Şekil 6.17). Buna göre, 0,5 gr katı ürün 10 ml asit [(HCl, HNO₃ ve HCl+HNO₃ (1;1, v:v)] ile karıştırılmış ve hazırlanan çözelti Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası Laboratuvarı'nda bulunan CEM Marka, MARS 5 Model mikrodalga yakma ünitesinde (Şekil 6.18) tutulmuştur. Mikrodalga yakma ünitesinin çalışma programı, 400 Watt'da, 6 dakikada 175 °C'ye ulaştıktan sonra 10 dakika aynı sıcaklıkta bekletme ve 15 dakikada oda sıcaklığına soğutma şeklinde ayarlanmıştır. Mikrodalga yakma ünitesinden çıkan örnekler süzülüş, yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu örneklerde, kül ve kükürt analizi sırasıyla ASTM D-3174 ve ASTM D-1619'a göre yapılmıştır.



Şekil 6.17. Kül ve kükürt giderim prosesi



Şekil 6.18. Mikrodalga yakma ünitesi

ASTM D-1619'a göre yapılan **kükürt tayininde**, 110 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulan örnek, kalorimetre bombasında yakılmış ve bomba içerisinde kalan örnek 250 ml'lik bir behere alınmış, daha sonra bombanın iç yüzeyi su ile yıkanarak, yıkama suları behere aktarılmıştır. Bu çözelti 400 ml'lik bir behere süzölmüş, süzme sırasında filtre kağıdı 5 ml'lik kısımlar halinde üç defa sudan geçirilmiştir. Daha sonra süzöntüye 5 ml HCl (% 37'lik), 5 ml pikrik asit ve 10 ml baryum klorür eklenmiş ve düşük sıcaklıkta 15 dakika ısıtılmıştır. Çözelti külsüz filtre kağıdından geçirildikten sonra 10 ml kaynar su ile yıkanmış, yıkamaya süzöntü gümüş nitratla klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar devam edilmiştir. Filtre kağıdı darası alınmış krozeyle konularak bek alevinde yavaş yavaş kül haline getirildikten sonra kroze 925 °C sıcaklıktaki kül fırınında 15 dakika bekletilmiş ve desikatörde soğutulan krozenin tartımı alınarak kükürt miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Kükürt, \%} = [0,1373(A-B) / C] \times 100 \quad (6)$$

A: Son tartım, gr.

B: Boş krozenin ağırlığı, gr.

C: Örneğin ağırlığı, gr.

HCl, HNO₃ ve HCl+HNO₃ ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarına, giderim veriminin en yüksek olduğu HCl+HNO₃ ile devam edilerek kül ve kükürt giderimi için optimum asit derişimi saptanmaya çalışılmıştır. Bunun için farklı derişimlerde HCl+HNO₃ ile katı ürün, mikrodalgada muamele edilmiş ve elde edilen ara ürün ile HF ekstraksiyonuna geçilmiştir. HF ekstraksiyonunda 1 gr ara ürün 10 ml farklı derişimlerde (% 100, 90, 80, 70) HF ile ısıtıcı üzerinde sıvı kısım tamamen uçana kadar bekletilmiş ve elde edilen katı kısım sıcak su ile yıkanp, kurutulduktan sonra tekrar kül analizi yapılmış, böylece son ürün elde edilmiştir.

6.3.3. Sonofotokatalitik oksidasyon ile kükürt giderimi

Katı üründe kükürt giderimi için Mendez ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılarak uygulanan bir diğer yöntem sonofotokatalitik oksidasyon yöntemi olmuştur. Yapılan deney için katalizör olarak titanyum dioksit ve reaksiyonu hızlandırmak için UV lambası (60Hz, 365 nm dalga boyunda) kullanılmış, eş zamanlı olarak çalışan ultrasonik prosesörün (13 mm çaplı titanyum çubuk) olduğu düzenek, Şekil 6.19’da verilmiştir. Sonofotokatalitik oksidasyon ile kükürt gideriminde, 1 litrelik bir beher içine 800 ml saf su konulmuş ve içerisine 1 gr Ti_2O ve 1 gr örnek eklenmiştir. Ti_2O ’in katalizörlüğündeki reaksiyonlar sırasında kükürt partiküllerinin oksijenle reaksiyonunu sağlamak için reaktöre sürekli hava beslenmiştir. Reaktör içerisinde UV lambası ve SONICS VCX marka ultrasonik prosesör (500 watt, 20 kHz) 90 dakika çalıştırılmış, daha sonra çözelti süzölmüş ve ASTM D1619’a göre kükürt tayini yapılmıştır.



Şekil 6.19. Sonofotokatalitik oksidasyon reaktörü

7. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, TDF örneklerinin özellikleri, piroliz verimleri, piroliz sonrası elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin özellikleri ile katı üründe yapılan iyileştirme çalışmalarının sonuçları sunulmuştur.

7.1. TDF Örneklerinin Genel Özellikleri ve Piroliz Verimleri

Lastiklerin çeşitli boyutlarda parçalanıp homojen bir şekilde karıştırılmasıyla elde edilen TDF örneklerinde nem, kül, uçucu madde, sabit karbon tayini, elementel analiz ve ısıl değer analizleri yapılmış, çıkan sonuçlar aşağıda irdelenmiştir.

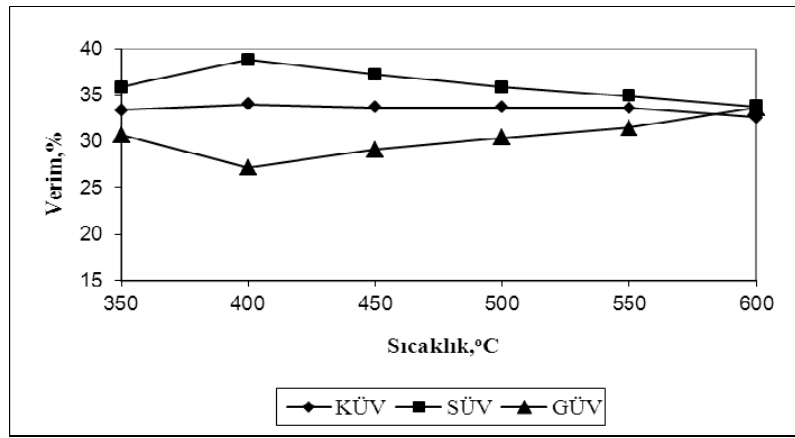
Çalışmada hammadde olarak kullanılan TDF örneklerinin analiz sonuçları, kullanılan lastik türü ve içeriğine bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte kül değerleri dışında sonuçların literatürle uyum içinde olduğu görülmektedir (Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1. TDF örneklerinin kısa analiz, ısıl değer ve elementel analiz sonuçları

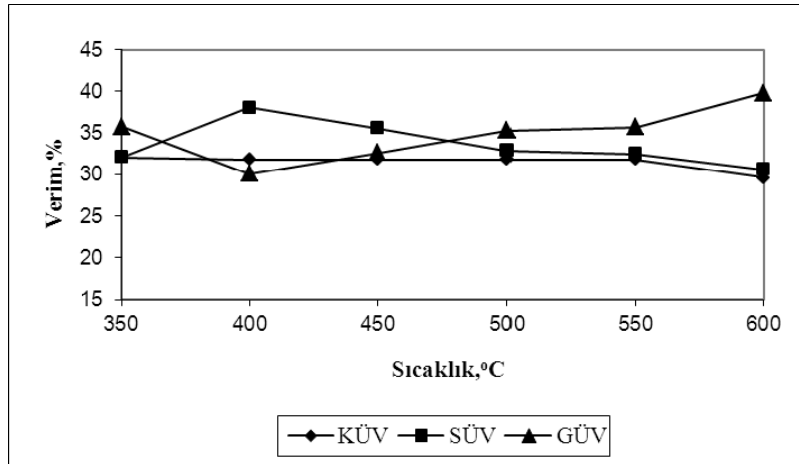
	TDF1	TDF2	TDF3	TDF4	TDF5	Cunliffe ve Williams (1998a)	Murillove ark. (2006)
Nem (%)	0,84	0,92	0,82	0,95	0,97	1,3	0,75
Kül (%)	9,63	12,51	11,49	10,61	12,75	7,1	4,16
Uçucu madde (%)	65,45	66,48	66,78	64,23	64,18	62,2	64,97
Sabit karbon (%)	24,08	20,09	20,92	24,21	22,09	29,4	30,08
Isıl Değer (MJ/kg)	37,46					40	38,6
Elementel Analiz (%)	C	82,52				86,4	83,92
	H	6,94				8,0	6,83
	O ^a	8,37				3,4	7,55
	N	0,47				0,5	0,78
	S	1,70				1,7	0,92

^a Farktan bulunmuştur.

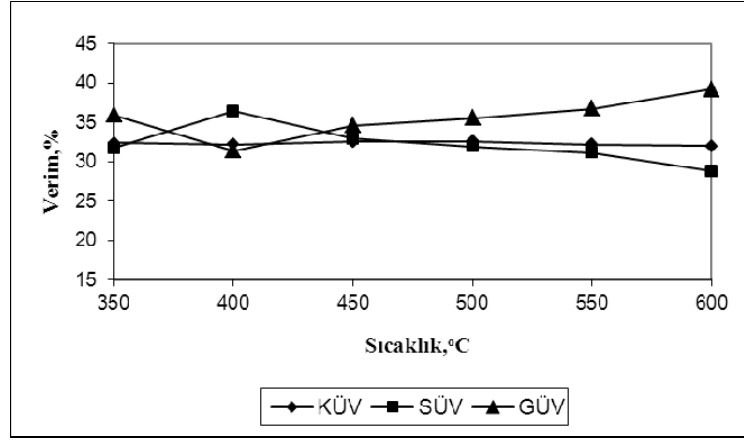
TDF örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlendikten sonra piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işleminde piroliz sıcaklığı, reaksiyonların yürüyüşünü belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Genel olarak, atık lastik pirolizi yaklaşık 350 °C’de başlar ve 600 °C’ye kadar devam eder. Buna göre, uygun TDF bileşiminin ve piroliz sıcaklığının belirlenmesi amacıyla yapılan piroliz deneylerinde, 350-600 °C sıcaklık aralığında 5 °C/dak ısıtma hızında çalışılmıştır. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Şekil 7.1-7.5’de sunulmuştur.



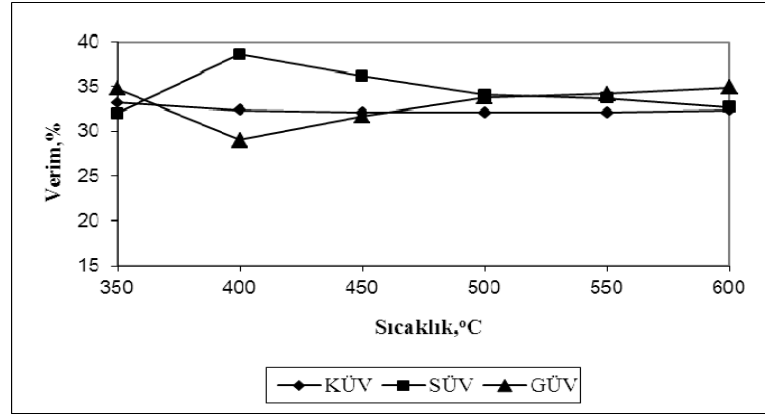
Şekil 7.1. TDF1 için ürün verimleri (5 °C/dak ısıtma hızı)



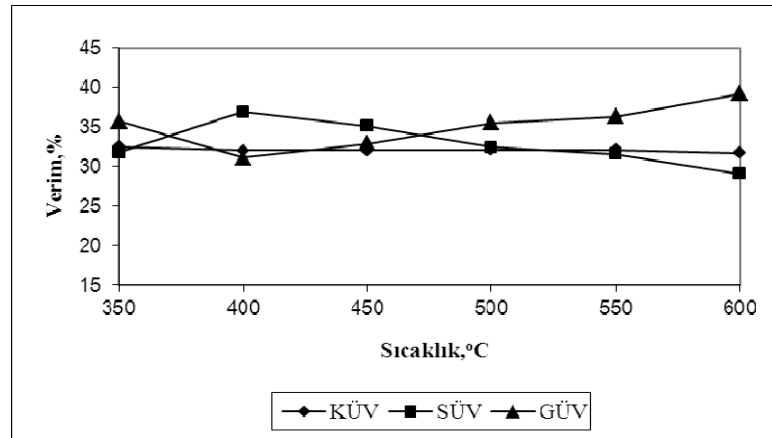
Şekil 7.2. TDF2 için ürün verimleri (5 °C/dak ısıtma hızı)



Şekil 7.3. TDF3 için ürün verimleri (5 °C/dak ısıtma hızı)



Şekil 7.4. TDF4 için ürün verimleri (5 °C/dak ısıtma hızı)

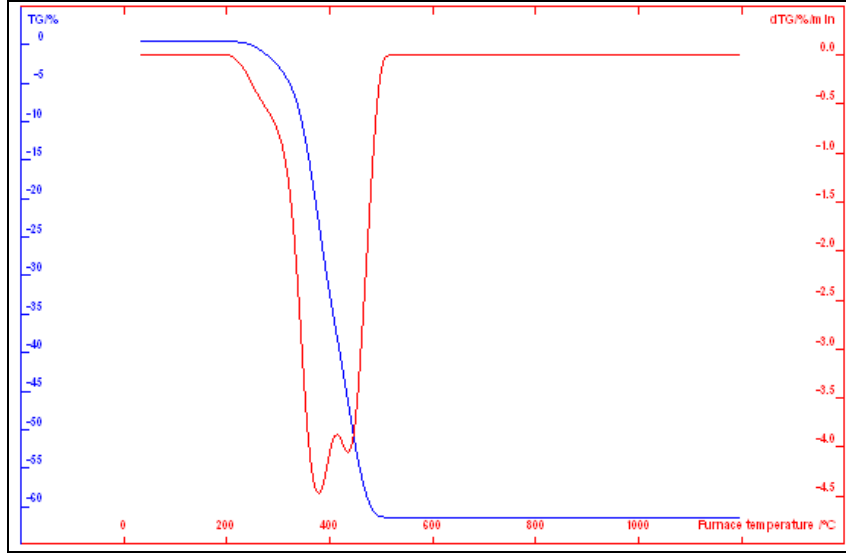


Şekil 7.5. TDF5 için ürün verimleri (5 °C/dak ısıtma hızı)

TDF 1'in ürün verimlerine bakıldığında (Şekil 7.1) en yüksek katı ürün veriminin 350-400 °C arasında, en yüksek sıvı ürün veriminin ise 400-450 °C arasında elde edildiği görülmüştür. TDF1'in, 350 °C'de % 33,4 olan **katı ürün** verimi, artan piroliz sıcaklığı ile belirgin bir değişim göstermemiş ve 600 °C'de % 32,6 değerini almıştır. En yüksek katı ürün verimi 400°C'de %34 olmuştur. **Sıvı ürün** verimi incelendiğinde ise, 350 °C'de % 35,9 olan sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığındaki artışla 400 °C'de % 38,8 ile en yüksek değerine ulaşmış ve artan piroliz sıcaklığı ile belirli bir azalma göstererek 600 °C'de % 33,8 değerine düşmüştür. Piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte **gaz ürün** veriminde önemli bir artış görülmüş ve 400 °C'de % 27,2 olan gaz ürün verimi 600 °C'de % 33,6 değerine ulaşmıştır. **TDF2**'nin (Şekil 7.2), 350 °C'de % 32,1 olan katı ürün verimi, artan piroliz sıcaklığı ile belirgin bir değişim göstermemiş ve 600 °C'de % 29,6 değerini almıştır. Sıvı ürün verimi incelendiğinde ise, 350 °C'de % 32,1 olan sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığındaki artışla 400 °C'de % 38,1 ile en yüksek değerine ulaşmış ve artan piroliz sıcaklığı ile belirgin bir azalma göstererek 600 °C'de % 30,6 değerini almıştır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte gaz ürün veriminde bir artış görülmüş ve 400 °C'de % 30,1 olan gaz ürün verimi 600 °C'de % 39,8 değerine ulaşmıştır. TDF3, TDF4 ve TDF5'de (Şekil 7.3-7.5) elde edilen deneysel sonuçlar irdelendiğinde de piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ürün veriminde belirgin bir değişim gözlenmemiş ve ürün verimleri göz önüne alındığında **optimum piroliz sıcaklığı 400 °C** olarak belirlenmiştir.

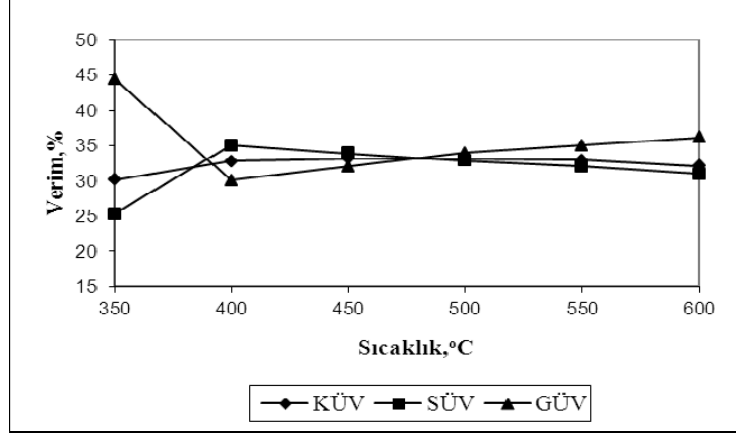
Elde edilen sonuçlar parçacık büyüklüğü göz önüne alınarak incelendiğinde ise, parçacık boyutunun azalmasıyla birlikte katı ürün veriminde azalma olduğu gözlenmiş ve 400 °C piroliz sıcaklığı için katı ürün veriminin % 34 değerinden % 32'lere düştüğü belirlenmiştir. Sıvı ürün verimi göz önüne alındığında, katı ürün verimindeki azalmaya paralel olarak sıvı ürün veriminde belirgin bir artış gözlenmemiş ve tüm piroliz sıcaklıklarında en yüksek sıvı ürün verimi TDF1'de elde edilmiştir. Dolayısıyla, piroliz çalışmalarının bundan sonraki aşamalarında katı ve sıvı ürün verimi açısından en yüksek verimin elde edildiği parçacık boyutu (**TDF1**) ile devam edilmiştir.

En uygun parçacık boyutu olarak belirlenen TDF1 için yapılan termogravimetrik analiz grafiği Şekil 7.6’da verilmiştir. Bu grafiğe göre TDF, % 65 oranında uçucu organik kısımdan, % 35 oranında da uçucu olmayan kısımdan oluşmakta ve TDF için bozunma reaksiyonları 200-470 °C arasında tamamlanmaktadır.

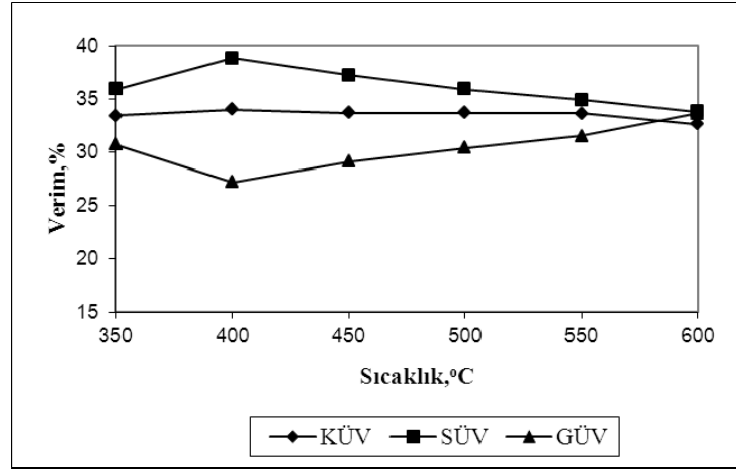


Şekil 7.6. TDF1’in TG-DTG grafiği

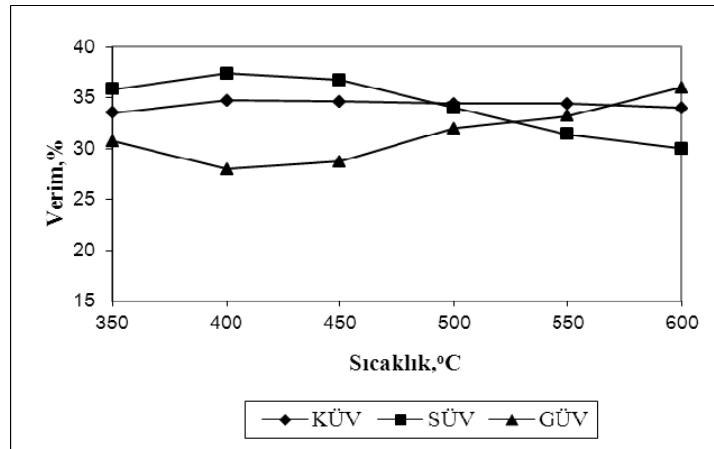
En uygun TDF bileşimi olarak TDF1’in belirlenmesinin ardından, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak Heinze reaktörde 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C olmak üzere altı farklı piroliz sıcaklığı ve dört farklı (1, 5, 10 ve 35 °C/dak) ısıtma hızında piroliz çalışmaları yapılmıştır. Sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 7.7-7.10’da verilmiştir.



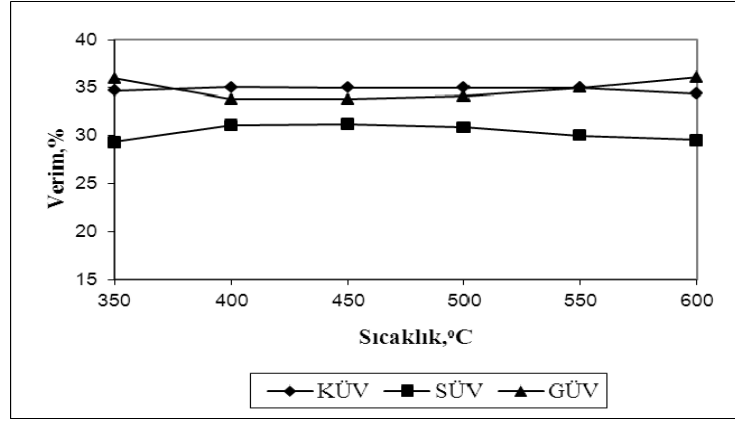
Şekil 7.7. 1 °C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri (TDF1)



Şekil 7.8. 5 °C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri (TDF1)



Şekil 7.9. 10 °C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri (TDF1)



Şekil 7.10. 35 °C/dak ısıtma hızındaki ürün verimleri (TDF1)

Bu deneysel çalışmalar sonucunda, 350 °C’de TDF’nin yeterince piroliz olmadığı tüm ısıtma hızları için piroliz sıcaklığının 350 °C’den 400-450 °C’ye yükseltilmesiyle, katı ürün veriminin % 30-35 aralığında arttığı, ancak piroliz sıcaklığının 600 °C’ye yükseltilmesiyle katı ürün veriminde azalma olduğu görülmüştür.

Farklı ısıtma hızları ve piroliz sıcaklıkları için sıvı ürün verimleri incelendiğinde, her bir ısıtma hızı için piroliz sıcaklığının 350 °C’den 400 °C’ye yükselmesiyle sıvı ürün verimlerinde bir artış gözlenmiştir. Bunun yanında, 5 °C/dak ısıtma hızı için sıvı ürün verimi yaklaşık % 39’a ulaşmış, ancak piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı ürün veriminde azalma olmuştur. Piroliz sıcaklığının 600 °C’ye yükseltilmesiyle sıvı ürün verimi % 33,8 ile en düşük değerini almıştır. Benzer durum 1, 10 ve 35 °C/dak ısıtma hızlarında da gözlenmiştir. Tüm ısıtma hızları göz önüne alındığında ise sıvı ürün verimi açısından en uygun sıcaklık 400 °C olarak belirlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığı ile piroliz dönüşümünde gözlenen artış 400-450 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda kendisini gaz ürün olarak göstermiş ve özellikle 600 °C piroliz sıcaklığında gaz üründe belirgin bir artış gözlenmiştir.

Isıtma hızının artması ile sıvı üründe belirgin bir artış gözlenmemiştir. Bu durumun, reaktör geometrisi ve sürükleyici gaz kullanılmaması nedeniyle, ikincil polimerleşme ve parçalanma reaksiyonlarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu grup deneysel çalışma sonuçları katı ve sıvı ürün verimleri birlikte düşünülerek göz önüne alındığında, en uygun piroliz koşulları olarak 400 °C piroliz sıcaklığı ve 5 °C/dak ısıtma hızı olarak belirlenmiştir.

7.2. Katı Ürünün Genel Özellikleri

Piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerde ve ticari karbon siyahı türlerinde öncelikle nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, pH, yoğunluk tayini, elementel, ısıl değer ve tane boyutu analizi yapılmıştır.

Bu analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.2’de verilmiştir. Katı üründe kısa analiz sonuçlarına bakıldığında, piroliz öncesi TDF örneklerine göre, kül ve sabit karbon değerlerinin arttığı, uçucu madde miktarının ise azaldığı görülmektedir.

Katı ürün ile karşılaştırması yapılan HAF-N330, TÜPRAŞ’ın ürettiği petrokimya ürünlerinden bir tanesidir. Karbon siyahı olarak geçen bu ürünün aşınmaya dayanıklı tane yapısı normal veya küçüktür. Bükülme ve deformasyona karşı çok iyi mukavemet vermekle kauçuğun gerilimini ve kopma direncini artırır. Bunun yanında lastik içerisinde ısı birikmesine engel olur. FEF N550 ise aşınmaya dayanıklıdır, ekstrüzyon sağlar ve yapı bakımından normal ve taneleri orta büyüklüktedir (DPT, 2001). HAF ve FEF türü karbon siyahı tipik fırın siyahlarındandır (ISAF-Intermediate super abrasion furnace, HAF-High abrasion furnace, FEF- Fast extrusion furnace, GPF- General purpose furnace) ve üretim şekilleri aynıdır. Ancak, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde birbirlerinden sapma gösterebilmektedirler. HAF yapı olarak serttir ve kablo, konveyör bandı ve kaliteli kauçuk eşya yapımında, tekerlek lastiğinin sırt kısmının yapımında kullanılır. FEF ise yumuşaktır ve ekstrüzyonla elde edilen kauçuk eşya, iç lastik, kablo döşeme ve tekerlek lastiği gövdesi yapımında kullanılır. Printex U ise Alman Evonik firması tarafından üretilen Printex türlerinden bir tanesidir ve fırın yönteminden farklı olarak kanal yöntemi ile hidrokarbon içeren yağların buharlaştırılarak yakılması ile elde edilir. Printex U endüstride boyama, kaplama ve karbon kağıt, mürekkep, plastik üretiminde kullanılmaktadır.

Çizelge 7.2. Katı ürün ve bazı ticari karbon siyahı türlerine ait kısa analiz, pH, yoğunluk, ısı değeri ve elementel analiz sonuçları

	Katı Ürün	HAF-N330	FEF-N550	Printex U
Nem (%)	1,25	1,94	0,03	1,33
Kül (%)	12,14	0,49	0,64	1,07
Uçucu madde (%)	15,69	10,79	11,76	17,22
Sabit karbon (%)	70,92	86,78	87,57	80,38
pH	9,22	6,7	7,8	3,5
Yoğunluk (g/lt)	271,03	405,67	397,74	262,9
Isıl Değer (MJ/kg)	30,14	32,62	33,62	32,31
Elementel Analiz (%)	C	84,39	76,93	85,86
	H	0,59	0,41	0,14
	O ^a	10,72	17,59	3,35
	N	2,59	3,17	10,7
	S	1,71(1,61 ^b)	1,9(0,53 ^b)	0

^a Farktan bulunmuştur.

^b ASTM D1619'a göre bulunan piritik kükürt değeri

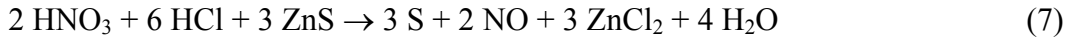
Çizelge 7.2'de verilen sonuçlara göre piroliz sonrası elde edilen katı ürünün kül ve kükürt değerleri dışında kalan değerler genel olarak ticari karbon siyahı türleri ile uyum içerisindedir. Elementel analiz sonucu çıkan HAF N330'a ait % 1,9'luk kükürt değeri toplam kükürt değeridir. Ancak karşılaştırma yapılan kükürt değeri ASTM D 1619'a göre bulunan piritik kükürt değeridir. ASTM D 1619'a göre sonuçlar karşılaştırıldığında, HAF N330'a ait % 0,53'lük değer, TDF1'den elde edilen katı ürüne ait değerden (% 1,61) oldukça düşüktür. Piroliz sonucu elde edilen katı üründe kül ve kükürt giderimine ihtiyaç olduğu açıktır.

Endüstride kullanılan karbon siyahları için en önemli birkaç parametreden birisi de pH'tır. Fırın yöntemi ile üretilen karbon siyahının genel olarak pH aralığı 7-10 iken, kanal yöntemi ile üretilenlerin pH değeri 3-5'dir (Guthrie, 2005). Katı ürünün ve fırın yöntemi ile üretilen HAF N330 ve FEF N550'nin pH değeri 7-10 aralığında kalırken, Printex U kanal yöntemi ile üretildiği için pH değeri farklılık göstermiştir.

7.3. Katı Üründe Kül ve Kükürt Giderme Sonuçları

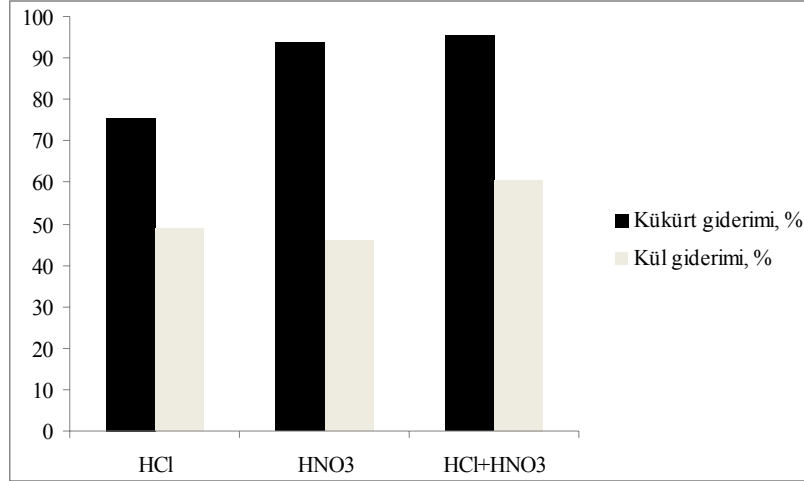
Katı ürünün ticari karbon siyahı kalitesine ulaşması için, asit ekstraksiyonu ile kül giderimi, sonofotokatalitik oksidasyon yöntemiyle kükürt giderimi, yine ultrason yardımıyla tane boyutunun küçültülmesi ve yüzey alanının artırılması gibi iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Katı ürün için yapılan iyileştirme çalışmaları sonucu elde edilen ara ürün ve son ürün için SEM, BET, XRD, AFM, OAN analizleri yapılmıştır.

Katı üründe yapılan XRD analizleri sonucunda (Bölüm 7.4.), yapıdaki ZnS ve Si'nin kül ve kükürt miktarında kilit rol oynadığı belirlenmiş ve asit ekstraksiyonu çalışmaları bu doğrultuda ilerlemiştir. Yapılan literatür taramasına göre, kül ve kükürt gideriminde aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmekte olup bu reaksiyonlar sırasında giderilen Si ve S gibi elementler sıvı faza geçirilerek katıdan uzaklaştırılmıştır (http-2, Koker and Kolasinski, 2000).

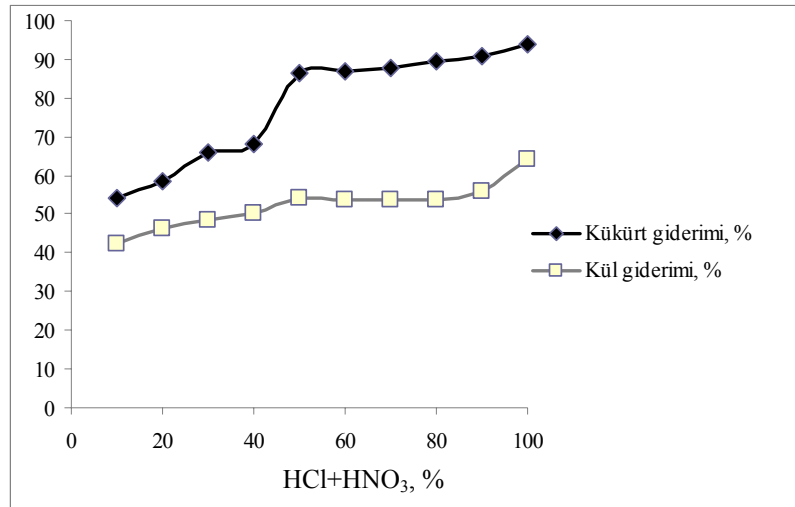


Katı üründe yapılan iyileştirme çalışmaları, ultrasonda tane boyutu küçültülen örneklerde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, konsantre asit ekstraksiyonu ile elde edilen sonuçlarda, en iyi giderimin HCl+HNO₃ (1;1, v:v) ile elde edildiği görülmüştür (Şekil 7.11). Katı üründe, başlangıçta % 12,14 olan kül miktarından HCl ile % 48,82, HNO₃ ile % 45,95 giderim verimi elde edilmiştir. Hem kül hem kükürt gideriminde en yüksek verimler külde %60,52, kükürtte % 95,27 olmak üzere HCl+HNO₃ ile elde edilmiştir. Kül gideriminde HCl, HNO₃'den daha etkin olmasına rağmen elde edilen sonuçlar ticari karbon siyahından daha fazla çıkmıştır. Buna rağmen kükürt giderimi kül giderimine kıyasla daha çabuk sağlanmıştır. Şekil 7.11'de de görüldüğü üzere, HCl ile % 75,35, HNO₃ ile 93,57, HCl+HNO₃ ile % 95,27 kükürt giderim verimi sağlanmıştır. Çalışmaya bundan sonra HCl+HNO₃ (1;1, v:v) ile devam edilmiş ve kül ve kükürt giderimi için optimum asit konsantrasyonu bulunmaya çalışılmıştır. Şekil 7.12'e göre hem kül hem de kükürt giderimi için optimum asit

konsantrasyonu % 50 HCl+HNO₃ seçilmiş ve elde edilen ara ürün için kül değeri % 5,56, kükürt değeri % 0,22 bulunmuştur.



Şekil 7.11. Katı üründe asit ekstraksiyonu ile kül ve kükürt giderim verimleri



Şekil 7.12. Farklı asit konsantrasyonlarının kül ve kükürt giderimine etkisi

Yukarıda verilen denklemlere göre, katı ürünün HCl/HNO₃ çözeltisinden sonra HF ile muamele edilmesine karar verilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda (% 100, 90, 80, 70) HF ile muamele edilen ara üründe kül içeriği % 0,2'ye düşürülerek, son ürün elde edilmiştir (Çizelge 7.3).

Çizelge 7.3 HF'in kül giderimine etkisi

HF, %	Kül içeriği, %	Kül giderimi, %
0	5,56	0
70	0,51	90,8
80	0,53	90,5
90	0,36	93,5
100	0,27	95,1

Kükürt için yapılan bir diğer çalışma ise, sonofotokatalitik oksidasyon ile kükürt giderimidir. TiO_2 'in S^{2-} ü, SO_4^{2-} 'ye oksitleyerek H_2SO_4 oluşturması temeline dayanan bu yöntemde (Mendez ve ark., 2007) % 84,67 giderim sağlanmış ve kükürt değeri % 0,25 olarak bulunmuştur. Gerek sonofotokatalitik oksidasyon yöntemi ile gerekse HCl ve HNO_3 'ün birlikte kullanılması ile elde edilen kükürt değerleri ticari karbon siyahı kalitesine (HAF N330'un kükürt değeri % 0,5) ulaşıldığını göstermektedir.

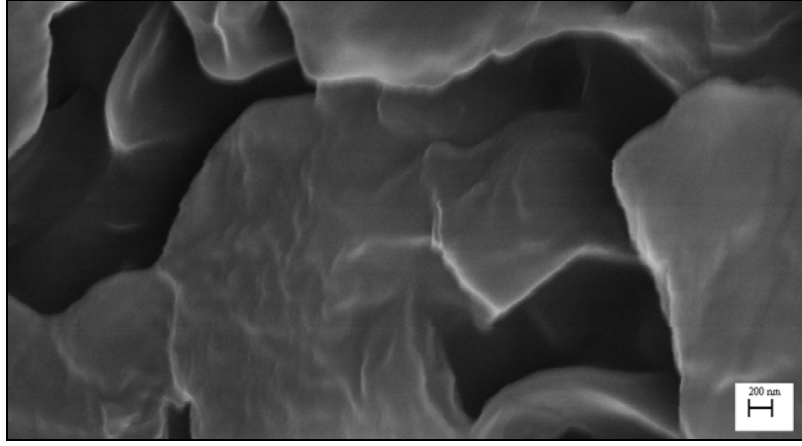
Yapılan iyileştirme çalışmaları sonucunda (% 50 HCl+ HNO_3 konsantrasyonu ve devamında da % 100 HF konsantrasyonu ile elde edilen iki farklı katı ürün için nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, pH, yoğunluk ve ısıl değer analizleri yapılmıştır. Buna göre, % 50 HCl+ HNO_3 konsantrasyonu ile elde edilen katı ürün için nem % 1,36, kül % 5,56, uçucu madde % 21,97, sabit karbon % 71,19, pH 5,5, yoğunluk 384,6 g/lit ve ısıl değer 47,75MJ/kg iken % 100 HF ile birlikte elde edilen katı üründe nem % 1,56, kül % 0,27, uçucu madde % 19,56, sabit karbon % 78,61, pH 5,3, yoğunluk 404,6 g/lit ve ısıl değer 47,15MJ/kg çıkmıştır. Tüm bu değerler ticari karbon siyahı türlerine ait değerlerle uyumludur.

7.4. Katı, Sıvı ve Gaz Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları

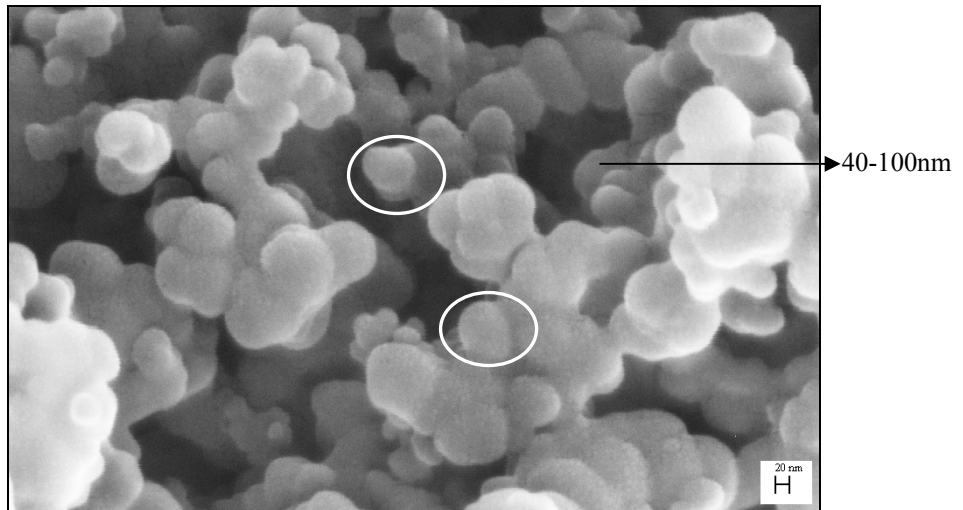
Bu bölümde, katı, sıvı ve gaz üründe yapılan tüm analiz sonuçları birlikte verilmiştir. Ayrıca, piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe yapılan elementel analiz sonucunda yapının % 68,91 karbon, % 9,6 hidrojen, % 17,37 oksijen, % 2,05 azot ve % 2,07 kükürt içerdiği görülmüştür. Sıvı ürünün ısıl değeri ise 42,61 MJ/kg bulunmuştur.

7.4.1. SEM analizi sonuçları

SEM görüntüleri, numunelerin genel mikro yapıları ve tane şekilleri hakkında bilgi vermektedir. TDF1 ve katı ürün örneklerinin yüzey yapısını görmek için altın ile kaplanan numunelerde farklı büyütmelerde 20 kV'da SEM analizi yapılmıştır. Buna göre elde edilen görüntüler Şekil 7.13-7.14'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, genel olarak piroliz sonrası örneklerin piroliz öncesine göre daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Katı ürünün tane boyutu ise 40-100 nm arasında değişmektedir.



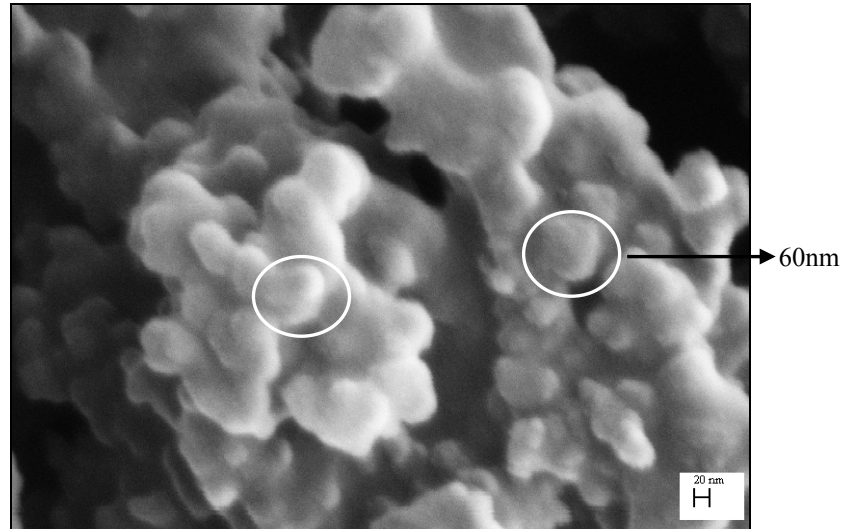
Şekil 7.13. TDF'nin SEM görüntüsü (50000x)



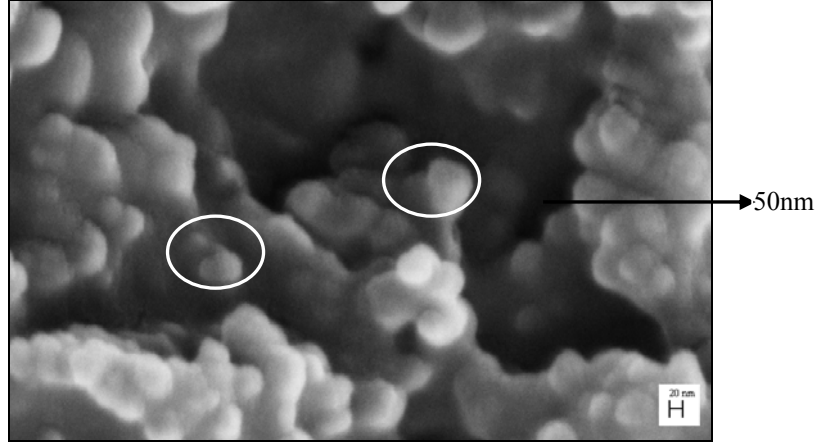
Şekil 7.14. Katı ürünün SEM görüntüsü (300000x)

Ara ürün, son ürün ve ticari karbon siyahlarına ait örneklerin yüzey yapısını görmek için 300000 büyütmede, 20 kV’da altın ile kaplanan numunelerde yapılan SEM analizinden elde edilen görüntüler Şekil 7.15-7.19’da verilmiştir.

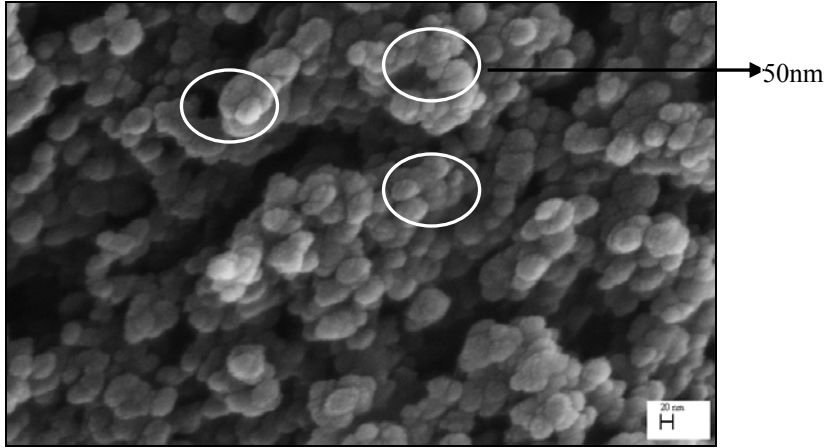
Karbon siyahı, sahip olduğu Van der Waals bağları sayesinde çok daha büyük (5000 nm ve üstü) aglomere yapı halinde bulunabilir ve aynı zamanda karıştırma veya pelletleme işlemleri sırasında kolayca ayrılabilir (Parkash, 2010). Dünyada ticari olarak üretilen karbon siyahı türlerinin genel olarak boyutu 10-500 nm arasında değişmektedir (Guthrie, 2005). HAF N330, FEF N550 ve Printex U’nun tane boyutları sırası ile 28-36 nm, 39-55 nm, 25 nm olarak belirtilmektedir (Parkash, 2010). Yapılan SEM analizi sırasında ara ürünün, son ürünün, HAF N330’un, FEF N550’nin ve Printex U’nun tane boyutları sırasıyla 60 nm, 50 nm, 50 nm, 75 nm, 20 nm civarında ölçülmüştür. Ancak, aglomerasyon durumu göz önüne alındığında aslında yapının daha küçük taneciklerden oluştuğu söylenebilir. Genel olarak bakıldığında, hem ara ürün ve son ürün hem de ticari karbon siyahı türleri ile yapı ve tanecik boyutu olarak birbirine benzer çıkmıştır.



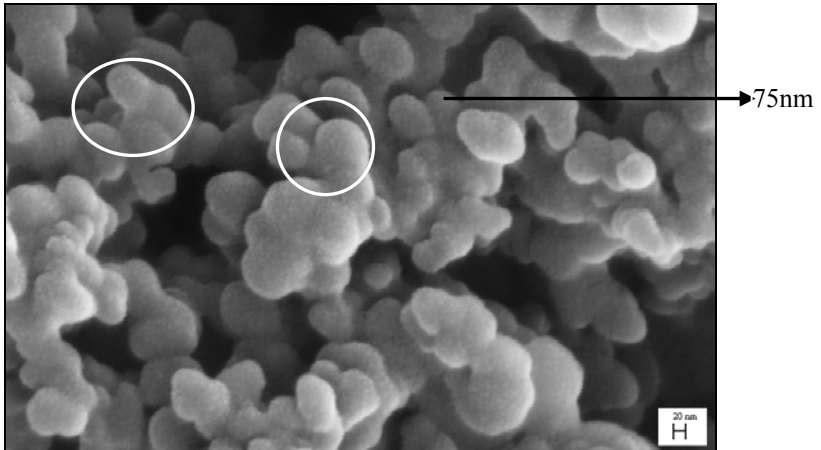
Şekil 7.15. Ara ürünün SEM görüntüsü (300000x)



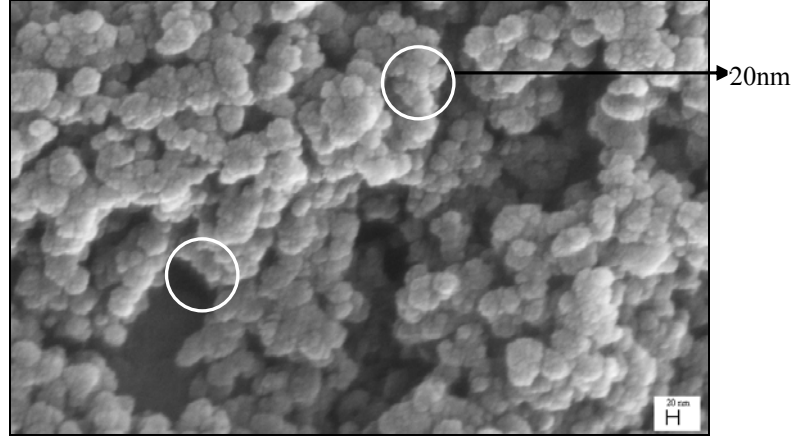
Şekil 7.16. Son ürünün SEM görüntüsü (300000x)



Şekil 7.17. HAF N330'un SEM görüntüsü (300000x)



Şekil 7.18. FEF N550'nin SEM görüntüsü (300000x)



Şekil 7.19. Printex U'nun SEM görüntüsü (300000x)

7.4.2. BET analizi sonuçları

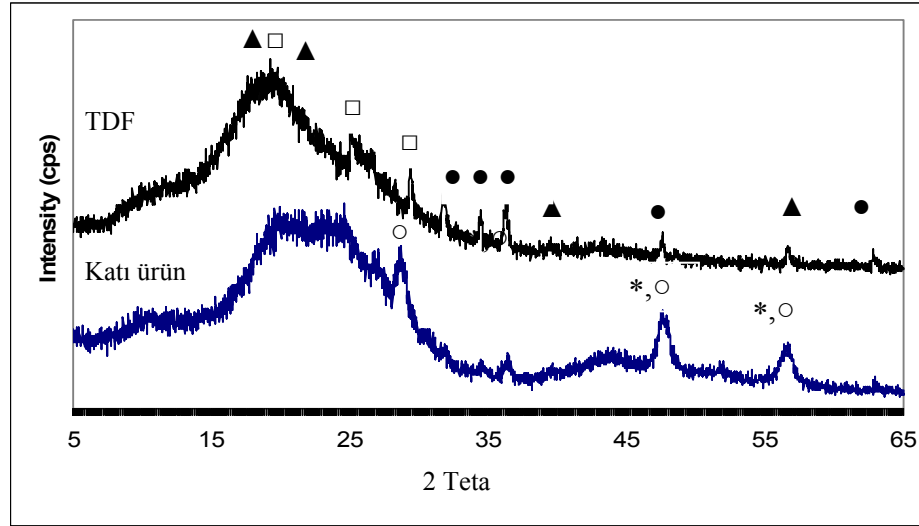
Katı ürün, ara ürün, son ürün ve ticari karbon siyahı türlerinde (HAF N330, FEF N550, Printex U) yapılan BET yüzey alanı analizi sonuçlarının verildiği Çizelge 7.4'de, piroliz sonrası elde edilen katı ürünün yüzey alanının HAF N330 ve Printex U'ya göre daha küçük, FEF N550'den ise daha büyük olduğu görülmektedir. Yapılan iyileştirme çalışmaları sonucunda da yüzey alanının arttığı ölçülmüştür. Printex U kanal yöntemiyle üretilmiş olup tane boyutu fırın yöntemi ile üretilenlere kıyasla daha küçük olduğu için yüzey alanı en büyük olanıdır.

Çizelge 7.4. Katı ürünün ve ticari karbon siyahı türlerinin yüzey alanı sonuçları

	Yüzey alanı (m ² /g)
Katı ürün	104,85
Ara ürün	185,23
Son ürün	212,18
HAF N330	177,53
FEF N550	46,30
Printex U	362,95

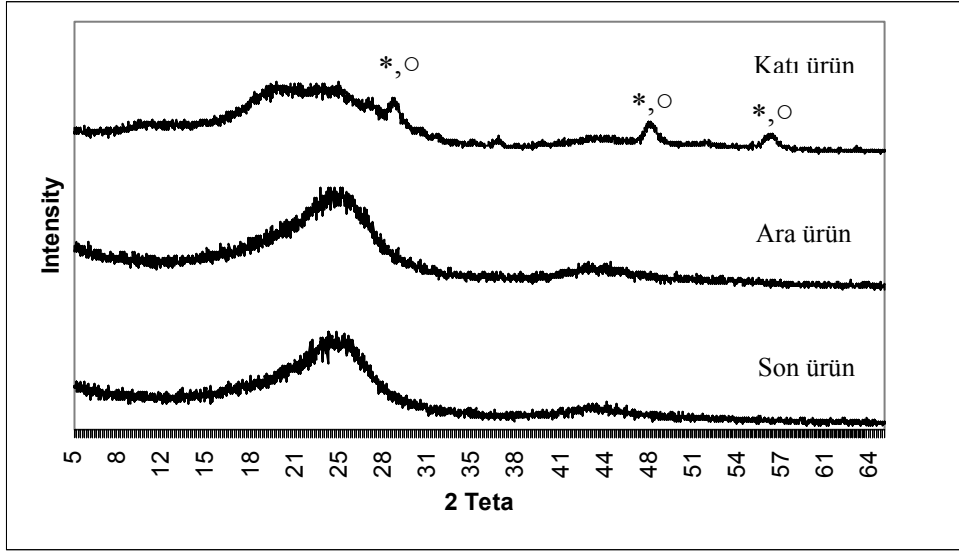
7.4.3. XRD analizi sonuçları

TDF ve katı üründe yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 7.20’de verilmiştir. TDF örneğinde bulunan SiO₂, lastiğin yapısında bulunmakta, ZnO ve S ise lastiğin vulkanizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlara göre piroliz edilmeden önceki TDF örneklerinde bulunan SiO₂, pirolizden sonra elde edilen katı üründe sıcaklığın etkisi ile Si’ye ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$), S ve ZnO ise ZnS (Sphalerite)’ye dönüşmüştür ($\text{ZnO} + \text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 1/2\text{O}_2$). Dolayısıyla, TDF örneğinde ZnS ve Si’ye rastlanmamıştır.

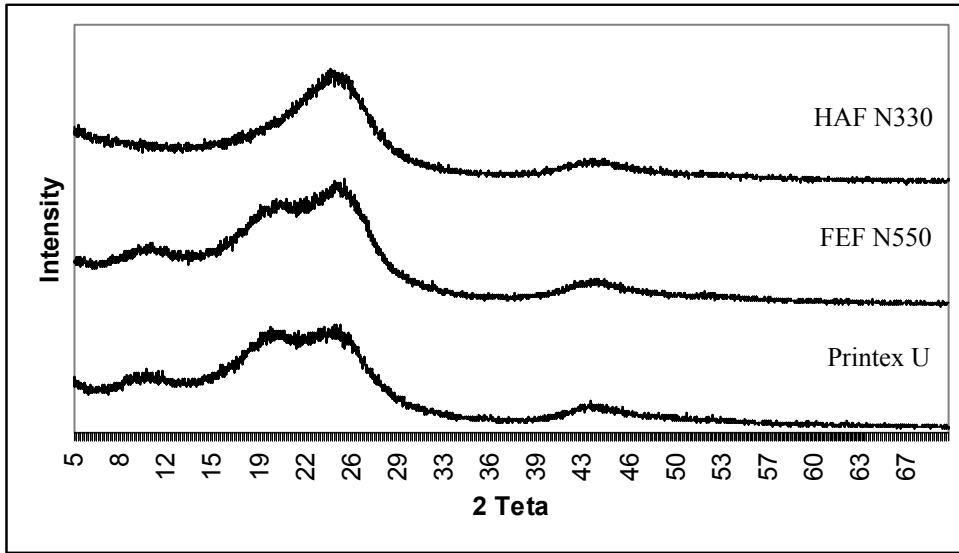


Şekil 7.20. TDF ve katı ürünün XRD paternleri
(*; Si, ▲; SiO₂, □; S, ●; ZnO, ○; ZnS)

Katı ürün, ara ürün ve son üründe yapılan XRD analiz sonuçları ise Şekil 7.21’de verilmiştir. Kül ve kükürt giderimi için yapılan iyileştirme çalışmaları sonucunda elde edilen ara ürün ve son ürünün XRD paternleri incelendiğinde Si, ZnO ve ZnS’e ait piklerin giderildiği ve XRD paternlerinin ticari karbon siyahının XRD paternine benzediği görülmektedir (Şekil 7.21). Ticari karbon siyahlarına ait XRD paternlerine (Şekil 7.22) göre tüm ticari karbon siyahlarının amorf yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 7.21. Katı ürün, ara ürün ve son ürünün XRD paternleri
(*; Si, o; ZnS)

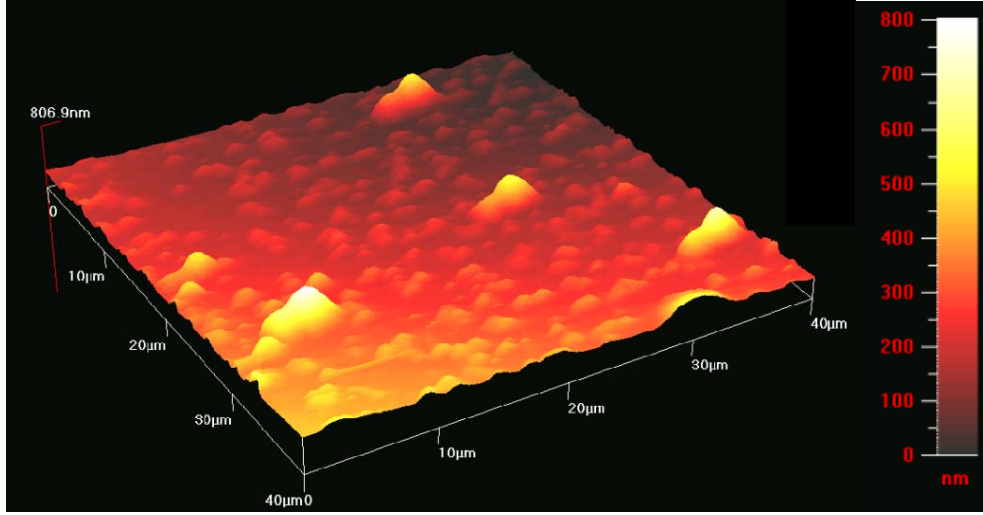


Şekil 7.22. Ticari karbon siyahlarının XRD paternleri

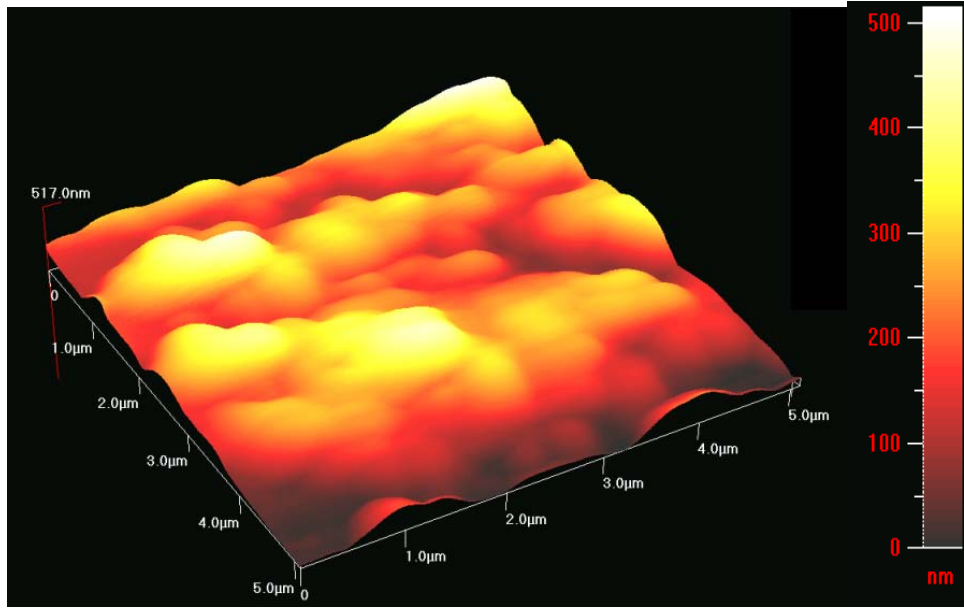
7.4.4. AFM analizi sonuçları

AFM analizleri ile katı ürünün, ara ürünün ve son ürünün yüzey yapısı incelenmiş ve görüntüleri Şekil 7.23-7.25’de verilmiştir. Elde edilen katı ürünler ve ticari karbon siyahı türleri çok çabuk aglomere olma özelliği taşımaktadırlar. Bu durum AFM analizi sırasında elde edilen görüntülerde homojen bir yapı elde

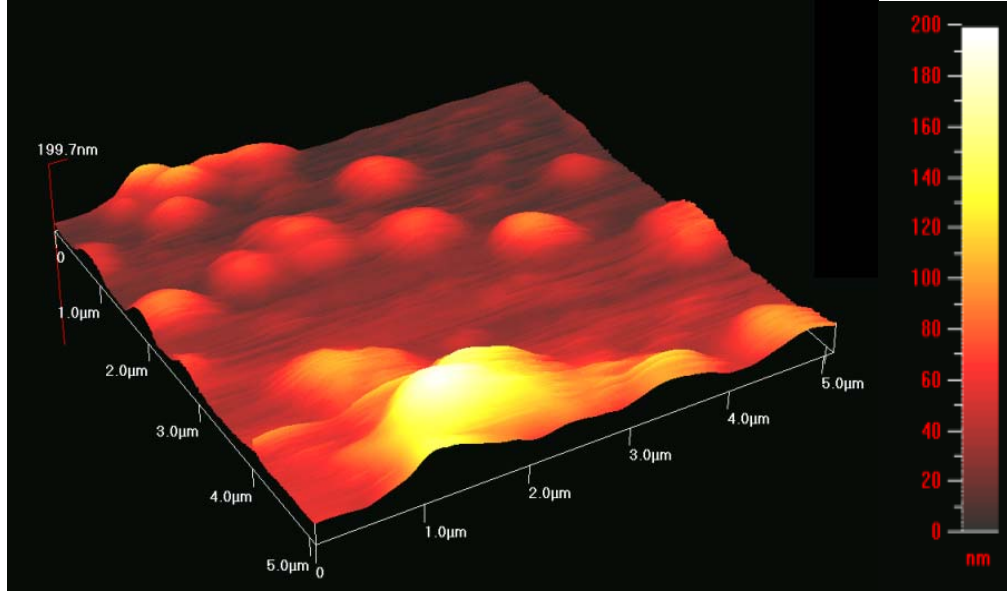
edilememesine neden olmuştur. Dolayısıyla, görüntülerde tane boyutları birbirinden farklı olan tanecikler görülmektedir.



Şekil 7.23. Katı ürünün AFM görüntüsü



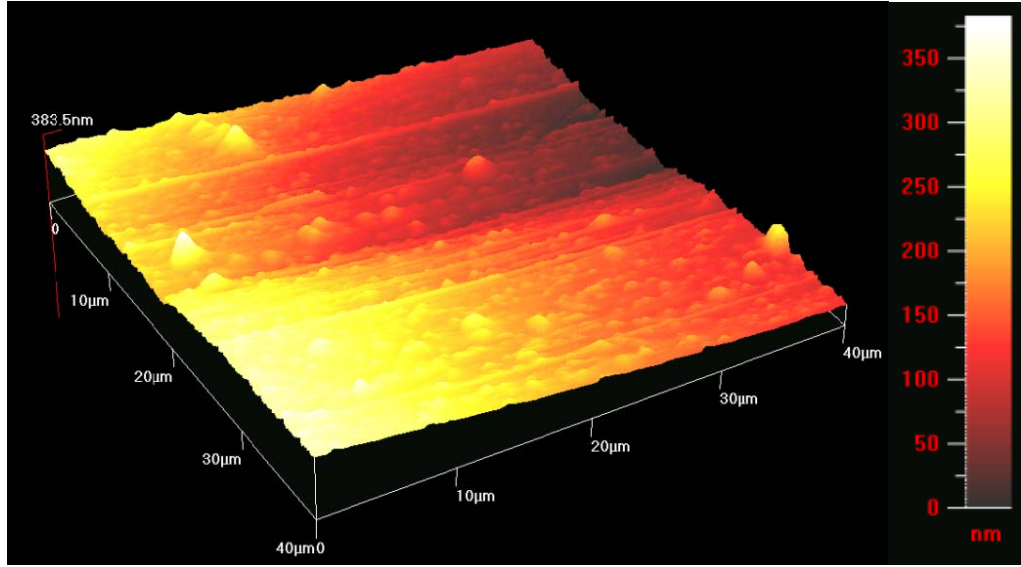
Şekil 7.24. Ara ürünün AFM görüntüsü



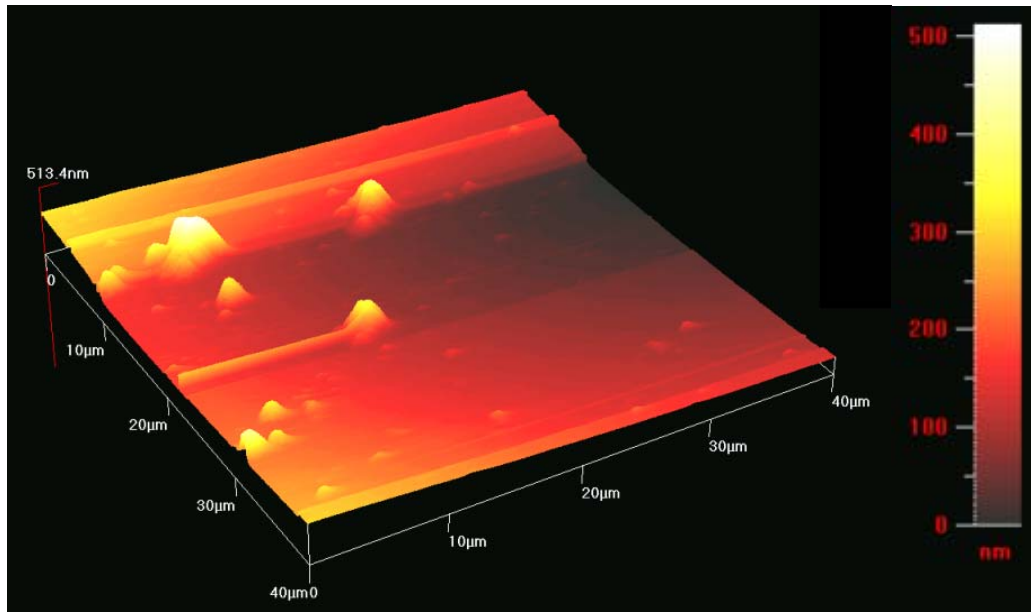
Şekil 7.25. Son ürünün AFM görüntüsü

Şekil 7.23’de, katı ürün için elde edilen görüntüde ortalama yükseklik 100-200 nm arasında iken pürüzlülük değeri 135,2 nm’dir. Şekil 7.24’de en yüksek nokta 517 nm’de iken Şekil 8.25’de tanecik boyutları daha küçülmüş ve en yüksek nokta 199,7 nm’de belirlenmiştir.

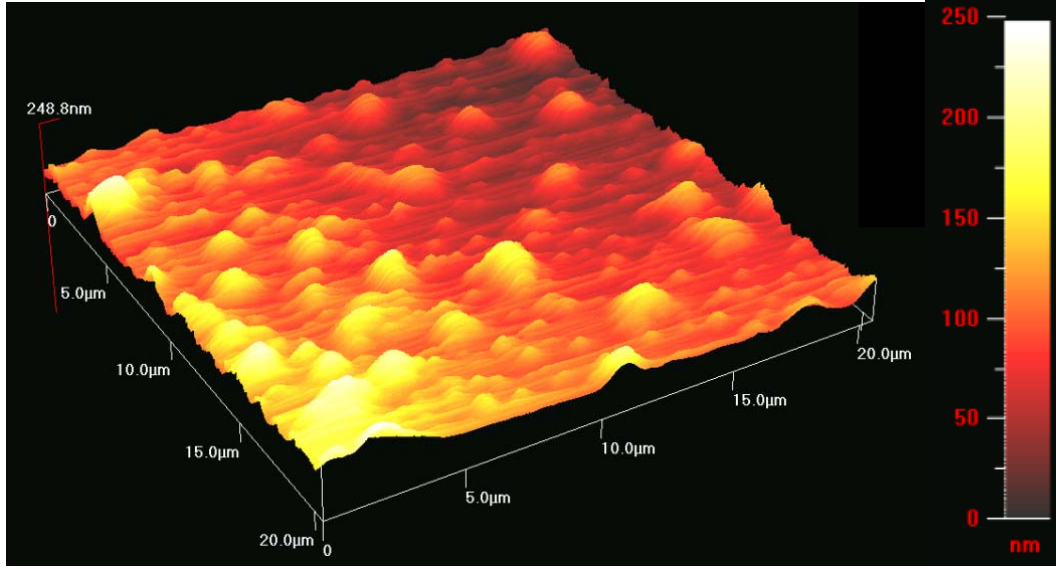
Şekil 7.26 ve Şekil 7.27’de HAF N330 ve FEF N550 için elde edilen görüntüde ortalama yükseklik 100-200 nm arasında iken Şekil 7.28’de Printex U’nun ortalama yüksekliği 50-100 nm arasındadır ve pürüzlülük değerleri sırasıyla 113,9 nm, 77,4 nm ve 77,6 nm’dir. Ultrason ile tane boyutu küçültülen katı ürünün boyutlarının ticari karbon siyahına yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 7.26. HAF N330'un AFM görüntüsü



Şekil 7.27. FEF N550'nin AFM görüntüsü



Şekil 7.28. Printex U'nun AFM görüntüsü

7.4.5. OAN/DBP analizi sonuçları

OAN analizi için, TDF1'in 5 °C/dak ısıtma hızında, 400 °C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen numune Almanya'daki EVONİK firmasına gönderilmiş, firmadan verilen raporda, numunenin elek analizinin de bizzat firma tarafından yapılmasına rağmen, kullanılan cihazın sınırlarına inilemediği için sonuç alınamadığı belirtilmiştir. Bu durum, katı üründe tane boyutu açısından iyileştirme yapılmasının gerekliliğini bir kez daha ortaya koymuştur. Katı üründe yapılan iyileştirme çalışmalarından sonra firma tarafından ASTM 2414'e göre OAN analizi yapılmış ve çıkan sonuçlar, ticari karbon siyahları ile Çizelge 7.5'te karşılaştırılmıştır.

Karbon siyahının yüzey yapısı ile ilgili bilgi veren bu analiz sonucunda yüzey yapısı değerinin büyük olması, maddenin iletkenliği, viskozitesi, sertliği ve dağılılabirliğinin de yüksek olduğu anlamına gelmektedir. OAN miktarı arttıkça malzeme yumuşamakta ve yapı küçülmekte, azaldıkça malzeme sertleşmekte ve yapı büyümektedir (Parkash, 2010; http-3).

Çizelge 7.5. OAN analiz sonuçları, (ml/100g)

	Değer	Aralık ^{a,b}
Ara ürün	102,8	
Son ürün	101,2	
HAF N330	-	96-108
FEF N550	-	114-126
Printex U	-	42-380

^a http-3

^b http-4

7.4.6. Dioksin/furan analiz sonuçları

Bugüne değin, PCDD ve PCDF’lerin toksisitesi ile ilgili laboratuvar çalışmalarında en zehirli bileşik olan 2378-TCDD kullanılmış ve bu bileşiğe göre diğer PCDD ve PCDF’lerin zehirlilik etkilerini karşılaştırmak için eşdeğer zehirlilik faktörü (I-TEF) geliştirilmiştir. Her bir PCDD ve PCDF’in derişimlerinin I-TEF değeri ile çarpılması 2378-TCDD için eşdeğer zehirlilik miktarını (I-TEQ) verir. Herhangi bir karışımın 2378-TCDD’ye göre bağlı zehirlilikleri bireysel I-TEQ değerlerinin toplamı olarak belirlenir. Bu çalışmada NATO tarafından önerilen I-TEF değerleri esas alınmış ve her bileşenin I-TEQ değerleri hesaplanmıştır.

TDF’nin 5, 10, 35 °C/dak ısıtma hızında, 400 °C sıcaklıkta pirolizi sırasında toplanan katı, sıvı ve gaz ürünlerde yapılan dioksin/furan analizi sonucunda bulunan PCDD ve PCDF bileşiklerinin derişimleri ve I-TEQ değerleri Çizelge 7.6-7.8’de verilmiştir. TÜBİTAK-MAM’dan gönderilen XAD ile her bir örnek için beş kez, üç örnek için toplam 15 piroliz işlemi yapılmış ve buna göre ortalama alınmıştır. Örneklerde elde edilen dioksin/furan konjenerleri arasında da farklılıklar mevcuttur. Düşük derişimlerde bulunan bu bileşiklerin, lastiğin yapısındaki katalizör etkisi yapan metaller ve oksijen varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar, Joung tarafından 2009 yılında yapılan otomobillerin geri dönüştürülebilir parçalarının pirolizi çalışmasındaki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma yapılan çalışmada piroliz edilen malzemenin plastik, sünger, konsol gibi farklı parçalardan oluşması nedeniyle, bu çalışmada

elde edilen dioksin/furan derişimleri oldukça düşük miktardadır. 35 °C/dak ısıtma hızında elde edilen sıvı üründe dioksin/furana rastlanmamıştır.

Çizelge 7.6. Katı üründe dioksin/furan derişimleri

			5°C/dak ısıtma hızında		10°C/dak ısıtma hızında		35°C/dak ısıtma hızında	
	I-TEF ^a	L.Ç.	ORTALAMA		ORTALAMA		ORTALAMA	
Bileşik Adı		(pg/g)	(pg/g)	I-TEQs/g ^b	(pg/g)	I-TEQs/g ^b	(pg/g)	I-TEQs/g ^b
2378-TCDF	0,1	53,17	0,001	0,00008	0,007	0,00067		
12378-PeCDF	0,01	66,79			0,167	0,00008		
123478-HxCDF	0,1	32,22	0,001	0,00010	0,017	0,00160	0,00233	0,00023
123678-HxCDF	0,01	42,40			0,005	0,00020	0,00100	0,00010
234678-HxCDF	0,1	49,86	0,002	0,00017	0,005	0,00040		
1234678-HpCDF	0,01		0,002	0,00002	0,060	0,00061	0,01867	0,00018
1234789-HpCDF	0,01	25,09	0,006	0,00006				
OCDF	0,001	43,44	0,800	0,00001	0,113	0,00042	0,00333	0,00001
1234678-HpCDD	0,01	8,73			0,027	0,00025		
2378-TCDD	1	0,23			0,003	0,00367		
12378-PeCDD	0,5	0,86			0,003	0,00275		
123789-HxCDD	0,1	0,61			0,005	0,00040		
123678-HxCDD	0,1	0,79	0,001	0,00008				
123789-HxCDD	0,001	0,61	0,001	0,00006			0,00533	0,00047
123678-HpCDD	0,01		0,018	0,00018				
1234678-HpCDD	0,01	8,73	0,054	0,00036			0,07967	0,00081
OCDD	0,001	29,10	0,094	0,00009	0,127	0,00013	0,27900	0,00028
Toplam Furan				0,00042		0,00398		0,00052
Toplam Dioksin				0,00077		0,00719		0,00155
Toplam TEQ				0,00119		0,01117		0,00207

^a I-TEF: Uluslararası Toksik Eşdeğerlik Faktörü (2,3,7,8-TCDD 1 kabul edilerek belirlenmiş bağıl toksisite değerleri)

^b I-TEQ: Uluslararası toksik eşdeğer miktarı

L.Ç. Literatür çalışması- Joung ve ark. (2009)

Çizelge 7.7. Sıvı üründe dioksin/furan derişimleri

			5°C/dak ısıtma hızında		10°C/dak ısıtma hızında	
	I-TEF ^a	L.Ç.	ORTALAMA		ORTALAMA	
Bileşik Adı		(pg/g)	(pg/g)	I-TEQs/g ^b	(pg/g)	I-TEQs/g ^b
2378-TCDF	0,1	53			0,160	0,01597
23478-PeCDF	0,5	122			0,013	0,01025
123478-HxCDF	0,1	70			0,073	0,00743
123678-HxCDF	0,1	107			0,027	0,00415
234678-HxCDF	0,1	196			0,017	0,00265
1234678-HpCDF	0,01		0,021	0,00021	0,217	0,00215
1234789-HpCDF	0,01	64	0,015	0,00015	0,073	0,00072
OCDF	0,001	195			0,057	0,00006
2378-TCDD	1	2			0,010	0,01033
12378-PeCDD	0,5				0,007	0,00367
123478-HxCDD	0,1	3	0,008	0,00080		
123678-HxCDD	0,1	2			0,023	0,00340
123789-HxCDD	0,1				0,007	0,00077
1234678-HpCDD	0,01	9			0,215	0,00217
OCDD	0,001	14	0,021	0,00002	0,180	0,00018
Toplam Furan				0,00036		0,04338
Toplam Dioksin				0,00082		0,02052
Toplam TEQ				0,00118		0,06390

^a I-TEF: Uluslararası Toksik Eşdeğerlik Faktörü (2,3,7,8-TCDD 1 kabul edilerek belirlenmiş bağıl toksisite değerleri)

^b I-TEQ: Uluslararası toksik eşdeğer miktarı

^cTÜBİTAK-MAM'dan gönderilen XAD (polisitren-divinilbenzenpolimer) ile her bir örnek için beş kez piroliz işlemi yapılmıştır.

L.Ç. Literatür çalışması- Joung ve ark. (2009)

Çizelge 7.8 Gaz üründe dioksin/furan derişimleri

			5°C/dak ısıtma hızında		10°C/dak ısıtma hızında		35°C/dak ısıtma hızında	
	I-TEF ^a	L.Ç.	ORTALAMA		ORTALAMA		ORTALAMA	
Bileşik Adı		(pg/g)	(pg/g)	I-TEQs/g ^b	(pg/g)	I-TEQs/g ^b	(pg/g)	I-TEQs/g ^b
2378-TCDF	0,1	34			0,022	0,00223	0,033	0,00343
12378-PeCDF	0,05	46			0,004	0,00018		
23478-PeCDF	0,5	115			0,005	0,00267	0,273	0,00450
123478-HxCDF	0,1	34	0,004	0,00042	0,005	0,00047		
123678-HxCDF	0,1	46	0,001	0,00013	0,002	0,00020		
234678-HxCDF	0,1	77	0,002	0,00019	0,003	0,00027		
1234678-HpCDF	0,01		0,012	0,00014	0,014	0,00014	0,043	0,00044
123789-HxCDF	0,1	9	0,005	0,00049	0,001	0,00010		
1234789-HpCDF	0,01	30	0,004	0,00004	0,002	0,00002		
OCDF	0,001	48	0,012	0,00001	0,026	0,00003	0,120	0,00012
2378-TCDD	1						0,003	0,00267
12378-PeCDD	0,5						0,020	0,00967
123478-HxCDD	0,1		0,003	0,00015	0,001	0,00000		
123678-HxCDD	0,1				0,004	0,00000		
123789-HxCDD	0,1				0,003	0,00013		
1234678-HpCDD	0,01		0,019	0,00013	0,027	0,00027	0,183	0,00183
OCDD	0,001	40	0,029	0,00002	0,078	0,00027	0,253	0,00038
Toplam Furan				0,00141		0,00027		0,00849
Toplam Dioksin				0,00030		0,00008		0,01454
Toplam TEQ				0,00171		0,00630		0,02304

^a I-TEF: Uluslararası Toksik Eşdeğerlik Faktörü (2,3,7,8-TCDD 1 kabul edilerek belirlenmiş bağıl toksisite değerleri)

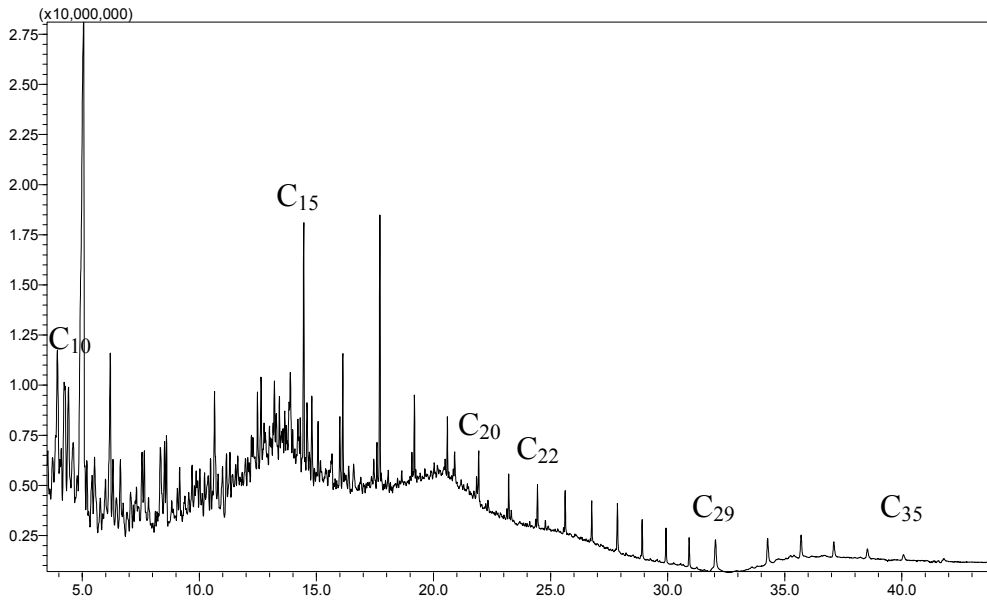
^b I-TEQ: Uluslararası toksik eşdeğer miktarı

L.Ç. Literatür çalışması- Joung ve ark. (2009)

7.4.7. GC/MS ve GC/TCD analizi sonuçları

Öncelikle, TDF'nin piroliziyle (TDF1'in 400 °C sıcaklık ve 5 °C/dak ısıtma hızı ile pirolizi) elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi yapılmıştır. Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, elde edilen sıvı ürünün % 99'unun pentanda çözündüğü, geri kalanının asfalten olduğu, n-pentanda çözünenlerin % 71,2'sinin alifatik, % 18,6'sının aromatik, % 6,4'ünün hetero-atom ve % 3,8'inin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır.

400 °C sıcaklık ve 5 °C/dak'lık ısıtma hızı ile yapılan piroliz sırasında çıkan sıvı ürün için GC/MS analizleri yapılmış, Şekil 7.29'da sıvı ürün için elde edilen GC/MS kromatogramı verilmiştir. Alifatik ve aromatik yapıyı aydınlatmak amacı ile sıvı ürünlerdeki alkanlar ve PAH'lar tanımlanarak Çizelge 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.29. Sıvı ürünün GC kromatogramı

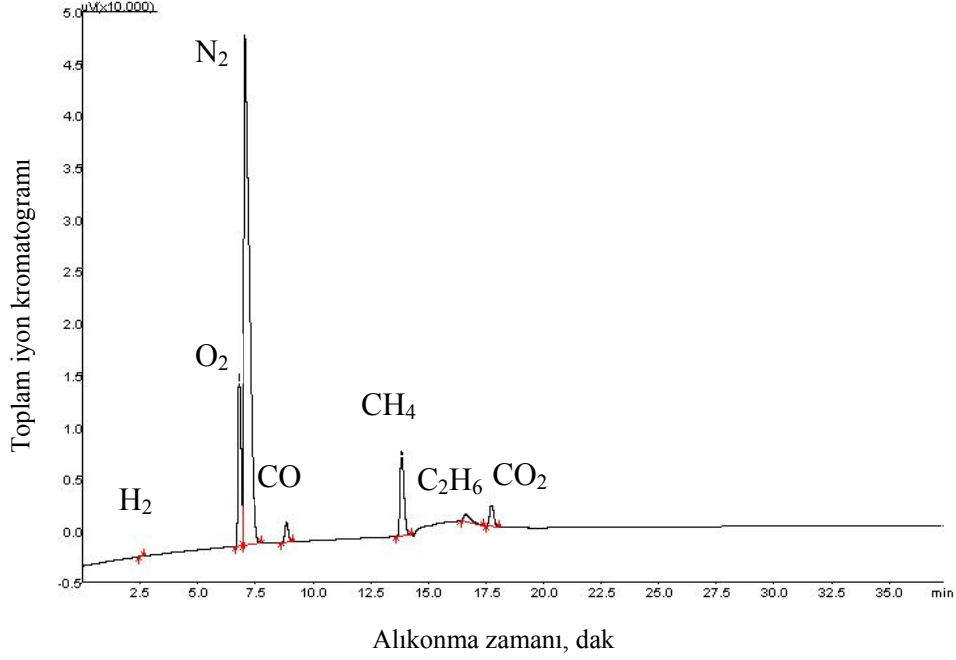
Şekil 7.29'a göre kromatogram, alkan, PAH ve bazı hidrokarbonlardan oluşmakta ve karbon sayıları C₁₀-C₃₅ arasında değişmektedir. Sıvı ürün, karbon sayısı C₄-C₁₂ arasında değişen benzin ve C₈-C₂₄ arasında değişen dizel ile karşılaştırıldığında yapısal bakımdan dizele daha yakın görünmektedir.

Çizelge 7.9. Sıvı ürün içerisinde tanımlanan alkan ve PAH bileşikleri

Alkanlar	Derişim ppm	PAH	Derişim ppm
n- Decane	173,79	Naphthalene	2.23
n- Undecane	249.65	Acenaphthylene	0.00
n-Dodecane	240.60	Acenaphthene	0.00
n-Tridecane	264.13	Fluorene	0.42
n-Tetradecane	300.54	Phenanthrene	0.19
n-Pentadecane	746.99	Anthracene	0.71
n-Hexadecane	344.88	Fluoranthene	0.47
n-Heptadecane	819.61	Pyrene	0.70
n-Octadecane	239.95	Benzo(a)anthracene	0.95
n-Nonadecane	143.10	Chrysene	0.55
n-Eicosane	127.93	Benzo(b)fluoranthene	0.21
n-Heneicosane	114.56	Benzo(k)fluoranthene	0.61
n-Docosane	106.68	Benzo(a)pyrene	0.46
n-Tricosane	0.00	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.06
n-Tetracosane	118.86	Dibenz(a,h)anthracene	0.05
n-Pentacosane	132.03	Benzo(ghi)perylene	0.14
n-Hexacosane	112.49		
n-Heptacosane	0.00		
n-Octacosane	0.00		
n-Nonacosane	140.74		
n-Triacontane	20.08		
n-Hentriacontane	0.00		
n-Dotriacontane	53.28		
n-Tritriacontane	0.00		
n-Tetratriacontane	16.43		
n-Pentatriacontane	13.66		

Piroliz sırasında toplanan gaz ürün H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 ve C_2H_6 gibi hidrokarbon karışımları ve gazlardan oluşmaktadır. Bu gazların karakterizasyonu için öncelikle kalibrasyon işlemleri yapılmıştır. Bu amaçla, standart gazlar (N_2 , H_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2S), 1 mL’lik şırınga ile 100-200-300-400-500 μL ’lik hacimlerde çekilerek cihaza verilmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Gaz ürünün GC/TCD kromatogramı Şekil 7.30’da, gaz ürünü oluşturan bileşiklerin hacimsel olarak % dağılımı Çizelge 7.10’da verilmiştir. Katı ürün verimi açısından en uygun sıcaklık seçilen 400 °C, gaz ürünün hafif hidrokarbonlardan oluşmasına neden olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklara ve

ısıtma hızına çıktıkça gaz ürün içerisinde daha ağır hidrokarbonlara rastlanılması beklenmektedir.



Şekil 7.30. Gaz ürünün GC/TCD kromatogramı

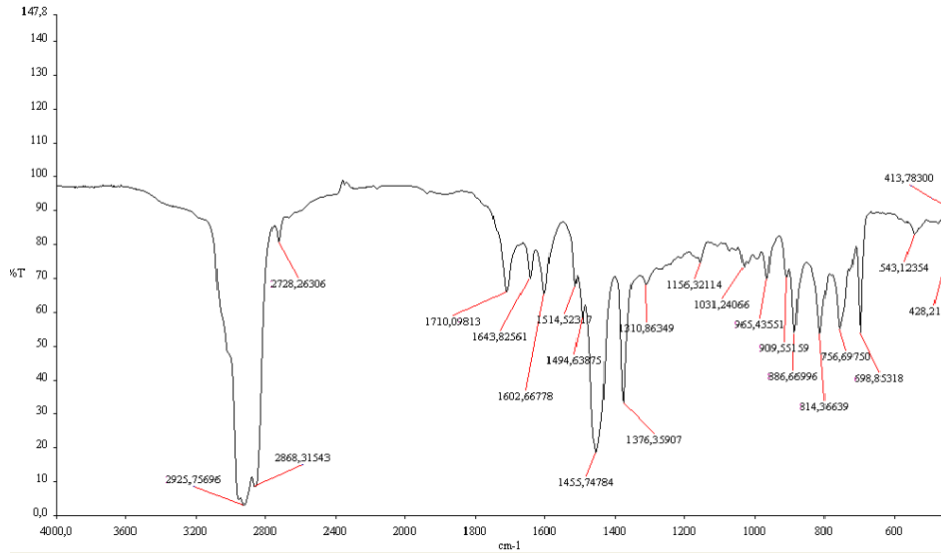
Çizelge 7.10. Gaz ürün bileşimi

Bileşik	%
Hidrojen	42,4
Oksijen	7,1
Azot	33,6
Karbonmonoksit	1,4
Metan	5,4
Etan	9,5
Karbondioksit	0,6

7.4.8. FT-IR analizi sonuçları

Sıvı ürün veriminin yüksek olduğu, 5 °C/dak ısıtma hızı ve 400 °C sıcaklık koşullarındaki yavaş pirolizi sonrası ürünün IR spektrumu alınmış ve Şekil 7.31'e göre, 2800-3000 cm⁻¹ arasında ve 1350-1475 cm⁻¹ arasında gözlenen bandın,

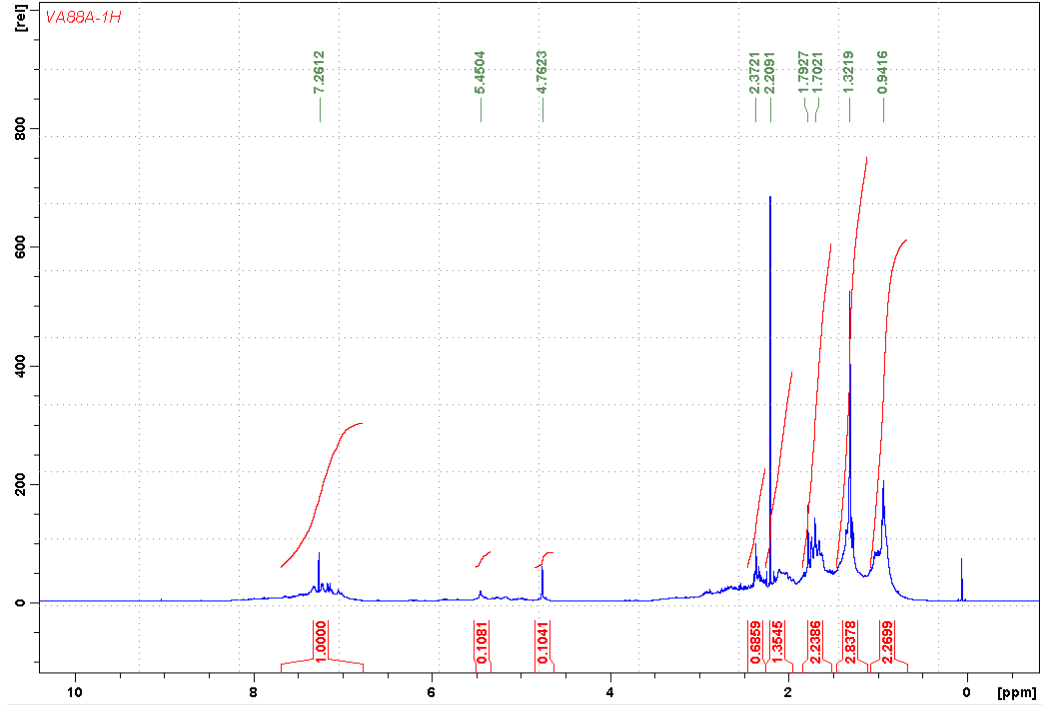
alkan varlığı gösteren C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmıştır. C=O bağları ise 1650-1750 cm^{-1} arasında görülmekte ve keton, aldehit ve asit varlığı göstermektedir. 1575-1675 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piklerinin ise alken ve aromatikleri belirleyen C=C bağları olduğu anlaşılmaktadır. Polar yapıda olan fenol, alkol ve asidik yapıyı gösteren 3200-3400 cm^{-1} 'de görülen (O-H) hidroksil grubu ise gözlenmemiştir.



Şekil 7.31. Sıvı ürünün FT-IR spektrumu

7.4.9. ^1H -NMR analizi sonuçları

Sıvı ürün veriminin yüksek olduğu, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ve 400 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık koşullarındaki yavaş piroliz sonrası ürünün ^1H -NMR spektrumu alınmış ve sonuçlar Şekil 7.32'de verilmiştir. Sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumlarında görülen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri göz önüne alındığında, en belirgin grupların % 69,3 ile alifatikler/yalnızca alifatığe bağlı (0,4-1,8 ppm) ve % 19,2 ile aromatikler/alken grubuna komşu alifatiklerden (1,8-3,3 ppm) oluştuğu görülmüştür.



Şekil 7.32. Sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu

7.4.10. Diğer analiz sonuçları

Elde edilen katı ürün, ara ürün ve son ürünün ticari olarak kullanılabilirliği ile ilgili bazı analizler yapılmıştır. Ürünlerin boya ve mürekkep yapımında renk verici pigment olarak kullanılmasında önemli bir parametre olan renk analizi yapılmış, bunun yanı sıra adsorpsiyon deneyi de yapılarak katı ürünün aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Elde edilen katı ürün, ara ürün, son ürün ve ticari karbon siyahı türlerine yapılan renk analizi sonuçlarına göre (Çizelge 7.11) HAF N330 ve iyileştirme işleminden çıkan katı ürün örneklerinin L değerleri birbirlerine daha yakın iken, ham katı ürünün, FEF N550 ve Printex U'nun değerleri birbirlerine daha yakın çıkmıştır. a değeri arttıkça rengin kırmızılığı, b değeri arttıkça rengin sarılığı artmaktadır. Ancak lastiğin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünler ve ticari karbon siyahı türleri çok koyu siyah renkte olduğu için bu örneklerde renkler çok sağlıklı ayırt edilememektedir.

Çizelge 7.11. Katı üründe ve ticari karbon siyahı türlerinde yapılan renk analiz sonuçları

			Katı ürün	Ara ürün	Son ürün	HAF N330	FEF N550	Printex U
Renk Sistemi (Lab) Ölçülen ışık türü D65	Renk Bilgisi	L	26,68	32,16	32,43	31,17	22,08	25,78
		a	-0,07	0,01	0,02	-0,04	-0,31	-0,12
		b	-0,6	-0,42	-0,7	-0,53	-1,36	-0,07

L: Aydınlık

a: Kırmızı renk bileşeni

b: Sarı renk bileşeni

Katı ürünün aktif karbon olarak kullanılmasının araştırılması amacıyla Cunliffe ve Williams (1998b)'ın yaptığı çalışma referans alınarak piroliz sonrası elde edilen katı üründe fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri de yapılmıştır. Katı üründe yapılan fiziksel aktivasyon deneyinde 10 gr örnek 900 °C'de, 20 °C /dak ısıtma hızında, 200 ml/dak CO₂ ile bir saat aktifleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon içinse 1:1 oranında karıştırılan 10 gr örnek ve K₂CO₃ bir gece suda bekletilmiş ve süzülüp kurutulan örnek 900 °C'de, 20 °C /dak ısıtma hızında, 200 ml/dak CO₂ ile bir saat aktifleştirilmiştir. Elde edilen iki farklı örneğin bir çözelti içerisindeki açılan mavisini giderme kapasiteleri araştırılmıştır.

Adsorpsiyon, sabit basınç altında bir gaz, buhar veya çözeltinin bir katı yüzey ile temas ederek hacminin veya derişiminin değişmesi ve bu değişimin de katı yüzey tarafından gerçekleştirilmesidir. Adsorpsiyon tüm gaz, buhar ve katılar arasında gözlenir. Adsorpsiyona neden olan kuvvet, dipol dipol etkileşmesi veya Van der Waals kuvvetleridir. Bir adsorpsiyon dengesi kurulduğunda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı gaz, buhar veya madde miktarı sıcaklık (T), derişim (C) ve basınç (P) veya denge basıncının (P_e) bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durum aşağıda verilmiştir.

$$\left(\frac{x}{m}\right)_T = f(P \text{ veya } C) \quad (9)$$

Bu şekilde elde edilen eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi içinde önerilen birtakım modeller vardır. En önemli modeller,

Langmuir İzotermi ve Freundlich İzotermidir. Langmuir İzotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$q = \frac{q_m K_A C}{1 + K_A C} \quad (10)$$

Burada;

q: Dengede birim adsorban başına adsorplanan çözücü miktarı

q_m: Sabit

C: Kullanılan çözelti derişimi

K_A: Adsorpsiyon entalpisiyle ilgili sabit

Bu denklemin lineerleştirilmiş hali;

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_A C} + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

Freundlich İzotermi ise;

$$\frac{x}{m} = k C^{1/n} \quad (12)$$

Burada;

x: Adsorplanan renkli madde miktarı

m: Aktif karbon ağırlığı

q_e(x/m): Karbonun birim ağırlığı başına adsorplanan renkli madde miktarı

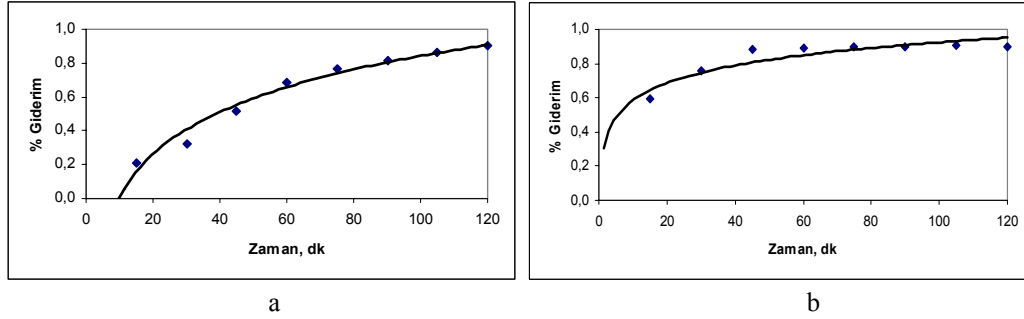
k, n: Sabit

C: Adsorplanmadan kalan renkli çözeltinin derişimi

Bu denklemin lineerleştirilmiş hali;

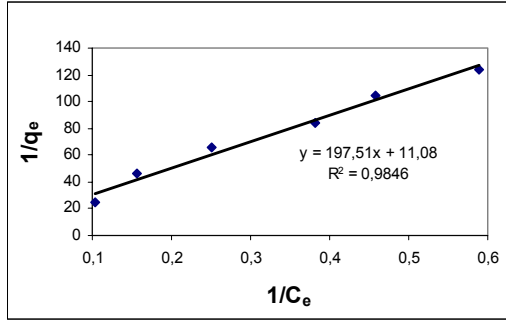
$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \quad (13)$$

Katı üründe yapılan adsorpsiyon deneyinde, açılan mavisi çözeltisinin hem fiziksel hem de kimyasal olarak aktifleştirilmiş katı ürünle giderim verimi hesaplanmıştır. Bunun için hazırlanan 50 mg/L metilen mavisi çözeltisi 0,6 gr aktifleştirilmiş katı ürünle karıştırılarak 15 dakikalık aralıklarla örnekler alınmış ve sistemin dengeye gelmesi beklenmiştir. Yaklaşık 120 dakikada sistem dengeye gelmiştir. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla kalan açılan mavisi derişimleri belirlenmiştir. Şekil 7.33'deki örnek içinde elde edilen giderim grafikleri verilmiştir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen katı ürün ile açılan mavisinde % 90 giderim sağlanmıştır.

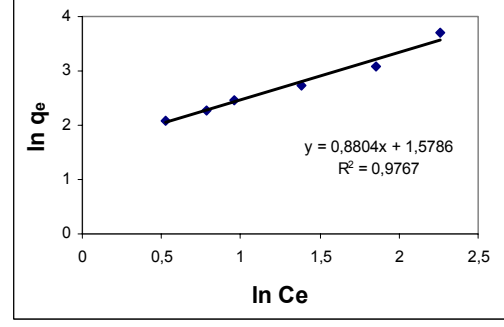


Şekil 7.33. Adsorpsiyon ile açılan mavisi giderim verimi **a.** Fiziksel aktivasyon ile elde edilen katı ürün **b.** Kimyasal aktivasyon ile elde edilen katı ürün

Daha sonra, adsorbsiyon izotermelerini belirlemek amacıyla, altı farklı örnek miktarı (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 gr) ile 50 mg/L açılan mavisi çözeltisi 120 dakika karıştırılmış ve kalan açılan mavisi derişimleri ölçülmüştür. Veriler için Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır (Şekil 7.34-7.35). Fiziksel ve kimyasal aktivasyonla elde edilen katı ürünle yapılan çalışmalarda Freundlich izotermi için R^2 0,98, Langmuir izotermi için R^2 0,97 olarak bulunmuştur. Her iki durumda da piroliz sonrası elde edilen katı ürüne uygulanan aktivasyon işlemi ile katı ürünün aktif karbon olarak kullanımının mümkün olduğu görülmüştür. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon arasında 120 dak sonunda verim açısından bir fark görülmemiştir. Ancak 120 dakikalık sürenin başlarında, kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen katı üründe daha hızlı bir giderim gözlenmiş, 120 dak'nın sonunda verimler yine eşitlenmiştir.

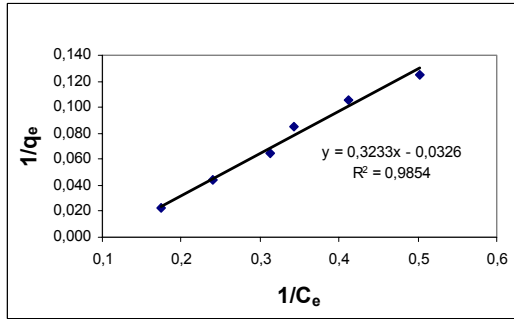


Freundlich izotermi

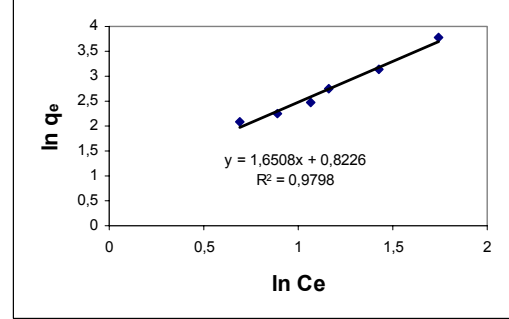


Langmuir izotermi

Şekil 7.34. Fiziksel aktivasyon ile elde edilen katı üründe adsorpsiyon izotermi



Freundlich izotermi



Langmuir izotermi

Şekil 7.35. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen katı üründe adsorpsiyon izotermi

Bunlara ek olarak aktifleştirilmiş iki örnek için de BET yüzey alanı analizi yapılmıştır. Ticari aktif karbonların yüzey alanı 400-1500 m²/g arasında değişmektedir (Cunliffe ve Williams, 1998b). Zabaniotou ve Stravroupoulos (2003)'un yaptığı çalışmada lastiğin pirolizi ile elde edilen katı üründe 850°C'de CO₂ ile yapılan aktivasyonla BET yüzey alanı 600 m²/g, Pozan ve ark. (2005)'nın 900 °C'de CO₂ ile yaptıkları aktivasyon çalışmasında ise BET yüzey alanı 280 m²/g bulunmuştur. Tez kapsamında yapılan çalışmada, katı ürünün yüzey alanı 104,85 m²/g iken, fiziksel aktivasyonla elde edilen katı ürünün yüzey alanı 579,4 m²/g ve kimyasal aktivasyonla elde edilen katı ürünün yüzey alanı 634,23 m²/g'a artmıştır. Katı ürünün aktif karbon olarak kullanımını yüzey alanı açısından da uygun bulunmuştur.

7.5. Maliyet Analizi

TDF1'in 400 °C sıcaklıkta, 5 °C/dak ısıtma hızında yapılan pirolizi ile elde edilen karbon siyahı için maliyet analizi yapılmış ve elde edilen sonuç ticari karbon siyahı ile karşılaştırılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen karbon siyahı için maliyet analizinde, hammaddenin temini ve parçalanması, TDF'nin pirolizi ve katı ürünün iyileştirme çalışmaları esas alınmıştır. Kullanılan elektriğin birim maliyeti ile ilgili bilgi, lastiklerin temin edildiği geri dönüşüm firmasından temin edilmiştir.

Hammadde temini ve parçalanması

Atık lastikler bir geri dönüşüm firmasından parçalanmış olarak temin edilmiştir. Firmadan alınan bilgiye göre parçalanmış atık lastiklerin maliyeti $1,73 \times 10^{-4}$ \$/g'dır.

TDF'nin pirolizi

400 °C sıcaklık ve 5 °C/dak ısıtma hızı için Heinze tipi piroliz reaktörü, 100 V'da 5 amperde çalıştırılmıştır. 160 dakika süren toplam deney süresinde enerji tüketimi için;

$$Enerji \ tüketimi = \frac{IV}{g(TDF)} \quad (14)$$

I:Geçen akım, amper

V: Voltaj, Volt

Sanayide kullanılan elektriğin birim maliyeti = 0,12 \$/kWh

$$Enerji \ tüketimi = \frac{5A \times 100V}{10g} \quad (15)$$

Enerji tüketimi = 0,05 kW/g

$$\text{Birim saat başına harcanan enerji maliyeti} = 0,05 \frac{\text{kW}}{\text{g}} \times 0,12 \frac{\$}{\text{kWh}} = 6 \times 10^{-3} \frac{\$}{\text{saat.g}}$$

$$\text{Katı ürün maliyeti} = 6 \times 10^{-3} \frac{\$}{\text{saat.g}} \times 2,6 \text{ saat} = 0,0156 \frac{\$}{\text{g}}$$

Katı ürünün iyileştirme çalışmaları

Kül ve kükürt giderimi için öncelikle elde edilen katı ürün bir saat ultrasonik prosesörden geçirilmiştir. Daha sonra HCl, HNO₃ ve HF ile muamele edilmiştir. Ultrasonik prosesörün, ısıtıcının ve kullanılan asitlerin maliyeti aşağıda hesaplanmıştır.

Ultrasonik prosesör için:

$$\text{Enerji tüketimi} = \frac{500W \left(\frac{\text{kW}}{1000W} \right)}{20g} = 0,025 \frac{\text{kW}}{\text{g}}$$

$$\text{Birim saat başına harcanan enerji maliyeti} = 0,025 \frac{\text{kW}}{\text{g}} \times 0,12 \frac{\$}{\text{kWh}}$$

$$\text{Birim saat başına harcanan enerji maliyeti} = 3 \times 10^{-3} \frac{\$}{\text{saat.g}}$$

$$\text{Toplam enerji maliyeti} = 3 \times 10^{-3} \frac{\$}{\text{saat.g}} \times 1 \text{ saat} = 3 \times 10^{-3} \frac{\$}{\text{g}}$$

Isıtıcı için:

$$\text{Enerji tüketimi} = \frac{200W \left(\frac{\text{kW}}{1000W} \right)}{2g} = 0,1 \frac{\text{kW}}{\text{g}}$$

$$\text{Birim saat başına harcanan enerji maliyeti} = 0,1 \frac{\text{kW}}{\text{g}} \times 0,12 \frac{\$}{\text{kWh}} = 0,012 \frac{\$}{\text{saat.g}}$$

$$\text{Toplam enerji maliyeti} = 0,012 \frac{\$}{\text{saat.g}} \times 2\text{saat} = 0,024 \frac{\$}{\text{g}}$$

Kullanılan asitler için (DETSAN, 2011):

$$60 \text{ L'lik HNO}_3 = 42,44 \$$$

$$60 \text{ L'lik HCl} = 57,97 \$$$

$$20 \text{ L'lik HF} = 113,68 \$$$

$$1\text{g örnek için } 10 \text{ ml HNO}_3 \text{ tüketim maliyeti} = 7,06 \times 10^{-3} \$$$

$$1\text{g örnek için } 10 \text{ ml HCl tüketim maliyeti} = 9,6 \times 10^{-3} \$$$

$$1\text{g örnek için } 10 \text{ ml HF tüketim maliyeti} = 0,056 \$$$

$$\text{Toplam} = 7,06 \times 10^{-3} + 9,6 \times 10^{-3} + 0,056 = 0,073 \$/\text{gr}$$

$$\text{Toplam ürün maliyeti} = 0,116 \$/\text{g} = 116 \$/\text{kg}$$

Ticari olarak satılan karbon siyahı türleri için tespit edilen fiyatlar ise Çizelge 7.12’de verilmiştir (1 Avro: 2,235 TL, 1 Dolar: 1,557 TL (Mayıs 2011)). Bu sonuçlar incelendiğinde, ham katı ürünün maliyeti 15,6 \$/kg iken, katı ürünün iyileştirilmesi işlemleri sonrası bu maliyette ciddi bir artış olmuş ve toplam maliyet 116 \$/kg’a yükselmiştir.

Çizelge 7.12 Ticari karbon siyahlarına ait fiyat bilgisi

	Fiyat
HAF N330	1,96 \$/kg
FEF N550	1,9 \$/kg
Printex U	10,19 \$/kg

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Türkiye'de her yıl oluşan ortalama 200.000 ton ömrünü tamamlamış lastiğin, düzenli/düzensiz depolama sahalarına gönderilmeleri veya çimento fabrikalarında yakma yoluyla bertaraf edilmeleri yerine geri kazanım/geri dönüşümünün sağlanması ekonomik ve çevresel açıdan oldukça önemlidir. Esasen önemli bir hammadde kaynağı olan atık lastiklerin, çevreye zarar vermeyen bir yöntemle geri kazanılmaları gerekir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen ve tamamlanan bu tezde, farklı türdeki atık lastiklerden, homojen yapıda, farklı boyutlarda TDF'ler oluşturulmuş ve TDF örneklerinin pirolizi sonucu elde edilen katı ürüne ticari karbon siyahının özelliklerine ulaşılması amacıyla iyileştirme işlemleri yapılmıştır.

Tezde kullanılan piroliz yöntemi ile atık lastikler yüksek sıcaklıkta endotermik olarak oksijensiz ortamda parçalanmakta, elde edilen ürünler hacimsel olarak yaklaşık % 50 oranında azalmakta ve geri kalanı enerjiye dönüşmektedir. Lastiklerin pirolizi sonucunda oransal olarak %33 katı ürün, %35 sıvı ürün, %12 metal fraksiyonlar ve % 20 gaz ürün elde edilmektedir. Katı ürünün yüksek karbon içeriği nedeniyle karbon siyahı, aktif karbon gibi ticari olarak değerli ürün olarak kullanımı mümkündür. Sıvı ve gaz ürün ise termik santrallerde ve enerji ihtiyacı olan endüstriyel proseslerde yakıt olarak kullanılabilir. Dolayısıyla, piroliz sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin hepsi değerlendirilebilmektedir.

Tezde öncelikle, hammaddenin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon tayini, elementel analiz ve ısı değer analizleri yapılmış, daha sonra, TDF 1-2-3-4-5 için 5°C/dak ısıtma hızında, 350-600°C arasında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş, katı ve sıvı ürün verimi açısından en yüksek verimin elde edildiği parçacık boyutu TDF1 olarak belirlenmiştir. Böylece piroliz çalışmalarına TDF1 ile 1, 10 ve 35°C/dak ısıtma hızıyla devam edilmiş, tüm ısıtma hızları için piroliz sıcaklığının 350°C'den 400-450°C'ye yükseltilmesiyle, katı ürün veriminin % 30-35 aralığında arttığı, piroliz sıcaklığının 600°C'ye yükseltilmesiyle katı ürün veriminde azalma olduğu görülmüştür. Isıtma hızının artması ile sıvı üründe belirgin bir artış gözlenmemiştir. Piroliz çalışmaları sonuçları, katı ve sıvı ürün

verimleri birlikte düşünülerek göz önüne alındığında, en uygun piroliz koşulları olarak 400°C piroliz sıcaklığı ve 5 °C/dak ısıtma hızı olarak belirlenmiştir.

Piroliz sonrası elde edilen katı ürün ve ticari karbon siyahı türlerinde nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, pH, yoğunluk tayini, elementel analiz, ısıl değer tayini, tane boyutu analizi, SEM yüzey yapısı, BET yüzey alanı analizi, XRD analizi, AFM ile yüzey incelemesi analizleri yapılmıştır. Yapılan kısa analiz sonuçlarına göre, piroliz sonrası elde edilen katı ürünün, kül ve kükürt değerleri dışında diğer tüm değerlerinin ticari karbon siyahı türleri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Yapılan XRD analizleri sonuçlarına göre, lastiğin yapısında bulunan ZnO ve S, piroliz sonrasında ZnS'ye, SiO₂ ise Si'ye dönüşmüştür. TDF'nin ve katı ürünün SEM görüntülerine bakıldığında ise piroliz sonrasında yapı olarak daha gözenekli bir hal aldığı görülmüştür.

Tezin son aşamasında, katı üründe kül ve kükürt giderimi için yapılan iyileştirme çalışmalarında öncelikle katı ürünün tane boyutu ultrasonda küçültülmüştür. Çünkü, karbon siyahının tane boyutu arttıkça işlenebilirliği kolaylaşmasına karşın, fiziksel özelliklerini arttırmak için tane boyutunun küçük olması gereklidir. Ayrıca, tane boyutunun küçülmesiyle yüzey alanı artan karbon siyahının kauçuğu güçlendirici özelliği de artmaktadır. Daha sonra asitle iyileştirme işlemleri kapsamında yapılan optimizasyon çalışmasıyla %50'lik HCl/HNO₃ çözeltisiyle muamele ile ara ürün, ardından da % 100 HF çözeltisiyle muamele ile son ürün elde edilmiştir. Böylece, katı üründe % 12,14 olan kül değeri ara üründe % 5,56'ya, son üründe % 0,2'ye, % 1,61 olan kükürt değeri ise ara üründe % 0,22'ye düşürülmüştür. Yapılan XRD analizi sonuçlarına göre, iyileştirme çalışmaları ile katı üründeki Si ve ZnS pikleri giderilmiş ve böylece yapı ticari karbon siyahı türlerine çok benzemiştir. SEM analiziyle ise tane boyut ölçümü yapılmış ve katı ürünün, ara ürünün ve son ürünün tane boyutlarının sırasıyla 40-100 nm, 60 nm ve 50 nm olduğu ve bu değerlerin ticari karbon siyahı türlerine ait değerlere (HAF N330: 50 nm, FEF N550: 75 nm, Printex U: 20 nm) çok yakın olduğu görülmüştür. Yapılan BET analiziyle katı ürünün, ara ürünün ve son ürünün yüzey alanları sırasıyla 104,85 m²/g, 185,23 m²/g ve 212,18 m²/g bulunmuş, bu değerlerin de ticari karbon siyahı türleri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. AFM çalışmaları ile katı ürün, ara ürün, son ürün ve ticari karbon

siyahı türlerinde, nano boyutta olmalarından dolayı çok fazla aglomerasyon olduğu, bu nedenle de yüzeyde homojen bir dağılım olmadığı görülmüştür. Ara ürün (102,8 ml/100g) ve son ürün (101,2 ml/100g) için yapılan OAN analizi sonuçları da ticari karbon siyahı türleri ile uyum içerisindedir. Ayrıca, katı ürünün ticari olarak kullanılabilirliği ile ilgili yapılan renk analizinde katı ürün, ara ürün ve son ürünün oldukça renk verici özellikte olduğu görülmüştür.

Bunların yanısıra katı ürünün aktif karbon olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla, katı ürün fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktive edilmiş ve yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla % 90 oranında boyar madde giderimi sağlanmıştır.

Lastiklerin pirolizi ile elde edilen sıvı ürün, yakıt veya kimyasal elde etmek için kullanılabilen bir ürün olup, alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan (C_6 - C_{24}) oluşur ve ısı değeri 41-44 MJ/kg civarındadır. Tezde, piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe yapılan elementel analiz sonucunda yapının % 68,91 karbon, % 9,6 hidrojen, % 17,37 oksijen, % 2,05 azot ve % 2,07 kükürt içerdiği görülmüştür. Sıvı ürünün ısı değeri ise 42,61 MJ/kg bulunmuştur. Yapılan GC/MS analizleri ile sıvı ürüne ait yapının alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan oluştuğu ve karbon aralığının C_{10} - C_{35} arasında olduğu görülmüştür.

Lastiklerin pirolizi ile elde edilen gazlar karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO_2), hidrojen sülfür (H_2S), metan (CH_4), etan (C_2H_4), propan (C_3H_8), propen (C_3H_6), bütan (C_4H_8) ve bütadien (C_4H_6)'den oluşmaktadır ve ısı değeri 30-40 MJ/m³ civarındadır. Çalışmada 400°C piroliz sıcaklığı ve 5 °C/dak ısıtma hızında elde edilen gaz ürünün % 42,4 hidrojen, % 7,1 oksijen, % 33,6 azot, % 1,4 karbon monoksit, % 5,4 metan, % 9,5 etan ve % 0,6 karbondioksitten oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilen bu gaz endüstride pek çok alanda fırın ve kazanlarda ısı temin etmek amacı ile kullanılırken, elektrik ve ısı üretmek amacıyla da brülörlerde yakılabilmektedir.

Ülkemizde atık lastiklerin değerlendirme yöntemlerinden birisi de çimento fırınlarında yakıt olarak kullanılmak üzere yakılmalarıdır. Ancak bu prosesin teknik ve çevresel açıdan çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan birisi de baca gazı emisyonları ve özellikle dioksin / furan emisyonlarıdır. Tezde uygulanan piroliz yöntemiyle bu dezavantajın da

giderilmesi mümkün olabilecektir. Nitekim, hem katı üründe, hem de sıvı ve gaz üründe yapılan dioksin/furan analizi sonuçları literatüre kıyasla oldukça düşük çıkmıştır.

Bu tez çalışmasında, atık yönetimi kapsamında, ülkemizde önemli bir sorun teşkil eden ömrünü tamamlamış lastiklerin pirolizi ile elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün endüstride ticari olarak değerlendirilebilir bir hammadde haline getirilmiştir. Özellikle katı üründen kül ve kükürt giderimi sağlanarak yapının karbon siyahı kalitesine ulaştırılmasının literatürdeki önemli bir boşluğun doldurulacağı ve ülkemizde ithalatı yapılan karbon siyahının atık lastiklerin piroliz ile elde edilmesinin ihtiyacı karşılama yönünde bir adım olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, gerek önemli miktarda ortaya çıkan atık lastiklerin geri dönüşümünün sağlanması, gerekse faydalı bir ürün elde edilmesi açısından tezde hedeflenen teknik sonuçlara ulaşılmıştır. Bu tez çalışmasının sonuçlarının, konuyla ilgili yatırım yapmakta olduğu öğrenilen pek çok sanayiciye yön vermesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Adhikari, B., De, D. ve Maiti, S. (2000), "Reclamation and recycling of waste rubber," *Progress in Polymer Science*, **25**, 909-948.
- Akgün, N., Demirel, F. ve Görel, Ö., *Piranadan Piroлиз Yöntemi ile Sentetik Yakıt Eldesi*, TÜBİTAK, Proje No: MİSAG 103M031, İstanbul, 2004.
- Alam, H.G., Moghaddam, A.Z. ve Omidkhah, M.R. (2009), "The influence of process parameters on desulfurization of Mezino coal by HNO₃/HCl leaching," *Fuel Processing Technology*, **90**, 1-7.
- Cui, H., Yang, J. ve Liu, Z. (1999), "Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires," *Thermochimica acta*, **333**, 173-175.
- Cunliffe, A.M. ve Williams, P.T. (1998a) "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **44**, 131-152.
- Cunliffe, A.M. ve Williams, P. T. (1998b) "Properties of chars and activated carbons derived from the pyrolysis of used tyres," *Environmental Technology*, **19**, 1177-1190.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, (2006), *Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği*, Resmi Gazete, No: 26357.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, (2010), *Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik*, Resmi Gazete, No: 27721.
- DETSAN, (2011), Detsan Kimya Sanayi ve Ticaret Limited şirketi, Eskişehir
- DPT, (2001), *Kauçuk Ürünleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu Karbon Siyahı ve Sentetik Kauçuk Alt Komisyonu Raporu*. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2809-ÖİK612, Ankara.
- European Communities, (2000), *Directive of The European Parliament and of The Council on End-of Life Vehicle*, 2000/53/EC.
- Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L. ve Rodriguez, J.J. (2001), "Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 667-683.
- GÖNÜLLÜ M.T., (2004), *Atık Lastiklerin Yönetimi*.

- http://veri.sth.org.tr/veritabani/index.php?module=documents&JAS_DocumentManager_op=downloadFile&JAS_File_id=49
- Guthrie, V. B., (2005) "Carbon Black", *Petroleum Products Handbook*, (Ed:Smith, W.R.), McGraw-Hill, New York, 857
- Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanciulescu M. ve Liu, D. (2001), "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tyres," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 813-824.
- Hess, W.M. ve Herd, C.R., (1993) "Microstructure, Morphology and General Physical Properties," *Carbon Black*, (Ed: Donnet, J.P., Bansal, R.C., Wang, M.J.) Science and Technology, A.B.D., 89-173.
- http-1, (2010), <http://www.lasder.org.tr/anasayfa.aspx?MenuID=29>
- http-2, (2010), <http://www.webqc.org/balance.php>
- http-3, (2010), <http://carbon-black-pigments.evonik.com/product/carbon-black-pigments/en/products/printex/pages/default.aspx>
- http-4, (2010), http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul_pdf/524KI0082.pdf
- http5,(2010),http://www.alibaba.com/productgs/401747802/high_quality_of_carbon_black_for.html
- Huang, K., Gao, Q., Tang, L., Zhu, Z. ve Zhang, C. (2005), "A comparison of surface morphology and chemistry of pyrolytic carbon blacks with commercial carbon blacks," *Power Technology*, **160**, 190-193.
- Joung, H.T., Cho, S.J., Seo, Y.C. ve Kim, W.H., (2009), "Concentration of dioxin congeners in different phase products from a thermal process of end of life automobile shredder dusts," *Environmental Engineering Science*, 26 (4), 721-729.
- Juma M., Korenova, Z., Markos, J., Annus, J. ve Jelemensky, L. (2006), "Pyrolysis and combustion of scrap tire," *Petroleum&Coal*, **48**, 15-26, (2006).
- Koker, L. ve Kolasinski, K.W., (2000), "Photoelectrochemical etching of Si and porous Si in aqueous HF," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 277-281.

- Kuhner, G. ve Voll, M., (1993), "Manufacture of Carbon Black," *Carbon Black*, (Ed: Donnet, J.P., Bansal, R.C., Wang, M.J.) Science and Technology, A.B.D., 1-66.
- Laresgoiti, M.F., Marco, I., Torres, A., Caballero B., Cabrero M.A. ve Chomon M.J. (2000), "Chromatographic analysis of the gasses obtained in tyre pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55**, 43-54.
- Laresgoiti, M.F., Caballero B.M., Marco, I., Torres, A., Cabrero M.A. ve Chomon, M.J. (2004), "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 917-934.
- Leung, D.Y.C., Yin, X.L., Zhao Z.L., Xu B.Y. ve Chen, Y. (2002), "Pyrolysis of tyre powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product," *Fuel Processing Technology*, **79**, 141-155.
- Li, S.Q., Yao, Q., Chi, Y., Yan, J.-H. ve Cen, K.-F. (2004), "Pilot-scale pyrolysis of scrap tyres in a continuous rotary kiln reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 5133-5145.
- Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R. Ve Bilbao, J. (2010), "Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor," *Fuel*, **89**, 1946-1952.
- Lopez, F.A., Centeno, C.A., Alguacil, F.C. ve Lobato B. (2011), "Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant," *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 285-292.
- Lund, H.F. (2001), "Tires," *Recycling Handbook*, McGraw-Hill, A.B.D.
- Mendez, A.M., Cano, A. ve Suarez M.F. (2007), "Sonophotocatalytic oxidation of elemental sulphur on titanium dioxide," *Ultrasonic Sonochemistry*, **14**, 337-342.
- Miller, B. ve Tillman, D. (2008), "Characteristics of Alternative Fuels," *Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems*, Elsevier Inc., A.B.D., 83-132.
- Murillo, R., Alyon, E., Navarro, M.V., Callen, M.S., Aranda, A. ve Mastral, A.M. (2006), "The application of thermal processes to valorise waste tyre," *Fuel Process. Technol.*, **87**, 143-147.
- Murugan, S., Ramaswamy, M.C. ve Nagarajan, G. (2008), "The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines," *Waste Management*, **28**, 2743-2749.

- Napoli, A., Soudais, Y., Lecomte, D. ve Castillo S. (1997), "Scrap tyre pyrolysis: are the effluents valuable products," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40-41**, 373-382.
- Pakdel, H., Pantea, D.M. ve Roy, C. (2001), "Production of *dl*-limonene by vacuum pyrolysis of used tires," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **57**, 91-107.
- Parkash, S. (2010), "Carbon Black", *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook*, McGraw-Hill Book Company, Inc., A.B.D., 165-188.
- Pozan, G.S., Yaşar M. ve Gürgey İ. (2005), "Atık lastiklerden aktif karbon üretimi," *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, 653-657.
- Rivin, D., (1993), "Health Effects of Carbon Black," *Carbon Black*, (Ed: Donnet, J.P., Bansal, R.C., Wang, M.J.), Science and Technology, A.B.D., 423-430.
- Rodriguez, I.M., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomon, M.J. ve Cabellero, B. (2001), "Pyrolysis of scrap tyres," *Fuel Processing Technology*, **72**, 9-22.
- Roy, C., Chaala, A. ve Damstadt H. (1999), "The vacuum pyrolysis of used tyres end-uses for oil and carbon black products," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 201-22.
- Seçgin, H. (2011), Çevre ve Orman Bakanlığı, Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı'nda görevli Çevre Mühendisi ile sözlü görüşme, Ankara.
- Sharma, V.K., Mincarini, M., Fortuna, F., Cognini, F. ve Cornacchia, G. (1998), "Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment," *Energy Convers*, **39**, 511-528.
- Taşçı, A. (2010), *Piroliz edilmiş atık araç lastiklerinden elde edilen atık yağ ve karbon siyahı ile modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcının reolojik özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. ve Virgil, S.A. (1993), "Recycling of Materials Found in Municipal Solid Waste," *Integrated Solid Waste Management*, McGraw-Hill, New York, A.B.D., 758-760.
- Tillman, D.A. ve Harding, N.S. (2004), "Tire Derived Fuel as an Opportunity Fuel," *Fuels of Opportunity: Characteristics and Uses in Combustion Systems*, Elsevier Ltd., U.K., 227-264.

- Tunç, B. (2009), “*Atık lastiklerin yönetimi ve monofillerdeki fiziksel ve kimyasal davranışların incelenmesi*,” Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- TÜİK, (2011), Türkiye İstatistik Kurumu, Belediye Atık İstatistikleri, *Düzenli Depolama Tesislerine Getirilen Atık Miktarının Atık Tipine, Bertaraf veya Geri Kazanım Yöntemine Göre Dağılımı*, Ankara.
- Unapumnuk, K. (2006), *A study of pyrolysis of tire derived fuels and an analysis of derived chars and oils*, Doktora Tezi, University of Cincinnati, Department of Civil and Environmental Engineering of the College of Engineering, A.B.D..
- Unapumnuk, K., Keener, T.C., Lu, M. ve Liang, F. (2008), “Investigation into the removal of sulfur from tyre derived fuel by pyrolysis,” *Fuel*, **81**, 951-956.
- Ünlü, H. (2006), *Otomotiv endüstrisinde oluşan tehlikeli atıkların geri kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Williams, P.T. ve Chishti, H.M. (2000), “Two stage of oil shale using a zeolite catalyst,” *Journal of Analytical and Applied Science*, **55**, 217-234.
- Williams, P.T. ve Brindle A.J. (2003), “Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, 143-164.
- Zabaniotou, A.A. ve Stravropoulos, G.(2003), “Pyrolysis of used automobile tyres and residual char utilization,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 711-722.
- Zhang, X., Wang, T., Ma, L. ve Chang, J. (2007), “Vacuum pyrolysis of waste tyres with basic additives,” *Waste Management*, **28**, 2301-2310.