

ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ LASTİKLERİN PİROLİZİ

Fatma ÇETİŞLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2013

ANKARA

Fatma ÇETİŞLİ tarafından hazırlanan ‘ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ LASTİKLERİN PİROLİZİ’ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi : 11/ 07 / 2013

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

Prof.Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Fatma ÇETİŞLİ

ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ LASTİKLERİN PİROLİZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatma ÇETİŞLİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2013

ÖZET

Dünyada her geçen gün artan taşıt ihtiyacı ile birlikte lastik üretimi artmakta, bunların kullanılmasına bağlı olarak da atık lastik yani ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) miktarı çoğalmaktadır. Depolama alanlarında birikmiş olan ÖTL'lerin insan sağlığına zararları ve çevre kirliliğinden dolayı dünyada olduğu gibi ülkemizde de değerlendirilmesi gereken önemli bir atık durumundadır.

Bu çalışma, ömrünü tamamlamış lastiklerin sabit yatak reaktöründe pirolizi ile katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmesi amacına dayanmaktadır. Otomobil ve kamyon lastiği olmak üzere iki farklı lastik tipi kullanılan çalışmada piroliz işlemi, öncelikle standart Fisher assay (TSE 729) deneyine göre, daha sonra laboratuvar ölçekli sabit yatak piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Sabit yatakta piroliz deneylerinde 5 ve 10°C/min olarak iki farklı ısıtma hızı ve 350, 400, 450, 500, 550°C olmak üzere beş farklı sıcaklık denenerek, oluşan ürün miktarları üzerindeki sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Katı olarak karbon siyahı, sıvı olarak piroliz yağı ve gaz elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda oluşan karbon siyahı ve piroliz yağ miktarına göre uygun koşul; ısıtma hızı 10°C/min ve sıcaklık 550°C olarak belirlenmiştir. Bu deney koşulunda elde edilen piroliz yağı için elementel analiz, ısıl değer, kükürt miktarı, NMR, FT-IR, GC analizleri; karbon siyahı için elementel analiz ve ısıl değer analizleri yapılarak ürünler hakkında daha detaylı bilgiler elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler : Atık lastik, ömrünü tamamlamış lastik, piroliz, sabit yatak, karbon siyahı, piroliz yağı.
Sayfa Adedi : 107
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

PYROLYSIS OF END-OF-LIFE TIRES**(M.Sc. Thesis)****Fatma ÇETİŞLİ****GAZİ UNIVERSITY****GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES****July 2013****ABSTRACT**

Increasing with each passing day the world, production of vehicle tires is increasing along with the need. Depending on their use of waste tires so the amount of end of life tires increase. In the world and in our country, waste tires should be considered a significant waste because storage of waste tires that have accumulated in the fields of due to human health hazards and environmental pollution.

This study, pyrolysis of waste tires with fixed bed reactor and solid, liquid and gaseous products are obtained, based on the purpose. Two different types of tire; car and truck tires, used in this process. Pyrolysis process was realized in two steps: primarily the standard Fisher Assay (TSE 729) test, then the laboratory-scale fixed bed reactor of pyrolysis. Fixed bed pyrolysis experiments were tested, two different heating rate of 5 and 10°C/min and in five different temperature of 350, 400, 450, 500, 550°C. Investigated the effect of temperature and heating rate on the resulting product quantities. Carbon black as a solid, pyrolysis oil as a liquid and gas is obtained. According to experiments conducted by the amount of resulting from the pyrolysis oil and the carbon black, the suitable condition; 10°C/min heating rate and the temperature set at 550°C. Obtained pyrolysis oil for the suitable experimental condition was built the elemental analysis, heating value, sulfur content, NMR, FT-IR, GC analysis. For the carbon black was built the elemental analysis and calorific value

analysis. More detailed information about the products of this analysis have been obtained.

Science Code : 912.1.038
Key Words : Waste tire, end-of-life tires, pyrolysis, fixed bed, carbon black, pyrolysis oil.
Page Number : 107
Adviser : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında engin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, benden yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ö. Murat DOĞAN’a,

Çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL’a,

Yüksek lisans çalışmamda benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni her konuda cesaretlendiren değerli annem Ayşe ÇETİŞLİ’ye, babam Prof. Dr. İsmail ÇETİŞLİ’ye ve ablam Elif ÇETİŞLİ’ye,

Maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan değerli Mehmet TÜRKHARSLAN’a,

Bu çalışma için maddi destek sağlayan Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi’ne teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TERİMLER	3
2.1. Lastik	3
2.1.1.Lastik üretim piyasası.....	6
2.2. Dünyadaki ÖTL Durumu	7
2.3. Türkiye’deki ÖTL Durumu	11
2.4. ÖTL’in Çevresel Etkileri	14
2.5. ÖTL’in Değerlendirme Yöntemleri.....	17
2.5.3.Doğrudan değerlendirme.....	17
2.5.4.Malzeme olarak değerlendirme.....	19
2.5.5.Termik değerlendirme.....	22
2.5.6.Hammaddesel değerlendirme.....	24
2.6. Piroliz	26
2.6.1.Pirolizi etkileyen parametreler.....	28
2.6.2.ÖTL’in piroliz ürünleri.....	31

Sayfa

3. DENEYSEL ÇALIŞMA	36
3.1. Kullanılan Deney Düzenekleri	36
3.1.1.Fisher Assay deney düzeneği.....	36
3.1.2.Sabit yatakta piroliz deney düzeneği.....	38
3.2. Deneysel Yöntem	41
3.2.1.Fisher Assay deneyi.....	41
3.2.2.Sabit yatakta piroliz deneyi.....	42
3.3. Ürün Analizleri	43
3.3.1.Piroliz yağının analizleri.....	43
3.3.2.Karbon siyahının analizleri.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Fisher Assay Deney Sonuçları.....	51
4.2. Sabit Yatakta Piroliz Deneyinin Sonuçları	53
4.2.1.Sabit yatakta piroliz deneyinde sıcaklık etkisi.....	56
4.2.2.Sabit yatakta piroliz deneyinde ısıtma hızı etkisi.....	59
4.3. Piroliz Yağının Karakterizasyonu	67
4.3.1.Piroliz yağının karakteristik özellikleri.....	67
4.3.2.ASTM Distilasyon deney sonuçları.....	68
4.3.3.Elementel analiz sonuçları.....	71
4.3.4.NMR analiz sonuçları.....	73
4.3.5.FT-IR analiz sonuçları.....	79
4.3.6.GC analiz sonuçları.....	82

Sayfa

4.4. Karbon Siyahının Karakterizasyonu.....	83
4.4.1.Karbon siyahının karakteristik özellikleri.....	83
4.4.2.Elementel analiz.....	85
5. SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR	90
EKLER.....	96
EK-1. TSE 729 ISO 647 Kahverengi Kömürler Ve Linyitler - Düşük Sıcaklıkta Da Gaz Ve Kok Verimlerinin Tayini	97
ÖZGEÇMİŞ	107

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Parçalanmış lastiklerin teknik özellikleri.....	4
Çizelge 2.3. Lastiklerin ve diğer yakıtların enerji içeriklerinin karşılaştırılması.....	6
Çizelge 2.4. Lastik firmalarının yıllık üretim miktarları.....	7
Çizelge 2.5. ABD’nde ÖTL’lerin değerlendirildiği alanlara göre dağılımı.....	8
Çizelge 2.6. Avrupa ülkelerinde ÖTL’lerin değerlendirildiği alanlara göre dağılımı.....	10
Çizelge 2.7. Türkiye ve diğer ülkeler için ÖTL miktarları ve değerlendirilme yöntemleri.....	10
Çizelge 2.8. Bertaraf ve geri kazanım tesislerine getirilen atık miktarları.....	12
Çizelge 2.9. Çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak kullanılan atık türlerine dağılımı.....	13
Çizelge 2.10. ÖTL’ten kazanılabilecek ürünlerin yüzde değerleri.....	20
Çizelge 2.11. Mekanik ve nitrojenle ÖTL parçalama yöntemleri.....	21
Çizelge 2.12. Lastik ve farklı yakıtların ısı değeri ve emisyon değerlerinin karşılaştırılması.....	23
Çizelge 2.13. Lastiğin pirolizi sonucu yaklaşık elde edilen ürünler (%)......	25
Çizelge 2.14. Piroliz için temel çalışma koşulları.....	26
Çizelge 2.15. ÖTL’ten elde edilen ürünlerin yaklaşık miktarları.....	31
Çizelge 2.16. Gaz ürün bileşenleri.....	34
Çizelge 3.1. Fisher Assay deneyinin ısıtma programı.....	38
Çizelge 3.2. Petrol fraksiyonlarının kaynama aralıkları ve fraksiyonları.....	47
Çizelge 4.1. Fisher assay deneyinde elde edilen ürünlerin ortalama miktarları.....	52
Çizelge 4.2. Fisher assay deneyi sonucu elde edilen ürünlerin ortalama yüzdesel dağılımları.....	52

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.3. Kamyon lastiğinde 5 ve 10 °C/min ısıtma hızında elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdelerin dağılımları.....	54
Çizelge 4.4. Otomobil lastiğinde 5 ve 10 °C/min ısıtma hızında elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdelerin dağılımları.....	55
Çizelge 4.5. Uygun koşulda sabit yatak piroliz deneylerinde elde edilen ürün miktarları.....	66
Çizelge 4.6. Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının karakteristik özellikleri.....	67
Çizelge 4.7. Fisher assay deneyinden elde edilen piroliz yağının distilasyon sonuçları.....	68
Çizelge 4.8. Kamyon lastiğinin Fisher assay deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları.....	69
Çizelge 4.9. Otomobil lastiğinin Fisher Assay deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları.....	69
Çizelge 4.10. Sabit yatak ile piroliz deneyinden elde edilen piroliz yağının distilasyon sonuçları.....	70
Çizelge 4.11. Kamyon lastiğinin sabit yatak deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları.....	70
Çizelge 4.12. Otomobil lastiğinin sabit yatak deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları.....	71
Çizelge 4.13. Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının elementel analiz sonuçları.....	72
Çizelge 4.14. ¹ H NMR Spektrumunda bileşenlerin yer aldığı bölgeler.....	75
Çizelge 4.15. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının FT-IR fonksiyonel grupları ve bileşik sınıfları.....	81
Çizelge 4.16. Kamyon ve otomobil lastiklerinin orjinal hallerinin karakteristik özellikleri.....	84
Çizelge 4.17. Sabit yatak piroliz deneyinde kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen karbon siyahının karakteristik özellikleri.....	85

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.18. Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen karbon siyahının elementel analiz değerleri.....	86
---	----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Lastik tiplerinin bileşenleri a) Otomobil lastiğinin bileşenleri b) Kamyon lastiğinin bileşenleri.....	4
Şekil 2.2. Avrupa Birliği'nde yıllara göre ÖTL'lerin değerlendirilme oranları.....	9
Şekil 4.1. Fisher Assay deneyinde uygulanan ısıtma programı.....	51
Şekil 4.2. Fisher Assay deneyinde kamyon-otomobil lastiklerinden elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdelerinin karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.3. Kamyon lastiğinin 5 °C/min ısıtma hızında oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi.....	56
Şekil 4.4. Kamyon lastiğinin 10 °C/min ısıtma hızında oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi.....	57
Şekil 4.5. Otomobil lastiğinin 5 °C/min ısıtma hızındaki oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi.....	58
Şekil 4.6. Otomobil lastiğinin 10oC/min ısıtma hızındaki oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi.....	59
Şekil 4.7. Farklı ısıtma hızlarında kamyon lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının değişimi.....	60
Şekil 4.8. Farklı ısıtma hızlarında kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağ miktarının değişimi.....	61
Şekil 4.9. Farklı ısıtma hızlarında kamyon lastiğindenden elde edilen gaz miktarının değişimi.....	62
Şekil 4.10. Farklı ısıtma hızlarında otomobil lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının değişimi.....	63
Şekil 4.11. Farklı ısıtma hızlarında otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağ miktarının değişimi.....	64
Şekil 4.12. Farklı ısıtma hızlarında otomobil lastiğinden elde edilen gaz miktarının değişimi.....	65

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Lastiğin yapısı.....	3
Resim 2.2. Lastik yangınları.....	15
Resim 2.3. Resif olarak kullanılan lastik yığını.....	18
Resim 2.4. ÖTL'in doğrudan kullanım alanları a) Oyun parkında ÖTL kullanımı b)Yol stabilizasyonunda ÖTL kullanımı c) Erozyon önlemede ÖTL kullanımı.....	19
Resim 2.5. Parçalanmış lastiğin kullanıldığı yerler a) Oyun parkı b) Spor alanı yüzeyinde.....	22
Resim 2.6. Çimento fabrikasında ÖTL kullanımı a) Yakma fırınına doğru giden lastikler b) Depolama alanında bekleyen lastikler.....	24
Resim 2.7. Karbon siyahı.....	32
Resim 2.8. Piroliz Yağı.....	32
Resim 2.9. Çelik tel.....	35
Resim 3.1. Deney Düzeneği.....	37
Resim 3.2. Deney Parçaları.....	37
Resim 3.3. Sabit yatağın şematik deney düzeneği.....	39
Resim 3.4. Sabit yatak deney düzeneği.....	39
Resim 3.5. Sabit yatak reaktörü kontrol ekipmanı.....	40
Resim 3.6. Engler viskozimetresi.....	44
Resim 3.7. Cleveland açık kap metodu.....	45
Resim 3.8. Distilasyon deney düzeneği.....	48
Resim 4.1. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının ^1H NMR spektroskopisi.....	73
Resim 4.2. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 0 - 6 ppm arası ^1H NMR spektroskopisi.....	73

Resim	Sayfa
Resim 4.3. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 4 - 10 ppm arası ^1H NMR spektroskopisi.....	74
Resim 4.4. Sabit yatak piroliz deneyi ile otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının ^1H NMR spektroskopisi.....	74
Resim 4.5. Sabit yatak piroliz deneyi ile otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının 0 - 9 ppm arası ^1H NMR spektroskopisi.....	75
Resim 4.6. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının ^{13}C NMR spektroskopisi.....	76
Resim 4.7. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 0 - 60 ppm ^{13}C NMR spektroskopisi.....	77
Resim 4.8. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 60 - 155 ppm ^{13}C NMR spektroskopisi.....	77
Resim 4.9. Sabit yatak piroliz deneyi ile otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının ^{13}C NMR spektroskopisi.....	78
Resim 4.10. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 0 - 90 ppm arası ^{13}C NMR spektroskopisi.....	78
Resim 4.11. Sabit yatak piroliz deneyi ile otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının 90 - 180 ppm arası ^{13}C NMR spektroskopisi.....	79
Resim 4.12. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının FT-IR spektrumu.....	80
Resim 4.13. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının FT-IR spektrumu.....	80
Resim 4.14. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının gaz kromatografisi.....	82
Resim 4.15. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının gaz kromatografisi.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ÖTL	Ömrünü Tamamlamış Lastik
TSE	Türk Standardları Enstitüsü
ISO	International Organization for Standardization
ODTÜ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
MTA	Maden Tetkik Arama
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi
GC	Gaz Kromatografisi
t	Ton
mm	Milimetre
cm	Santimetre
m	Metre
g	Gram
kg	Kilogram
ml	Mililitre
lt	Litre
s	Saniye
min	Dakika
Mpa	Megapascal
W	Watt
C	Celsius
K	Kelvin
MJ	Megajoule
GJ	Gigajoule

1. GİRİŞ

Her geçen gün artan yaşam kalitesiyle birlikte insanların tüketim ihtiyaçları artmakta, buna bağlı olarak da atık miktarı ve çevre kirliliği artmaktadır. Bunun yanısıra günümüzde pek çok bilim adamı da bu atıklardan yararlanma yollarını araştırarak doğaya ve insanlara katkıda bulunmaya çalışmaktadır.

Özellikle polimerik malzemeler günlük hayatımızın her kısmında yer almaktadır. Bu tür atıklar hem gün geçtikçe artmakta hem de doğada yok olmaları çok uzun zaman almaktadır. Bu polimerik atıklar arasında hacimce çok geniş yer kaplayan ömrünü tamamlamış lastikler de bulunmaktadır.

Sürekli gelişerek ilerleyen endüstri ve artan nüfus ile birlikte ulaşımda taşıt ihtiyacının artması ve taşımacılık sektörünün ilerlemesine bağlı olarak lastik üretimi de hızlanmıştır. Lastik üretiminin hızlanması ile atık lastiklerin yani ‘ömrünü tamamlamış lastikler’in miktarı da hızla artmaktadır. Bu durum ömrünü tamamlamış lastiklerin (ÖTL) kontrol altında tutulması için dünyada ve ülkemizde büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.

ÖTL’ler yığın halinde bulundukları yerlerde bir takım problemlere sebep olmaktadır. ÖTL’lerin kimyasal bileşenleri zamanla bulundukları yerlerde insan sağlığını tehdit etmektedir. Bunun yanısıra lastiğin içerdiği yüksek miktardaki yağdan ve şekilleri itibarıyla içlerinde hava bulunduran yapılarının olması yığın halinde bulundukları yerlerde kontrolsüz yangınlara neden olabilmektedir. Gene şekillerinden dolayı yığın halinde bulundukları yerlerde sivrisinek ve böceklerin yaşaması ve üremesi için uygun ortama sebep olmaktadır. Bu da özellikle yığınlara yakın yerdeki yerleşim yerlerinde salgın hastalıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu salgın hastalıklardan da özellikle çocuklar etkilenmektedir.

ÖTL için uygulanan farklı değerlendirme yöntemleri bulunmaktadır. Bunlardan ilki kaplanarak tekrar kullanıma sunulmasıdır. Ancak bu yöntem daha çok ağır vasıta veya kamyon lastikleri için yapılabilmekte, buna rağmen çok fazla tercih

edilmemektedir. Diğer bir yöntem ÖTL granül haline getirilerek oyun alanları, spor yüzeylerinde, inşaatlarda, asfalt uygulamaları gibi farklı yerlerde kullanılmasıdır ki bu yöntem günümüzde çok tercih edilen bir yöntemdir. Bir diğer yöntem ise, lastiğin içerdiği ısı değerinin yüksek olmasından dolayı özellikle çimento fabrikaları, termik santraller gibi yüksek ısıya ihtiyaç duyulan yerlerde yakılarak kullanılmasıdır. Ancak lastiğin yakılması esnasında meydana gelecek hava kirliliğinin önlenmesi gerekmektedir.

Bu yöntemlerin dışında ÖTL için uygulanabilecek bir yöntem de hammadesel olarak değerlendirmedir. Bu yöntem de uygulanan piroliz yöntemi ile lastikten oluşacak ürünler karbon siyahı, piroliz yağı, gaz ve çeliktir. Elde edilen gaz ürününü yakıt olarak kullanmak mümkündür. Çelik tel piroliz esnasında zarar görmemekte ve işlem sonunda ayrılan çelik tel hurdacılara satılabilmektedir. Piroliz yağı elde edildiği haliyle yakıt olarak kullanılıp enerjisinden faydalanabileceği gibi, yapılacak iyileştirme ile daha kaliteli yakıt çeşitlerine çevirmek mümkündür. Karbon siyahı ise zaten günümüzde pek çok sektörde (kablo, plastik, vb.) kullanılmaktadır. Dolayısıyla elde edilecek ürünler piyasa değeri olan hammaddelerdir.

Bu çalışmanın amacı, ömrünü tamamlamış lastiklerden sabit yatak reaktöründe piroliz yöntemiyle yeni kullanılabilir hammaddeler elde etmektir. Bu sayede potansiyel bir hammadde olan ÖTL'in yok olmasına ve sebep olduğu çevresel etkilere engel olurken, elde edilecek olan yeni hammaddelerle ülke ekonomisine katkıda bulunarak daha temiz bir çevre sağlanmış olur.

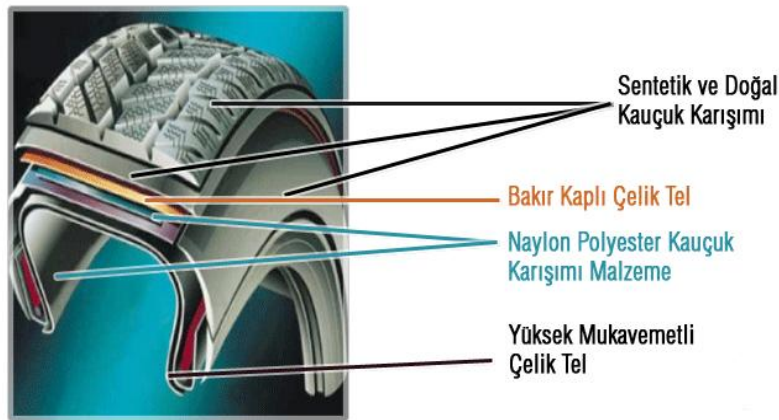
Otomobil ve kamyon lastiği olmak üzere iki farklı lastik tipi kullanılan çalışmada piroliz işlemi, öncelikle standart Fisher assay (TSE 729) deneyine göre, daha sonra laboratuvar ölçekli sabit yatak piroliz reaktöründe gerçekleştirilecektir. Sabit yatakta piroliz deneylerinde 5 ve 10°C/min olarak iki farklı ısıtma hızı ve 350, 400, 450, 500, 550°C olmak üzere beş farklı sıcaklık denenerek, oluşan ürün miktarları üzerindeki sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi incelenecektir. Elde edilen ürünler için gerekli analizler yapılarak ürünler hakkında daha detaylı bilgiler elde edilmeye çalışılacaktır.

2. KURAMSAL TERİMLER

2.1. Lastik

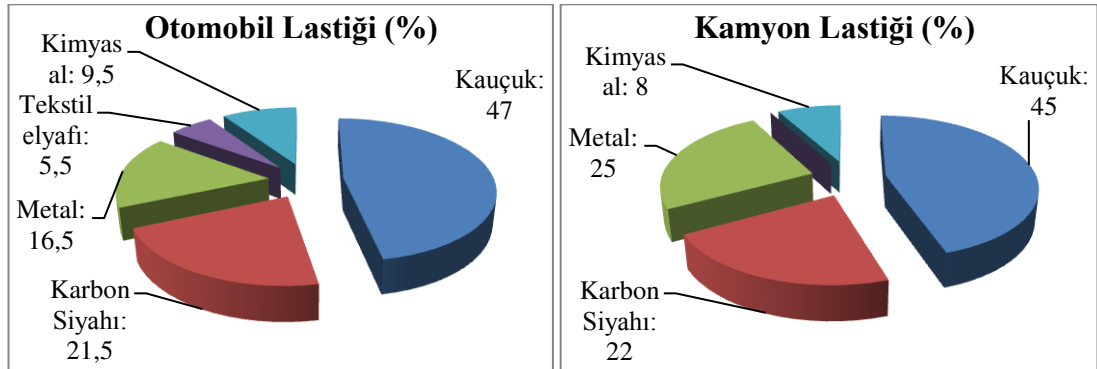
18. yüzyılda ortaya çıkan kauçuk Avrupa’da ilk defa silgi, yapışkan ve hortum yapımında kullanılmıştır. Günümüzde ise doğal kauçuk özellikle otomobil parçalarında, lastiklerinde ve günlük yaşamdaki birçok araç-gereçte kullanılmaktadır. Doğal kauçuk sıvı halde bitki ve ağaçlardan elde edilerek pıhtılaştırılmakta sonrasında çeşitli prosesler geçirilerek son ürün olarak kullanıma hazır hale getirilmektedir. Sentetik kauçuk ise, petrolden elde edilen kimyasal maddelerle yapılan kauçuktur [1,2].

Lastik üretimi, Charles Goodyear’ın “vulkanizasyon”un keşfi ile otomobil tekerleklerini kaplamasıyla başlamıştır. Oto lastikleri önceleri dolgu, sonra da basınçlı hava içeren şekilde yapılmıştır. Lastiğin kauçuk kısmı doğal ve sentetik kauçuk karışımından oluşmaktadır. Lastiklerde kauçuk malzemenin yanında yüksek mukavemeti sağlamak için naylon, polyester gibi tekstil elyafı, çelik tel bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak kimyasal koruyucular ve karışımın sağlanması ve homejenliği için de kimyasal yağlar kullanılır. Resim 2.1’de bu içeriklerin bulunduğu kısımlar verilmiştir [3].



Resim 2.1. Lastiğin yapısı

Lastiklerin temel bileşeni olan kauçuk, çapraz bağlı polimer özelliği olduğundan dış etken olmadığı sürece hiçbir şekilde şekil değiştirilemezler [3]. Ancak lastikler kullanım sırasında yol ile arasındaki sürtünme sebebiyle aşınırlar. Bu aşınma sonucu ağırlıklarının %10-20'sini kaybederler [4]. Otomobil ve kamyon lastiklerindeki bileşenlerin yüzdeleri Şekil 2.1'de, teknik özellikleride Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Lastik tiplerinin bileşenleri [5] a) Otomobil lastiğinin bileşenleri
b) Kamyon lastiğinin bileşenleri

İki lastik arasında kamyon lastiğinde metal kısım daha fazla iken, otomobil lastiğinde ise kullanılan tekstil elyafı daha fazladır. Bunu dışında kullanılan kauçuk, karbon siyahı ve kimyasallar hemen hemen aynı orandadırlar.

Çizelge 2.1. Parçalanmış lastiklerin teknik özellikleri [6]

Teknik Özellikler	Değer
Sıkıştırılmış Yoğunluk	1,16 t/m ³
Porozite	%50
Permeabilite	5 cm/s
Elastik Modül	1 Mpa
Poisson Oranı	0,3
Termal İletkenlik	0,15-0,30 W/m.K

Lastik üretiminde kullanılan bazı zararlı kimyasallar bulunmaktadır. Özellikle ömrünü tamamlamış lastiklerin yığın halinde bulunmaları durumunda bu kimyasal bileşimlerinin çevreye verdiği zararlar uzun yıllardır tüm dünya ülkelerinin gündeminde olmuştur. Uluslararası Basel Anlaşmasına göre lastiklerin bileşiminde bulunan tehlikeli olabilecek kimyasallar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Uluslararası Basel Anlaşması’na göre lastiğin bileşimindeki tehlikeli maddeler [5]

Malzeme	Notlar	Miktar (Ağırlıkça %)
Bakır Bileşikleri	Çelik Takviye Malzemeleri	~0,02
Çinko Bileşikleri	Çinko Oksit	~1
Kadmiyum	Çinko Oksitte Safsızlık Olarak	0,001 maks.
Kurşun ve Bileşikleri	Çinko Oksitte Safsızlık Olarak	0,005
Katı Oksit ve Asidik Çözelti	Stearik asit (Katı Formda)	~0,3
Organik Halojen Bileşikleri	Halobütil Kauçuklar	0,1 maks.

Araç lastiklerinin ısı değeri organokimyasal bileşenlerinden ötürü yüksektir. Yüksek ısı değeri dolayısıyla kontrolsüz olarak yakılmaları hava kirliliği için bir tehdit oluşturur. Çizelge 2.3’te araç lastikleri ile yaygın olarak kullanılan diğer yakıtlar karşılaştırılmıştır. 1 ton lastik doğal gazdan daha düşük ama kömürden daha fazla ısı değere sahiptir [4].

Çizelge 2.3. Lastiklerin ve diğer yakıtların enerji içeriklerinin karşılaştırılması

Yakıt	Alt Isıl Değer (MJ/kg)
Islak odun	10
Kok kömürü	24
Taş kömürü	29
Araç lastiği	32
Doğal gaz	46

2.1.1. Lastik üretim piyasası

Geçmiş 1840'lara dayanan lastik üretimi, Charles Goodyear'ın 'vulkanizasyon'u keşfi ile başlamış olup, arkasından Michelin, Continental gibi firmaların ve Willie Hume, August Schrader, Fritz Hofmann gibi bilim adamlarının yaptıkları yeni buluşlarla bugünkü haline gelmiştir. Günümüzde lastik piyasasında 3 önemli firma başı çekmektedir; Japon Bridgestone, Fransız Michelin ve Amerikan Good Year. Bu üç büyük firmanın dünya üretimindeki payı %54'tür. Bunların yanında ABD'li Continental, Japon Yokohama ve İtalyan Pirelli gibi orta ölçekli firmalar lastik üretimi piyasasında yer almaktadır [7].

Ülkemizde araç lastiği sanayisi, 1954 yılında yürürlüğe giren Yabancı Sermayeyi Teşvik Kanunu ile girmiştir. Türkiye'de araç lastiği sektöründe otomotiv lastiği üreticisi olarak faaliyet gösteren 4 büyük firma bulunmaktadır. Bunlar; Brisa Bridgestone Sabancı Lastiksan ve Tic. A.Ş., Goodyear Lastikleri Tic. A.Ş., Türk Pirelli Lastikleri A.Ş., Petlas Lastik Sanayi ve Tic. A.Ş.. Bisiklet ve motosiklet lastiği üreticisi olarak da; Anlaş Anadolu Lastik Sanayi ve Tic. A.Ş. ve Transko Lastik Sanayi ve Tic. Ltd. Şti. bulunmaktadır. 4 büyük lastik firmasının üretim miktarları Çizelge 2.4'te verilmiştir [3].

Çizelge 2.4. Lastik firmalarının yıllık üretim miktarları

Firma	Brisa	Goodyear	Pirelli	Petlas
Toplam Lastik Üretimi (Adet/Yıl)	5 512 786	5 451 618	5 216 900	1 225 500

2.2. Dünyadaki ÖTL Durumu

Gelişen endüstri ve artan nüfus ile birlikte ulaşımda taşıt ihtiyacının artması ve taşımacılık sektörünün ilerlemesine bağlı olarak lastik üretimi de hızlanmıştır. Lastik üretiminin artması ile atık yani ömrünü tamamlamış lastiklerin miktarı da hızla artmaktadır. Bu durum ömrünü tamamlamış lastiklerin kontrol altında tutulması için dünyada büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) her yıl ortalama 300 milyon lastik kullanım dışı kalmaktadır. Bu da yaklaşık olarak 4,46 milyon ton lastiğe tekabül etmektedir. Bu ömrünü tamamlamış lastiklerin (ÖTL) %85'i otomobil lastiği, %15'i kamyon gibi ağır araç lastiğidir. ÖTL'in 50 milyonu yeniden kaplanmakta veya araçlarda kısa süreliğine yeniden kullanılmaktadır. Geriye kalan yaklaşık yıllık 250 milyon adet ÖTL değerlendirilmek üzere atık lastik depolama alanlarında beklemektedir. ABD'de bu hurda lastiklerin sayısı yıllar geçtikçe artmakta ve günümüzde yaklaşık 3 milyar adet yığılmış, biriktirilmiş hurda lastiğin olduğu tahmin edilmektedir. ABD'nde yapılan istatistikler sonucu ömrünü tamamlamış lastiklerin hali hazırda değerlendirildiği alanlar Çizelge 2.5'te görülmektedir [8].

Çizelge 2.5. ABD’nde ÖTL’lerin değerlendirildiği alanlara göre dağılımı

Bertaraf Yöntemi	%
İhracat	5
Depolama	10
Öğütülmüş Kauçuk	12
İnşaat	14
Diğer Uygulamalar	18
Enerji Ede edilmesi	41

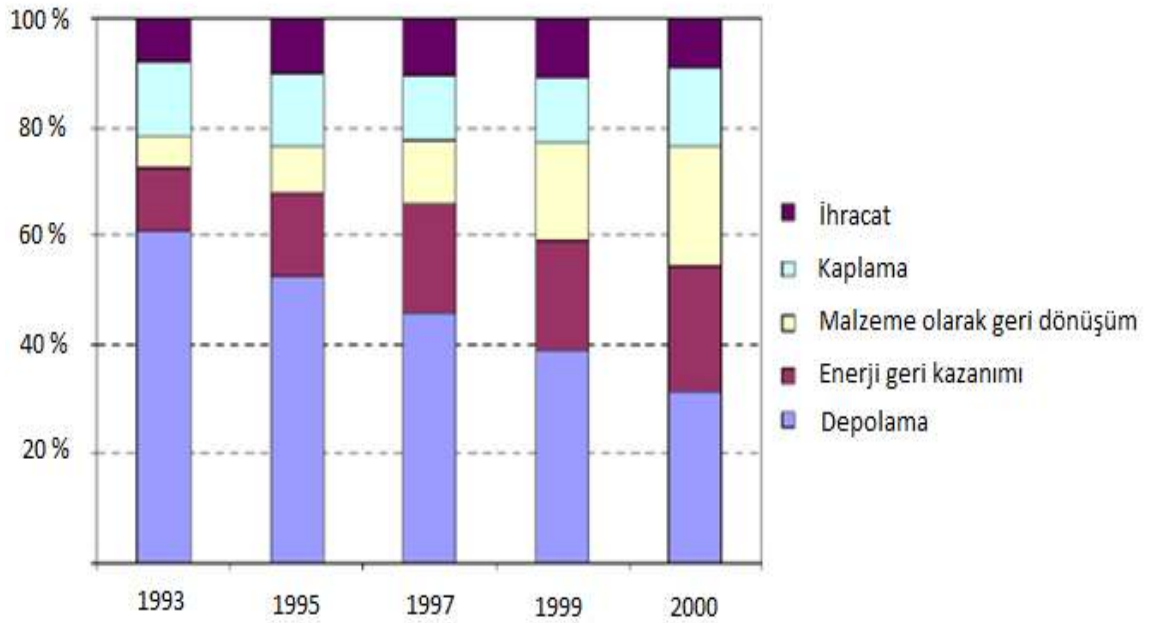
ABD’de ÖTL ile ilgili yasal mevzuat; depolamanın en aza indirilip, yararlanılmasını teşvik etmektedir. Ancak ABD’de her eyalet için yasal mevzuatlar ayrıdır. 37 eyalette ÖTL’nin bütün halde depolanması yasak iken, 9 eyalette küçük boyutta da depolanması yasaktır. 35 eyalette ÖTL başına 0,25-4 ABD dolar arasında vergi toplamaktadır. 32 eyalette ise ÖTL’i geri dönüşüm ya da geri kazanım gerçekleştiren firmalara temin etmeyi taahhüt etmektedir [9].

Avrupa Birliği ülkelerinde ise ÖTL’in değerlendirilmesi amacıyla daha olumlu adımlar atılmıştır. Avrupa Birliği ülkelerinde ömrünü tamamlamış lastiklerin yönetimi ile ilgili yaşanan gelişmeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1999 yılında ömrünü tamamlamış lastiklerin depolanması (1993/31/EC) kabul edilmiştir.
- 2003 yılından itibaren ömrünü tamamlamış lastiklerin olduğu gibi depolanması yasaklanmıştır.
- 2006 yılından itibaren ise parçalanarak depolanması da yasaklanmıştır.
- Ayrıca 2000 yılında ömrünü tamamlamış taşıtlar konulu direktifte (2000/53/EC) ise hurda araçların üstündeki lastikler için sökölme zorunluluğu getirilmiştir [10].

Avrupa Birliği'nde 2006 yılında 2,8 milyon ton atık lastik oluşmuştur. Her ne kadar Avrupa Birliği'nde yasal mevzuatlar daha sıkı olsa da yasal veya kanunsuz olarak doğada biriken ÖTL'in miktarının yaklaşık 2-3 milyar olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 2.2'de, Avrupa Birliği ülkelerinde yıllar geçtikçe ömrünü tamamlamış lastiklerin depolanması giderek azalmış, yerini malzeme olarak geri dönüşümüne ve enerji geri kazanımına bırakmıştır.



Şekil 2.2. Avrupa Birliği'nde yıllara göre ÖTL'lerin değerlendirilme oranları [11]

Avrupa ülkelerinde yapılan istatistikler sonucu son yıllarda hurda lastiklerin kullanım alanları Çizelge 2.6'da görülmektedir. Çizelge 2.7'de ise bazı ülkelerde çıkan ÖTL miktarları ve ÖTL'leri değerlendirme yöntemleri bulunmaktadır.

Çizelge 2.6. Avrupa ülkelerinde ÖTL'nin değerlendirildiği alanlara göre dağılımı [8].

Bertaraf Yöntemi	%
Enerji Ede edilmesi	10
Yeniden Kaplama	11
Geri Kazanma	21
Tekrar Kullanma/İhracat	23
Depolama	35

Çizelge 2.7. Türkiye ve diğer ülkeler için ÖTL miktarları ve değerlendirilme yöntemleri [12]

Ülke	Tarih	ÖTL miktarı (milyon adet)	Enerji Geri Kazanımı (%)	İnşaat Sektörü veya Malzeme Geri Kazanımı (%)	Çöp, Depolama ve Diğer (%)
ABD	2005	292	52	33	15
Avrupa	2006	250	41	43	16
Japonya	2006	100	70	15	15
Meksika	2004	30	0	90	10
Brezilya	-	27	69	13	18
Güney Kore	2003	23	77	16	7
Kanada	2003	22	20	75	5
Avustralya	2006	20	22	8	70
Türkiye	2008	200 bin ton	15	20	65

2.3. Türkiye’deki ÖTL Durumu

Çevre ve Orman Bakanlığı’nın verilerine göre Türkiye’de her yıl yaklaşık 200.000 ton ömrünü tamamlamış lastik ortaya çıkmaktadır [13]. Doğada yasal ya da kanunsuz olarak birikmiş ÖTL miktarının ise milyonlar civarında olduğu düşünülmektedir [14].

Ülkemizde her geçen gün artan ÖTL’lerin toplanması ve uygun yöntemlerle geri kazandırılması için 2007 Nisan ayında Brisa, Continental, Goodyear, Michelin ve Pirelli firmaları bir araya gelerek LASDER (Lastik Sanayicileri Derneği)’i kurmuşlardır. Bu derneğe 2008 yılında Baytur ve İncitaş, 2010 yılında Anlaş firmaları da katılmıştır. Avrupa Birliği üyesi olan LASDER’in amacı; ÖTL’in toplanmasını sağlayarak, çevreye olan zararını en aza indirmek ve kamoyu ve tüketiciyi bilinçlendirmeye çalışmaktır [15].

Türkiye İstatistik Kurumu 2005, 2006 ve 2008 yıllarındaki verilerine göre bertaraf ve geri kazanım tesislerine getirilen ÖTL miktarları Çizelge 2.8’de verilmiştir. 2005 yılında ÖTL miktarı 8 000 ton/yıl (%0,11) iken, 2006 yılında 143 154 ton/yıl’a, 2008 yılında ise 161 236 ton/yıl’a yükselmiştir. Bu verilerin dağılımı Çizelge 2.8’de görülmektedir.

Çizelge 2.8. Bertaraf ve geri kazanım tesislerine getirilen atık miktarları [16]

Yıl	Tesis Tipi	Atık Tipi	Niteliği	Toplam (ton/yıl)
2005	Düzenli Depolama	Toplam	Tehlikeli	39 130
			Tehlikesiz	7 096 932
		Lastik Atıklar		8 000
	Yakma	Toplam	Tehlikeli	30 911
	Kompost	Toplam	Tehlikesiz	339 114
2006	Düzenli Depolama	Toplam	Tehlikeli	30 549
			Tehlikesiz	9 920 860
		Lastik Atıklar		143 154
	Yakma	Toplam	Tehlikeli	27 877
		Lastik Atıklar		15
	Kompost	Toplam	Tehlikeli	32
			Tehlikesiz	268 173
		Lastik Atıklar		2 058
2008	Düzenli Depolama	Toplam	Tehlikeli	57 343
			Tehlikesiz	11 599 484
		Lastik Atıklar		161 236
	Yakma	Toplam	Tehlikeli	35 923
	Kompost	Toplam	Tehlikeli	15
			Tehlikesiz	275 737

Bu atık lastiklerin büyük bir kısmı Çevre ve Orman Bakanlığı'ndan lisanslı depolama sahalarında tutulmakta, çok az miktarı da geri kazanım tesislerinde değerlendirmekte ve çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılmaktadır.

Ülkemizde 13 tane lastik geri kazanım tesisi bulunmaktadır ve bunların toplam kapasiteleri 101 000 ton/yıl'dır. Bu geri kazanım tesislerine örnek olarak: Çetinkaya Oto Yedek Parça ve Lastik Taahhüt Ticaret A.Ş., Galaksi Plastik Kauçuk İnş. İml. Taah. San. ve Tic. Ltd. Şti., Kahya Rejenere Kauçuk San. ve Tic. Ltd. Şti.'dir. bu işletmeler ÖTL'leri granül haline getirerek kullanırlar. 21 tane çimento fabrikasına da

ek yakıt olarak lastik yakabilmeleri için lisans verilmiş ve bunların toplam kapasiteleri ise 110 000 ton/yıl'dır [17]. Çizelge 2.9'da görüldüğü üzere, ülkemizde 2007 yılında toplam 498 440 ton atık alternatif yakıt olarak kullanılmış ve bu yakıtların % 21,35'i yani 106 458 tonu ömrünü tamamlamış lastiklerdir [18].

Çizelge 2.9. Çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak kullanılan atık türlerine göre dağılımı [18]

Atık Türleri	Lisanslandırılan Miktar (ton/yıl)
I. ve II. Kategori Atık Yağ	214 226
Ömrünü Tamamlamış Lastik	106 458
Kontamine Atık	61 884
Atık Plastik	51 866
Petrol Rafineri Atığı	24 120
Petrol Dip Çamuru	18 902
Boya Çamuru	16 964
Sıvı Yakıt Çamur	4 020
Toplam	498 440

Ülkemizde 50-60 kadar orta ve büyük ölçekli lastik kaplama tesisi ile 500 civarında atölye kaplama işi yapmaktadır [19]. AB'de kaplanan lastik sayısı 2006 yılında 381 bin ton iken, ABD'de 2005 yılında 16 255 milyon lastik yeniden kaplanmıştır. Ülkemizde ise, 2001 yılında 600 bin adet lastik kaplama işlemi gerçekleşmiştir [20,21].

Ülkemizde her yıl açığa çıkan 200 000 ton atık lastiğin geri kazanımı sonucunda 146 000 ton kauçuk granülü ve 38 000 ton çelik geri kazanılabilirken piroliz işlemi ile geri dönüşüm sonucunda ise 80 000 000 litre yağ, 60 000 ton karbon siyahı ve 30 000 ton gaz geri kazanılabilir. Enerji üretimi açısından da 200 000 ton atık lastikten yaklaşık 130 MW enerji elde edilebilir [22]. Son yıllarda piroliz işleminin ÖTL için

öneminin artmasıyla ülkemizde ÖTL'yi piroliz yöntemiyle değerlendiren firmalar kurulmuştur. Bunlara örnek olarak: İnnova Thermal Recycling Technologies (Gebze), Gan Piroliz (İstanbul), Prokom Madencilik Otomotiv İnş. San. Tic. Ltd. Şti. (Erzurum).

Türkiye'de kullanılmış lastikler ile ilgili 'Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği' 25 Kasım 2006 tarihinde 263572006 sayılı resmi gazetede yayımlanmıştır. Bu yönetmelik 1 Ocak 2007 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmeliğe göre ÖTL'lerin depolanması, yakılması ve ithalatı yasaklanmıştır. Hatta depolanmasının yasak olduğu, 26 Mart 2010 tarihinde 27533 sayılı resmi gazetede yayımlanan, 'Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'te tekrarlanmıştır. Bununla birlikte Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği'nde bertaraf ve geri kazanım işlerinin de çevreye hiç bir olumsuz etkisi olmadan yapılması şartı konulmuştur [17].

Yönetmelik gereği lastik üreticileri her yıl iç piyasaya sürdükleri lastik tonajına göre 2009 yılında bu lastiklerin % 40'ını, 2010 yılında % 45'ini, 2011 yılında % 50'sini ve ondan sonraki senelerde Bakanlığın ortalama lastik aşınma oranını dikkate alarak belirleyeceği oranlarda atık lastikleri toplamak/toplatmak, toplanan miktarın geri kazanımını veya bertarafını sağlamak ve bu işlemleri Bakanlığa belgelemekle yükümlü hale getirilmiştir [23].

2.4. ÖTL'in Çevresel Etkileri

ÖTL'in pek çok ülkede yeterli miktarda ve gerekli şekilde geri dönüşümünün sağlanamamasından dolayı birikime uğramaktadır. Ancak ÖTL'in depolama sahalarında birikimleri bazı problemlere yol açmaktadır.

ÖTL'in oluşturabileceği tehlikelerin başında kontrol altına alınması güç olan yangınlar gelmektedir. Bunun sebebi ise bir lastiğin ortalama olarak 9,5 litre yağ içermesidir. Ayrıca lastikler arasında şekilleri itibariyle yangının ilerlemesi için yeterli miktarda hava bulunmasıdır. Bu yüksek yağ miktarının, ÖTL yığnında

başlayacak bir yangında yüksek ısı ve yoğun duman oluşturmamasından dolayı yangının söndürülmesi güçleşir. Ayrıca yangın sırasında ortaya çıkan zehirli gazlar yakın çevredeki toprak, su ve hava kirliliğine neden olduğu için insan sağlığı için de ciddi anlamda tehlike oluşturur [24].



Resim 2.2. Lastik yangınları

Lastiklerin yanmasıyla ortaya çıkan hava emisyonları zehirleyici özelliktedir. Yayılan bu zararlı emisyon; karbon monoksit (CO), kükürt oksitler (SO), x azot (NO) oksitler ve uçucu organik bileşikler (VOC) gibi partiküller içerir. Ayrıca polinükleer aromatik hidrokarbonlar, dioksin, furan, hidrojen klorür, benzen, poliklorlu bifeniller gibi tehlikeli hava kirleticiler; arsenik, kadmiyum, nikel, çinko, civa, krom ve vanadyum gibi ve metaller içermektedir. Bu zararlı bileşenlere maruz kalma derecesine ve uzunluğuna bağlı olarak insanlarda; deri ve gözde tahriş, solunum etkileri, sinir sisteminde düşme ve kanser gibi sağlık sorunlarına neden olabilir. Lastik yanmasıyla oluşan emisyon; kömür ve odun gibi diğer yanma ürünlerinin oluşturduğu emisyonlardan kat ve kat daha fazla mutajenik olduğu tahmin edilmektedir.

1983'te Amerika Winchester, Virginia'da yaklaşık 5 milyon ÖTL'in bulunduğu alanda bir yangın meydana gelmiştir ve yaklaşık 9 ay sürmüştür. Bu yangında oluşan siyah duman bulutu 910m kadar yükselmiş ve 48-80 km'lik bir alana genişlemiştir [25].

Draper ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, 10 gün boyunca lastik tozunun aynı su ile teması sonucunda lastikten oluşan sızıntının suda yaşayan mikroorganizmalara hatta böcek-kurtçuk tipindeki canlılara da zarar verdiği tespit edilmiştir. Bu araştırmacılar araç lastiklerinden her bir kilometrede 90mg lastik partiküllerinin yol tozuna karıştığını ifade etmişlerdir [26].

ÖTL'in sebep olduğu bir diğer önemli tehlike ise depolama alanlarında birikmiş lastikler arasındaki boşlukların kemirgen ve diğer böceklerin yuvalanma alanı sağlamasıdır. Bununla birlikte boşluklardaki su birikintilerinin sivrisineklerin üremelerine çoğalmasına uygun ortam yaratmasıdır. Bu durumda salgın hastalıkların yayılması ihtimalini doğurmaktadır. Özellikle yağmurlardan sonra hastalıklar görülmektedir.

Ohio'da, ÖTL yığınlarının yakınında bulunan yerleşim yerlerindeki çocuklarda görülen hastalıkların %80'nin nedenin bu yığınlardan kaynaklandığı tespit edilmiştir [24]. 1999 ve 2000 yıllarında Amerika'da da bu tarz salgın hastalıklar görülmüş ve ölüme sebep olmalarından dolayı ÖTL'lerin geri dönüşümlerini sağlamak amacıyla adımlar atılmıştır.

'International Agency for Research on Cancer' tarafından lastiğin hammaddelerinden olan işlenmiş naftenik ve aromatik extender yağlarının deriyle temas etmesi durumunda deney hayvanlarında deri kanserine rastlandığı tespit edilmiştir. Aynı durumun insanlarda da uzun temasları sonucunda deride alerjik durumun meydana geldiği görülmüştür [27].

2.5. ÖTL'in Değerlendirme Yöntemleri

Günümüzde miktarı giderek artan ÖTL'lerin kontrol altında tutulması, dünyada olduğu gibi ülkemizde de büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Gerek oluşturduğu çevresel etkilerinden kurtulmak gerekse potansiyel bir hammadde kaynağının kaybolmasını önlemek için ÖTL'lerin geri dönüşüm ile değerlendirilmesi gerekmektedir.

ÖTL'lerin geri dönüşümü için kullanılan teknolojiler dört farklı yöntemden oluşur.

- 1- Doğrudan değerlendirme
- 2- Malzeme olarak değerlendirme
- 3- Termik değerlendirme
- 4- Hammadesel değerlendirme

2.5.3. Doğrudan değerlendirme

Doğrudan değerlendirme yöntemi, adından da anlaşılacağı üzere ÖTL'in hiçbir fiziksel veya kimyasal işleme tabi tutulmadan yeniden kullanıma sunulması demektir. ÖTL'in bu şekilde doğrudan değerlendirildiği pek çok alan bulunmaktadır.

Araç lastiklerin üzerindeki yolu tutmaya yarayan dış kalınlığı 1,6 mm'den daha az olan lastiklerin atılması durumunda bir lastik deposunda toplanıp kullanılmış lastik piyasasında tekrar satışa sunulabilir. Bu tür lastiklerin seçilip ayrılması, depolama sahasına giden lastik oranını %5-10 arasında azaltmaktadır [27,28].

Özellikle Amerika'da doğrudan değerlendirme için yapılan bir çalışma ÖTL'in resif olarak kullanılmasıdır. Lastik resifler, balık habitatları için bir ortam yaratır ve gelgit ve fırtına olaylarının su altı alanına çevrimini sağlayarak doğal ortamına dönmesini sağlarlar. Resim 2.3'de denizde resif olarak kullanımına örnek verilmiştir. Farklı bir diğer kullanım şekli de eski lastiklerin ev yapımında kullanılmasıdır. Bu şekilde yapılan bir çalışmada 3 000 ÖTL kullanılmıştır [29].



Resim 2.3. Resif olarak kullanılan lastik yığını [30]

Bunlar dışında ÖTL'ler doğrudan oyun parklarında, motor sporları alanlarında, deniz taşıtları yanaşma bölgelerinde, erozyonla mücadelede, köprü ayaklarının kaplanmasında, dalga kırıcı olarak, yol stabilizasyonunda kullanılmaktadır [20,27].



(a)



(b)

Resim 2.4. ÖTL'in doğrudan kullanım alanları a) Oyun parkında ÖTL kullanımı [31]
b)Yol stabilizasyonunda ÖTL kullanımı [32] c) Erozyon önlemede ÖTL kullanımı [33]



(c)

Resim 2.4. (Devam) ÖTL'in doğrudan kullanım alanları a) Oyun parkında ÖTL kullanımı [31] b)Yol stabilizasyonunda ÖTL kullanımı [32] c) Erozyon önlemede ÖTL kullanımı [33]

2.5.4. Malzeme olarak değerlendirme

Lastiği oluşturan malzemelerin yeniden kullanılması için, ÖTL'e herhangi bir kimyasal işlem uygulamadan sadece fiziksel işlemler uygulayarak iki farklı şekilde değerlendirmek mümkündür. Lastik üretiminde kullanılan materyaller olağanüstü kuvvetlidir ve binlerce mil asfalt yoldaki abrasif temasa dayanıklı olacak şekilde üretilirler. Teknik olarak, lastiğin kullanım süresi dolduğunda tüm kauçuk, çelik ve kumaş geri kazanılabilir [34].

Kullanılmış bir otomobil lastiğinin ağırlığı 9,1 kg'dır. Bu ÖTL'in yaklaşık olarak %35'i doğal ve %65'i sentetik olan geri kazanılabilir kauçuktan meydana gelmektedir. Kullanılmış bir kamyon lastiği ise 18,2 kg ağırlığında olup, bu ağırlığın %60 ile %70'i geri kazanılabilir kauçuk içermektedir [35]. ÖTL'lerden kazanılabilecek temel ürünlerin yüzdesel değerleri Çizelge 2.10'da verilmektedir.

Çizelge 2.10. ÖTL'ten kazanılabilecek ürünlerin yüzde değerleri [16]

Ürün	Kamyon Lastiği	Endüstriyel Araç Lastikleri	Otomobil Lastiği
Kırıntı kauçuk	70	78	70
Çelik	27	15	15
Elyaf ve diğer katkıları	3	7	15

Kaplama

Ömrünü tamamlamış bir lastiğin gövde yapısında herhangi bir zedelenme yoksa ve taban kısmında aşınma söz konusuysa bu tür lastikler tekrar kaplanabilir veya dış açılabilir. Kaplama ve dış açma işlemi genellikle otobüs ve kamyon lastiklerine uygulanmakla birlikte bu işlem için bazı kriterlerin de karşılanması gerekmektedir. Genelde kamyon lastiklerinde yeniden dış açma işlemi uygulanır ve bunun için oluklarında yeterli dış derinliğine sahip olması gerekmektedir. Kaplama işlemi için ise aşınmanın sadece lastiğin sırt ve yanak kısmında olması gerekmektedir. Ancak yanak ve sırtta çatlak varsa kaplama işlemi uygulanamaz [21, 28].

Tekrar kaplanmış lastikler yeni lastiklerle aynı güvenlik ve performans standartlarına sahiptir. Lastiklerin tekrar kaplanması, depolama sahalarındaki kullanım alanının artması yanında daha birçok avantajı vardır. Yeni lastik üretimi için kullanılan yağ korunur ve hem satıcı hem de üretici için ekonomik faydalar sağlar. Bu lastikler yeni lastiklerle karşılaştırıldığında aynı mesafe yolu teklif ederken, maliyet olarak da %50 daha ucuzdur. Sonuç olarak, eğer kullanılmış lastikler tekrar kaplanırsa, lastik yığınlarının yanma riskinin elimine edilmesine yardımcı olur [28].

Ülkemizde yeniden kaplanmış araç lastikleri, ekonomik olması nedeniyle daha çok kamyonlarda tercih edilmektedir. Avrupa Birliği ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletleri'nde kaplama lastik kullanılması desteklenmektedir. İtalya'da kanun düzenlemesi ile stepne lastiğin kaplanmış lastik olması halinde %20 destek öngörülmüştür [29].

Parçalama ve granüle etme

ÖTL'in malzeme olarak değerlendirmede bir diğer alternatifi, parçalanarak kauçuk kırıntısı haline getirilmesidir. Bu işlemi çeşitli parçalama makinelerle yapmak mümkündür. Parçalama sistemleri, özel amaca göre granül boyutu seçimini sağlar. Parçalanmış lastiğin kırıntı ve toz haldeki kullanım alanları çok daha geniştir [34].

ÖTL'lerin parçalanmasında mekanik parçalama ve nitrojenle parçalama yöntemleri kullanılmaktadır. Çizelge 2.11'de bu iki yöntemin birbirleri arasındaki farklılıklar karşılaştırmalı olarak bulunmaktadır.

Çizelge 2.11. Mekanik ve nitrojenle ÖTL parçalama yöntemleri [16]

Parametre	Mekanik Parçalama Yöntemi	Nitrojenle Parçalama Yöntemi
Çalışma sıcaklığı	Çevre sıcaklığı veya daha yüksek (maksimum sıcaklık 120°C)	- 80°C veya daha düşük (minimum sıcaklık -100°C)
Boyut küçültme prensibi	Kesme, yırtma, makaslama	Gevrek lastik parçalarını kırmak
Parçacık şekilleri	Süngersi ve kaba	Düz ve pürüzsüz
Parçacık boyutu dağılımı	Parçacık boyutunda dar bir dağılım, öğütme aşamasına göre sınırlı boyut küçültmesi	Sadece tek bir işlemle, parçacık boyutunda geniş bir dağılım eldesi (0.2mm ile 10mm arasında)
Bakım maliyeti	Yüksek	Düşük
Elektrik tüketimi	Yüksek	Düşük
Sıvı azot tüketimi	Yok	Bir kilogram lastik için 0.5-1kg sıvı azot

Parçalanmış ve granül hale getirilen lastikler otomobil endüstrisi, oyun parkı alanları (Resim 2.5), spor alanları yüzeyleri (Resim 2.5), inşaatlar ve inşaat malzemesi üretimi, zemin ve asfalt uygulamaları, gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. En

yaygın kullanım alanlarından biri inşaat sektörüdür. Özellikle asfalt yapımında çok iyi sonuçlar tespit edilmiştir. Parçalanmış lastiğin asfalt içinde kullanımının sağladığı faydalar; asfaltın kalitesi artmış ve ömrü uzamış, düşük sıcaklıktan oluşan çatlamlar ve yüksek sıcaklıktan oluşan tekerlek izleri azalmış, buzlanmaya karşı daha etkili olmuş, trafikte oluşan ses kirliliğini azaltmıştır. Beton içerisinde kullanımında ise ısı ve ses yalıtımına fayda sağladığı tespit edilmiştir [20,21,36].



(a)



(b)

Resim 2.5. Parçalanmış lastiğin kullanıldığı yerler a) Oyun parkı [37] b) Spor alanı yüzeyinde [38]

2.5.5. Termik değerlendirme

ÖTL'in yapısının %90'dan fazlası organik olduğu için ısı değeri yüksektir. Bu da ÖTL'lerin yakıt olarak değerlendirilmesine olanak sağlar. ÖTL'ler çimento fabrikalarında veya elektrik üretimi maksatlı termik santrallerde yakıt olarak; ısı, buhar ihtiyacı için kağıt vb. endüstriyel sektörlerin kazanlarında yakılmaktadır.

Isıl değeri odun ve kömürden daha fazla olan ÖTL'in diğer yakıt çeşitleri ile alt ısı değer ve emisyon değerlerinin karşılaştırması Çizelge 2.12'de bulunmaktadır.

Çizelge 2.12. Lastik ve farklı yakıtların ısı değer ve emisyon değerlerinin karşılaştırılması [12]

Yakıt	Alt Isıl Değer (MJ/kg)	Emisyon Değerleri	
		kg CO ₂ /ton	kg CO ₂ /GJ
Odun	10,2	1 122	110
Kömür	27	2 430	90
Lastik	32	2 270	85
Doğalgaz	39	1 989	51
Motorin	46	3 220	70

Yakma ünitelerinde kullanılan lastikler bütün, parçalanmış veya parçalanıp çelik tellerinden de ayrılmış halde yakılırlar. Lastiği parçalamak ve çelik tellerinden ayırmak işletmeye ekstra masraf getireceğinden dolayı bütün olarak yakmak bunlardan en ekonomik olanıdır. Ancak bunun seçimi işletmenin koşullarına bağlıdır. ÖTL bölünerek veya bütün halde yakıcılarda yakılmakta ve elde edilen ısı ile elektrik ve buhar üretilmektedir. Ancak yakılması sırasında hava kirliliği meydana geleceğinden bunun için bir hava kirliliği ekipmanının kurulması gereklidir [34, 5].

ÖTL'i termik olarak değerlendirmede en çok tercih edilen yerlerden birisi çimento fabrikalarıdır. Çünkü çimento üretimi için yüksek sıcaklık gereklidir. Aynı zamanda çimento ocaklarının kuruldukları yerleşkeler merkezi yerleşimden uzak olmasından dolayı da kullanım için uygundur. Avrupa, Kanada, Japonya ve Amerika'da ki birçok işletmede bütün veya parçalanmış lastiklerin yakıt olarak kullanımı ile ilgili kayıtlar mevcuttur [22].



Resim 2.6. Çimento fabrikasında ÖTL kullanımı a) Yakma fırınına doğru giden lastikler [39] b) Depolama alanında bekleyen lastikler [40]

Elektrik üretiminde kullanma, ÖTL'in değerlendirilmesi için diğer bir olasılıktır. Buna örnek olarak Almanya'daki bir tesiste yılda yaklaşık olarak 50 000 ton lastik yakılıyor ve merkezi ısıtım, proses buharı ve civardaki konut ve endüstri için elektrik üretiliyor. 1300°C'de yakılan lastiklerin yanma prosesi sonucu olarak curüf, çinko içeriği fazla olan toz ve kireçtaşı oluşur. Bu oluşunların geri kazanım ve tekrar kullanımı için ilave işlemler uygulanabilir [41].

2.5.6. Hammaddesel değerlendirme

ÖTL'lerin yakılması yerine pirolizi üzerine de çalışmalar yapılmış ve günümüzde birçok ülkede kurulu tesisleri bulunmaktadır. Teknik olarak, piroliz ısı ile organik kimyasal bağların kırılması prosesidir. Lastikler piroliz sonucu karbon siyahı, gaz, çelik ve yağa dönüşür. Genellikle pirolizde belli sıcaklığa kadar sıvı ve gaz ürünlerin miktarlarında artış olurken, belli sıcaklıktan sonra sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında ise artış olmaktadır. Hurda Lastik Yönetim Konseyi'ne göre (Scrap Tire Management Council) ortalama bir lastik 4 litre yağ, 3 kg. karbon siyahı, 1,5 kg gaz ve 1 kg çelik ve kül üretir [22]. Lastiğin pirolizi sonucu elde edilecek ürün yüzdeleri de Çizelge 2.13'te verilmiştir.

Çizelge 2.13. Lastiğin pirolizi sonucu yaklaşık elde edilen ürünler (%) [35]

Lastiğin Pirolizi Sonucu Elde Edilen Ürünler (%)	
Solventler	3
Ağır yağlar	1
Orta yağlar	2
Hafif yağlar	20
Çelik	12
Piroliz prosesi için yakıt	12
Fazla gaz	13
Kurum	37

ÖTL'e uygulanabilen tüm bu değerlendirme yöntemleri arasında piroliz en güvenli ve kazançlı yöntemdir. Çünkü sağladığı pek çok avantaj bulunmaktadır. Bunlar;

- ✓ Geride atık bırakmaksızın %100 ÖTL'in geri dönüşümü sağlanır.
- ✓ Piroliz yönteminde hiçbir kimyasal madde kullanılmadığı için çevre dostudur.
- ✓ Prosesin uygulanması sırasında daha az oksijen kullanılır ve daha az hava emisyonları üretilir.
- ✓ Proses boyunca elektrik üretimi veya ısıtma amaçlı olarak kullanılabilen yakıt üretilir.
- ✓ Elde edilecek ürünlerin tamamı piyasa değeri olan sanayi hammaddeleridir. Özellikle petrokimyasallar ve diğer uygulamalar için besleme veya yakıt olarak kullanılabilen gaz, yağ ve kok gibi ürünler elde edilir [52,43].

2.6. Piroliz

Piroliz, sıcaklık etkisiyle büyük moleküllü polimerlerin bozundurulması işlemidir. Piroliz işlemi, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu bozunma sırasında polimerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları gerçekleşmekte ve çok sayıda reaktif radikaller oluşmaktadır. Oluşan radikaller de kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar [44]. Oluşan bu ürünlerin miktarı, uygulanan yöntem ve deney parametrelerine bağlıdır.

Piroliz işlemi yeni bir yöntem değildir. Gaz, sıvı, organik bileşikler ve katı ürün üretimleri için uzun yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Özellikle asetik asit, metanol ve evsel amaç için katı ürün üretiminde piroliz tek yöntem olmuştur [45].

Piroliz yöntemini iki farklı şekilde sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırmada dikkate alınan parametreler; ısıtma hızı veya piroliz ortamıdır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz (low pyrolysis), hızlı piroliz (fast pyrolysis) ve flaş piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre ise basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (inert, indirgen veya yükseltgen) piroliz olarak sınıflandırılır [44]. Isıtma hızına göre yapılan sınıflandırmada önemli çalışma koşullarının sınırları Çizelge 2.14'te verilmiştir.

Çizelge 2.14. Piroliz için temel çalışma koşulları [46]

	Yavaş piroliz	Hızlı piroliz	Flaş Piroliz
Piroliz sıcaklığı	300-700	600-1000	800-1000
Isıtma hızı (°C/min)	0,1-1	10-200	>1000
Parçanın büyüklüğü (mm)	5-50	<1	<0,2
Katının kalma süresi (min)	300-550	0,5-10	<0,5

Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz çok uzun yıllardır özellikle kömür üretimi için kullanılmış ve ısıtma hızının düşük tutulduğu (0,1-1°C/min) genel bir piroliz işlemidir. Bu düşük ısıtma hızı katı ürünün sıvı ve gaz ürünlerden fazla olmasında etkindir [47,48]. Reaktör içinde uzun kalma süresinden dolayı, gaz fazı katı ürünler oluşturmak üzere diğer ürünler ile reaksiyona devam etmek için büyük bir fırsat bulunmaktadır.

Hızlı Piroliz

Yaklaşık 10-200°C/min arasında yüksek ısıtma hızı kullanılan hızlı piroliz, sıvı ve gaz ürün üretimi için yavaş pirolizden daha iyi bir işlemdir [47,48,49]. Hızlı piroliz bir kaç saniye veya daha az zaman ölçeğinde meydana gelmektedir. Bu nedenle, kimyasal reaksiyon kinetiği, ısı ve kütle transfer işlemleri ve faz geçişleri ürün dağılımlarında önemli rol oynamaktadır [49]. Bridgwater ve arkadaşları, hızlı pirolizin temel özelliklerini özetlemiş ve son 20 yılda geliştirilen temel süreçleri tanımlanmıştır. Pilot ölçekli reaktörler arasında, akışkan yataklı reaktörlerin hızlı piroliz işlemi için kullanım kolaylığından dolayı en uygunu olduğunu önermektedirler. Bu tür gözenekli akış reaktörleri, dolaşimli akışkan yataklı reaktörler, dönen koni reaktörler gibi diğer reaktörler bu amaç için kullanılmıştır [48]. Hızlı piroliz yöntemi özellikle sıvı ürün verimi üretiminde en etkin yöntem olmakla beraber yaklaşık 500°C'de en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmaktadır [50].

Flaş Piroliz

Hızlı pirolizin gelişmiş versiyonu olan flaş pirolizde, ısıtma hızı çok çok yüksektir (>1000°C/min) ve birkaç saniyede birkaç kere reaksiyon oluşmaktadır [47]. Flaş piroliz için mevcut reaktörler; akışkan yataklı reaktörler, vakum piroliz reaktörü, dönen koni reaktörü, sürüklenen akış reaktörü ve çift vidalı reaktörlerdir [48,50]. Sürüklenmiş akış ve akışkan yataklı reaktörler, bu amaç için iyi reaktörler olarak kabul edilir. Hızlı ısıtma hızı ve kısa reaksiyon süreleri nedeniyle, daha iyi verim için

bu işlem, diğer süreçlerle kıyaslandığında daha küçük parçacık boyutu gerektirir [48].

Yavaş pirolizde ısıtma hızı düşük tutularak piroliz süresi uzatılır. Burada en önemli parametreler sıcaklık ve süredir. Hızlı pirolizde yavaş pirolizin tersine ısıtma hızı yüksek tutularak piroliz süresi kısaltılmaktadır. Burada ki önemli parametreler ise; sıcaklık ve sürenin dışında partikül büyüklüğü, basınç ve ortamdır.

Yavaş piroliz ile çabuk piroliz karşılaştırıldığında uçucu ürün verim açısından farklılık göstermektedir. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi daha yüksektir. Bunun sebebi ise; yavaş pirolizde düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı buhar faza geçen birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermektedir. Bu reaksiyonlar karbonize olmuş katı bakiye kalana kadar sürdürülebilir [44].

Genellikle pirolizde belli sıcaklığa kadar sıvı ve gaz ürünlerin miktarlarında artış olurken, belli sıcaklıktan sonra sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında ise artış olmaktadır. Çok daha yüksek sıcaklıklarda ise gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarı artmaktadır. Bu yüzden istenilen ürünlerin miktarlarına göre sıcaklık ve ısıtma hızının seçilmesi gerekmektedir [44].

2.6.1. Pirolizi etkileyen parametreler

Pirolizde ürünlerin miktarları üzerinde etkili olan en önemli parametreler ısıtma hızı ve sıcaklıktır. Bunların yanısıra reaksiyon süresi, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör ve reaktör çeşidinin de etkileri olmaktadır.

Sıcaklık

Piroliz işleminde seçilen sıcaklık özellikle uçucu madde miktar ve bileşimini etkilemektedir. Sıcaklığın artmasıyla katı ürün miktarı azalmaktadır. Sıvı ve gaz ürün miktarı ise belli bir sıcaklığa kadar (~500°C civarı) artmakta, daha yüksek

sıcaklıklarda gaz ürün miktarı artmaya devam ederken sıvı ürün miktarı ise azalmaktadır [53].

Sıcaklığın piroliz üzerindeki etkisi ürün miktarının yanısıra ürün bileşimine de vardır. Farklı sıcaklıklarda karbonoksitin, hidrokarbonun ve hidrojenin miktarları değişir. Düşük sıcaklıklarda hidrojen ve hidrokarbonlar az iken karbonoksitler daha çoktur. Sıcaklık arttıkça hidrokarbonlar artar. Bunların artışı hidrojen oluşumunun baskın olduğu 700°C'ye kadar devam eder. Yine artan sıcaklıkla karbonoksitler ve hidrokarbonlar gittikçe azalır [53].

Isıtma hızı

Isıtma hızı açısından üç tür piroliz vardır; yavaş, hızlı ve flaş piroliz. Yavaş pirolizde ısıtma hızı düşük tutularak piroliz süresi saatler sürece kadar uzatılır. Yavaş pirolizde katı ürün miktarı daha fazla elde edilir. Hızlı piroliz ise bir kaç saniye veya daha az zaman ölçeğinde meydana gelir ve özellikle sıvı ürün üretiminde en etkin yöntemdir. Yavaş piroliz ile çabuk piroliz arasında uçucu ürün verim açısından farklılık vardır. Hızlı pirolizde uçucu ürün verimi daha yüksektir. Yavaş pirolizde sürenin uzun olması buhar fazının ortamı terk eteye vakit bulamadan diğer ürünlere dönüşür. Flaş piroliz ise hızlı pirolizden bile daha hızlı olup birkaç saniyede birkaç kere reaksiyon oluşmaktadır.

Parçacık boyutu

Isı ve kütle aktarımı olduğu göz önüne alındığında parçacık boyutu pirolizde etkili olmaktadır. Parçacık boyutunun artmasıyla ısı ve kütle aktarımına olan direncin artması oluşan ürünlerin verimini ve bileşimini etkilemesi söz konusudur. Parçacık boyutunun bir diğer etkisi de kullanılacak olan reaktöre bağlı olarak ortaya çıkar. Örneğin serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık boyutu pirolizde kalma süresini etkilerken, akışkan yataklı reaktörlerde ise parçacık boyutu minimum akışkanlaşma hızına etki eder [52].

Piroliz ortamı

Pirolizin gerçekleşeceği ortam ürün dağılımı ve yapısını etkileyen diğer bir parametredir. Piroliz, normal, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir.

Piroliz ortamında sürükleyici olarak N_2 , He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu gazlar ortamın inertliğini sağlarken, oluşan uçucuların da ortamdan uzaklaştırır. Sürükleyici gaz ile sıvı ürün veriminde artış sağlanmaktadır. Çünkü piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde uzaklaştıran sürükleyici gaz; ısı parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonların oluşmasını engeller [50].

Reaksiyon süresi

Literatürde reaksiyon süresinin de piroliz ürün dağılımına etkisi olabileceği saptanmıştır. Rahman ve arkadaşları tarafından; dört farklı katı atığa uygulanan piroliz, farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve sürelerinde yapılmıştır. Yapılan piroliz işlemlerinden sonra maksimum sıvı ürün verimine $600^{\circ}C$ 'de ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta da reaksiyon süresinin 35 dakikadan 5 dakikaya indirilmesi, sıvı ürün verimini %16'dan % 27,6'ya yükselttiği bulunmuştur [54].

Basınç

Piroliz ortamındaki basınç uçucu madde verimini etkilemektedir. Yüksek basınçta parçalanma reaksiyonları hızlanarak, hafif hidrokarbon gaz miktarının artmakta, düşük basınçta ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır [50].

Katalizör

Piroliz işleminde kullanılacak olan katalizörün çeşidi, yüzey alanı, gözenek genişliği ve asitliliğine göre oluşan ürün verimlerinin değiştiği literatür çalışmalarında yer almaktadır. Örneğin; zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak

parçalandığında, benzin, dizel yakıt ve diğer hidrokarbon ürünler elde edilmektedir [55].

2.6.2. ÖTL'in piroliz ürünleri

Piroliz işlemi sonrası elde edilen ürünler; karbon siyahı, piroliz yağı ve gazdır. Bu elde edilen ürünlerin miktarları ve özellikleri kullanılan ÖTL çeşidi (kamyon, otomobil, bisiklet, ağır vasıta lastikleri gibi), piroliz işlemi sıcaklığı ve ısıtma hızı, reaktör çeşidi gibi faktörlere bağlıdır. Örneğin, düşük ısıtma hızında buhar faza geçen birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri verdiği için katı ürün miktarı fazla olurken; yüksek ısıtma hızında gaz ürün miktarı daha fazla olmaktadır.

Piroliz prosesi ile elde edilebilecek ürünler ve yan ürün değerleri aşağıdaki Çizelge 2.15'te verilmiştir.

Çizelge 2.15. ÖTL'ten elde edilen ürünlerin yaklaşık miktarları [56]

Ürün	(%)
Pirolitik yağ	35-45
Karbon siyahı	30-35
Gaz	10-15
Çelik tel	10-12

Karbon siyahı

Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma, termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen çok ince toz halindeki gözeneksiz, yapısal olarak grafit benzeyen karbon taneleri " Karbon Siyahı" olarak adlandırılır. Piroliz işlemine giren lastiğin cinsine bağlı olarak %30-35'i karbon siyahı (Resim 2.7) elde edilir.

Karbon siyahı günümüzde birçok sanayi kolunda temel hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Karbon siyahı yapısına ve kullanım oranına bağlı olarak kauçuk bazlı maddelerin dayanıklılığını ile rengini geliştirmekte ve genel performansını arttırmaktadır.

Piroliz işlemi sonucu ortaya çıkan karbon siyahı (CBp) piyasa karbon siyahına kıyasla çok daha ekonomik olduğu için belli üretim dallarında dolgu ve katkı malzemesi olarak kullanılmaya çok uygundur. Karbon siyahının kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamaları ve sanayii dalları: Kauçuk hamurla karışım (lastik üretimi), kablo, konveyör bant, hortum, paspas, siyah poşet, araba yedek parçaları, ısı yalıtım, kauçuk malzemelerde boya maddesi, taban malzemesi, plastik ve yangın söndürme.



Resim 2.7. Karbon siyahı

Piroliz yağı

Piroliz reaktörünü hidrokarbon buharı olarak gaz fazında terk edip daha sonra yoğunlaşan sıvı üründür. Piroliz prosesinde hammadde olarak kullanılan ÖTL'in cinsine bağlı olarak, %35-45 oranında pirolitik yağ (Resim 2.8) elde edilebilir.



Resim 2.8. Piroliz Yağı

Piroliz yağı içerik olarak C₆-C₂₄ aralığında kompleks organik bileşikler içeren kaliteli bir yakıttır. Benzen, toluen, ksilen, limonen gibi değerli hafif hidrokarbonları içerir. Naftalin, fenantren, fluoren ve difenil gibi polisiklik aromatikler pirolitik yağın içerisinde önemli oranda mevcuttur. Bu bileşiklerin ve diğer aromatiklerin konsantrasyonları sıcaklıkla önemli ölçüde artış gösterir [57].

Piroliz yağı, petrokok ve linyit kömürüne göre iki kat daha fazla ısı kapasiteye sahiptir. Bu yüzden piroliz yağında hiçbir değişiklik yapmadan sanayi yakıtı veya elektrik üretimi yakıtı olarak, alternatif bir enerji kaynağı şeklinde kullanılmaktadır. Ayrıca düşük kükürt oranı sayesinde daha az karbondioksit salınımı sağlar [58]. Piroliz yağı özellikle alçı üretim tesisleri, asfalt plantları, döner kurutucu sisteme sahip fabrikalar, çimento fabrikaları gibi farklı işletmelerde sanayi yakıtı olarak kullanılabilir.

Piroliz yağının daha kaliteli ürünlere dönüştürebilmek için, rafinasyon işlemine tabii tutulabilir. Distilasyon ile sıvı yakıt pazarında değeri olan fraksiyonlarına ayırabilir ve bu alt ürünlerin safsızlıklarını gidererek piyasaya sunulabilir.

Gaz

Piroliz işleminde, yoğunlaşmayan ve sistemi gaz olarak terkeden üründür. Sistemde gerçekleştirilen piroliz işlemi ile %10-15 oranında yanıcı gaz elde edilir. Bu gaz ürünün içeriği; CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ ve biraz C₃'lü (propan vb) ve C₄'lü (bütan vb) hidrokarbon bileşenler ile H₂, CO, CO₂'dir. Yeterli üretim miktarı durumunda, bu gazın ayrıştırılarak farklı alanlarda değerlendirilmeleri mümkündür. Metan ve etan karışımı doğal gaz olarak değerlendirilebilirler. Diğer taraftan, fosil doğal gazlarda etan oranı % 2'yi nadiren aşarken pirolizden elde edilen doğal gazda bu oran %10'un üzerindedir. Bu nedenle piroliz gazı, gaz kimya endüstrisi hammaddesi olarak fosil doğal gaza oranla ortalama olarak 25 kat daha değerlidir [57].

Gaz ürünün kalorifik değeri doğal gazdan daha üstündür. Uygun şartlarda depolanabilmesi halinde doğal gaz ve LPG yerine kullanılabilir veya elektrik ve ısı üretmek amacıyla brülörlerde yakılabilir.

Çizelge 2.16’da piroliz işleminden elde edilen gaz ürünün bileşenleri verilmiştir.

Çizelge 2.16. Gaz ürün bileşenleri [59]

Bileşen	Hacimsel %
CH ₄	18,41–21,00
C ₂ H ₄	7,32–11,22
C ₂ H ₆	5,30–9,40
C ₃ H ₆	5,75–10,62
C ₃ H ₈	2,25–4,60
C ₄ H ₆	3,11–4,31
C ₄ H ₈	7,52–15,65
C ₄ H ₁₀	1,42–4,64
C ₅ H ₁₀	0,7–1,85
C ₅ H ₁₂	1,12–3,70
C ₆ H ₁₂	0,55–1,65
C ₆ H ₁₄	1,3–1,85
CO	3,3–4,50
CO ₂	8,00–10,23
H ₂	14,11–18,10
N ₂	3,00–3,07
ÜİD	37,85–40,72 MJ/m ³

Çelik tel

Lastiklere kuvvetlendirmek için yapılarına eklenen yüksek karbonlu ve yüksek çelik kalitesine sahip çelik teller mevcuttur. Bu teller piroliz işleminden önce çıkarılabilir ya da tellerle birlikte parçalanırlar. Ancak piroliz sıcaklıklarında bu teller hiçbir değişime uğramadan kalırlar ve reaksiyon sonunda diğer katı ürünlerden ayrıştırılırlar. ÖTL'in cinsine bağlı olarak piroliz işlemi sonucu lastik ağırlığının %10-12'si kadar hurda çelik tel (Resim 2.9) elde edilmektedir. Hurda çelik preslenerek satışa hazır hale getirilir ve genel kullanım amacına uygun olarak hurdacılara ve haddehanelere satılır.



Resim 2.9. Çelik tel

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Deney Düzenekleri

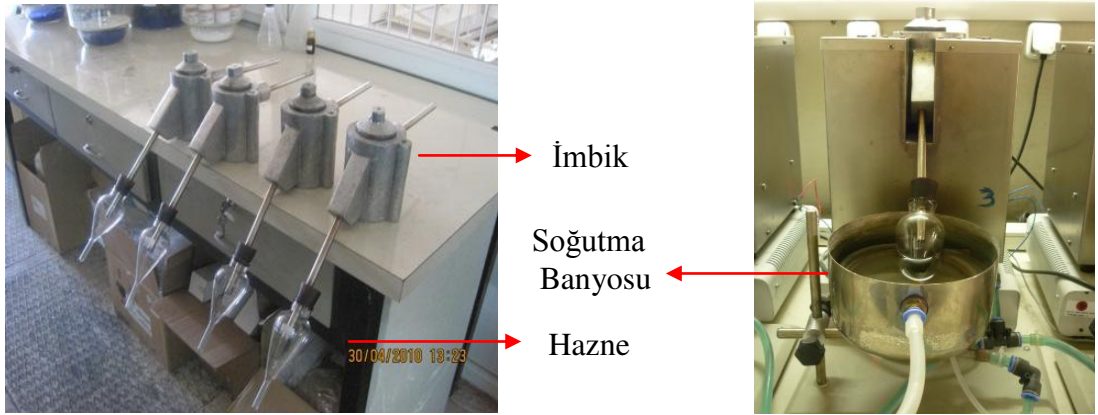
Bu çalışmada, ömrünü tamamlamış lastiklere uygulanan değerlendirme yöntemlerinden piroliz yöntemi tercih edilmiştir. Piroliz yöntemi, çevre açısından güvenilir ve elde edilecek ürünlerin ekonomik değerlerinin olmasından dolayı seçilmiştir. Yapılan çalışmada öğütülmüş kamyon ve otomobil lastiklerinin pirolizi, öncelikle standart Fisher Assay (TSE 729) deneyine göre, daha sonra laboratuvar ölçekli sabit yatak piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Burada standart Fisher Assay deneyi, sabit yatak piroliz reaktöründeki deneylere yol gösterip fikir vermesi açısından uygulanmıştır. Yapılan sabit yatak piroliz reaktöründeki deneyler de sıcaklığın ve ısıtma hızının ürün verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünün bileşimi elemental analiz, ısıl değer, kükürt miktarı, FT-IR, NMR, GC analizleri; katı ürün bileşimi, elementel analiz ve ısıl değer analizleri ile araştırılmıştır.

3.1.1. Fisher Assay deney düzeneği

Fisher Assay deneyi TSE 729 ISO 647 Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Düşük Sıcaklıkta da Gaz ve Kok Verimlerinin Tayini adlı standardına göre özellikle kömür, bitümlü şist numunelerine uygulanan bir deneydir [60]. Deney düzeneği imbik, fırın, ısıl çift, hazne ve soğutma banyosundan oluşmaktadır. Deney düzeneğinin görünüşü Resim 3.1’de ve deney parçalarında Resim 3.2’de görülmektedir.



Resim 3.1. Deney Düzenegi



Resim 3.2. Deney Parçaları

Alüminyumdan yapılmış olan imbik, malzemenin konulduğu kısımdır. İmbiğin çıkış ucuna takılan kısım cam haznedir ve deney esnasında çıkan buhar burada toplanmaktadır. Cam hazne soğutma banyosu içinde, imbik ise fırın içinde olacak şekilde yerleştirilerek deney uygulanır. Soğutma banyosu cam haznede toplanan buharın yoğunlaşmasını sağlar. Soğutma banyosunun sıcaklığı 10-15°C arasında olacak şekilde ayarlanmaktadır. İmbik içerisindeki malzemenin ısıtılması, elektrik ile ısıtılan fırın ile sağlanmakta ve sıcaklık da ısıt çiftler ile kontrol edilmektedir.

Deney esnasında 80 dakikalık ve son sıcaklık olarak 520°C'ye ulaşılan bir ısıtma programı uygulanmaktadır. Bu ısıtma programı Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fisher Assay deneyinin ısıtma programı

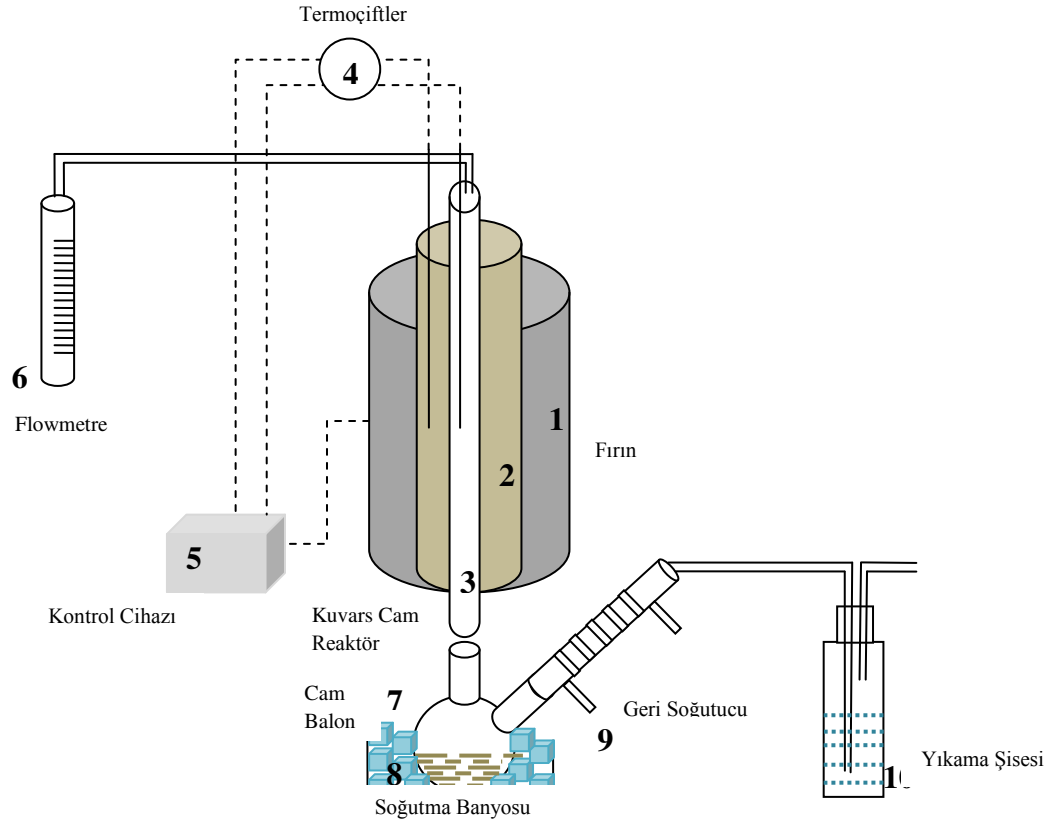
Başlangıçtan itibaren geçen süre (dakika)	Sıcaklık (°C)
10	220
20	310
30	380
40	440
50	480
60	505
70	520
80	520

3.1.2. Sabit yatakta piroliz deney düzeneği

Ömrünü tamamlamış kamyon ve otomobil lastiklerinin pirolizi sabit yataklı bir reaktörde ve inert olarak azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneylerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik olarak görünüşü Resim 3.3'te verilmiştir.

Deney düzeneği 3 ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; reaktör, yoğunlaştırma ve kontrol bölümüdür.

- 1- Reaktör Bölümü
- 2- Yoğunlaştırma Bölümü
- 3- Kontrol Bölümü



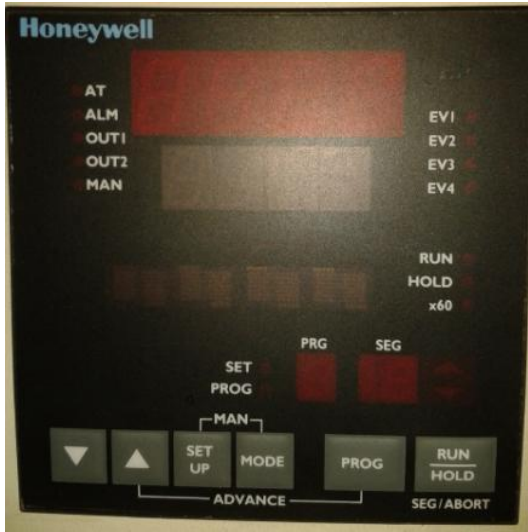
Resim 3.3. Sabit yatağın şematik deney düzeneği



Resim 3.4. Sabit yatak deney düzeneği

Piroliz deney sisteminin ilk kısmı olan reaktör bölümünde, 1000-1100°C'ye kadar dayanıklı 150cm uzunluğunda ve iç çapı 4 cm olan kuvars bir cam reaktör bulunmaktadır (3). Kuvars cam reaktör seramik bir fırın (1-2) içine dikey olarak yerleştirilmekte ve deney sonunda çıkartılıp temizlenebilmektedir. Kontrol cihazına bağlı olarak fırın ve cam reaktörün içerisinde sıcaklık ölçümünü yapabilmek için iki tane ısı çifti (4) bulunmaktadır. Akış hızı flowmetre (6) ile ayarlanan azot gazı ortamın inert olması için verilir.

Sabit yataklı piroliz deney düzeneğinin de diğer bir kısım kontrol bölümüdür. Bu kısımda Protherm marka sıcaklık kontrol edici (5) bulunmaktadır. Kontrol edicide; açma-kapama düğmeleri ile sıcaklık ve ısıtma hızının programlamasını sağlayan düğmeler bulunmaktadır.



Resim 3.5. Sabit yatak reaktörü kontrol ekipmanı

Piroliz deney düzeneğinin son kısmı ise yoğunlaştırma bölümüdür. Reaktörün alt kısmındaki çıkışına bağlanan sıvı ürün toplama cam balonu (7) bulunmaktadır. Bu cam balon buz banyosu (8) içerisine yerleştirilerek yoğunlaştırma işlemi kolaylaştırılmaya çalışılır. Cam balonun diğer çıkışına da geri soğutucu (9) takılarak yoğunlaşabilecek gazların kaçışına engel olunur. Son olarak yoğunlaştırılmayan gaz

ürünlerinin çevreye olan etkisini azaltmak için geri soğutucuya bir hortum ile bağlanan yıkama şişesi (10) bulunmaktadır.

3.2. DeneySEL Yöntem

3.2.1. Fisher Assay deneyi

TSE 729 standardına göre imbik içerisine numuneden 50g konulmaktadır [60]. Ancak lastiğin yoğunluğunun kömür ve bitümlü şiştlere göre daha küçük olması kapladığı hacmi arttırmaktadır. Dolayısıyla öğütülmüş olarak temin ettiğimiz kamyon ve otomobil lastikleri numunelerinden yaklaşık $35 \pm 0,5g$ tartılır ve imbiğe konulur. Sızıntıyı önlemek için imbiğin kapağına grafit pastasından sürülür ve imbik sıkıca kapatılır. Cam hazne ve ısıya dayanıklı plastik tapa tartılır ve imbiğin çıkış borusuna takılır. İmbik fırına cam hazne de su banyosunda olucak şekilde deney düzeneği yerleştirilir. Soğutma banyosu için su akışı başlatılır ve imbik ısıtma programına göre ısıtılır.

Isıtma programının sonunda ısıtma durdurulur ve deney düzeneğinin soğuması beklenir. İmbik içerisindeki kalan katı yani karbon siyahı alınır ve tartılır. Cam hazne içerisinde yoğunlaşarak biriken piroliz yağı da cam hazne ve plastik tapa ile birlikte tartılır. Elde edilen bu veriler ile aşağıdaki hesaplamalar yapılarak karbon siyahı, piroliz yağı ve gaz ürün miktarlarının ağırlıkça yüzdeleri bulunur.

$$\% \text{ Karbon Siyahı} = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

$$\% \text{ Piroliz Yağı} = \frac{x_2 - x_1}{m_1} \times 100$$

$$\% \text{ Gaz} = \frac{m_1 - (m_2 + (x_2 - x_1))}{m_1} \times 10$$

m_1 = imbik içerisine konulan deney numunesi (g)

m_2 =deney sonunda imbikte kalan katı (g)

x_1 = boş cam hazne ve plastik tapa (g)

x_2 = deney sonunda dolu cam hazne ve plastik tapa (g)

3.2.2. Sabit yatakta piroliz deneyi

Cam reaktörün orta kısmına delikli metal elek yerleştirilir. Öğütülmüş olarak bulunan ömrünü tamamlamış kamyon ve otomobil lastiklerinde $50 \pm 0,1$ g tartım alınarak cam reaktördeki elek üzerine homojen olarak yerleştirilir. Reaktörün alt ucuna gaz ürünün geldiği cam balon takılır. Cam balonun diğer çıkışına da geri soğutucu ve geri soğutucunun çıkışına da yıkama şişesinin bağlantısı yapılır. Deneyi başlatmadan önce geri soğutucunun soğutma suyu açılır ve cam balonun da bulunduğu banyoya buz doldurulur. Cam reaktörün üst kapağının ortasından ısı çift geçirilerek kapatılır. Cam reaktörün kapağına, cam balonuna ve geri soğutucunun cam balona giren kısmına sızdırmazlığı sağlamak amacıyla vazelin sürülür. Reaktörün üst kapağında bulunan bir diğer çıkışa da azot gazı bağlanır ve flowmetre ile istenilen sabit gaz 1,8lt/min akış hızında sisteme verilir. Reaktör ve yoğunlaştırma kısımlarında oluşabilecek kaçakları azaltmak için bütün bağlantı yerleri mandallarla tutturulup sistem sabitlenir.

Deney sisteminin hazırlanmasından sonra piroliz işleminin yapılacağı sıcaklık ve ısıtma hızı set edilir ve deney başlatılır. Piroliz işlemi seçilen süre boyunca devam eder. Bu sürenin sonunda ısıtma durdurularak piroliz işlemine son verilir. Piroliz işlemi boyunca gaz ürünün yoğunlaştırılabilen kısmı sıvı ürün toplama kabı olan cam balonda toplanır. Sistem oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra reaktör içerisindeki katı ürün alınır. Elde edilen katı ve sıvı ürünlerin tartımı yapılarak temiz kaplara alınır ve daha sonraki analizler için saklanır. Oluşan ürünlerin ağırlıkça yüzdeleri Fisher Assay deneyindeki aynı formüllerle hesaplanır. Burada da gaz ürün miktarı Fisher Assay deneyinde olduğu gibi ilk numune miktarından elde edilen katı ve sıvı ürünlerin miktarları çıkarılarak hesaplanır.

Sabit yatakta piroliz deneylerinde kamyon ve otomobil lastikleri için 5 ve 10°C/min olarak iki farklı ısıtma hızı ve 350, 400, 450, 500, 550°C olmak üzere beş farklı sıcaklık denenerek katı, sıvı ve gaz ürünlerinin yüzdeleri belirlenmiştir. İnert olarak

kullanılan azot gazı 1,8 lt/min akış hızında tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Bu deneyler otomobil ve kamyon lastikleri için ayrı ayrı en az 3'er defa tekrarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin miktarlarına göre en uygun sıcaklık ve ısıtma hızı belirlenmiştir.

3.3. Ürün Analizleri

Elde edilen ürünlerde; karbon siyahı için elementel analiz ve ısıl değer analizi, piroliz yağı için ASTM distilasyonu, NMR, FTIR, GC, kükürt miktarı, ısıl değer, elementel analiz, yoğunluk, pH, viskozite gibi analizler yapılarak ürünlerin kompozisyonları ve özellikleri belirlenmiştir.

3.3.1. Piroliz yağının analizleri

Sabit yatakta piroliz işlemlerinden elde edilen piroliz yağının ürün yapısının belirlenmesi amacıyla çeşitli analiz ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır.

Yoğunluk

Yoğunluk; birim hacim başına düşen kütledir (kg/m^3). Piroliz yağlarının yoğunluk tayini hem labratuvar ortamında 10 ml'lik piknometre kullanılarak 22°C 'de ölçülmüştür.

pH

pH; bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini veren ölçü birimidir. pH metre cihazı, öncelikle tampon standart çözeltiler ile kalibre edilir. Daha sonra pH'ı tayin edilecek piroliz yağı içine pH metre cam elektrodu yerleştirilerek oda sıcaklığında piroliz yağının pH'ı otomatik olarak ölçülmüştür.

Kinematik viskozite

Viskozite; akışkanların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Viskozite sıvıların bileşimine bağlı olduğundan dolayı aynı koşullarda, viskozitesi küçük olan sıvılar, viskozitesi büyük olan sıvılara göre daha hızlı akar. Yoğunluğun ve sıvının içerisindeki ağır bileşenlerin oranı arttıkça viskozite de artar. Sıcaklığın artması ve sıvı içerisindeki gaz oranının artması da viskoziteyi düşürür [61].

Viskozite ölçümü için; kullanılan Engler Viskozimetresi Resim 3.4'te verilmiştir. Önce saf sudan belli bir hacimde viskozimetre haznesine konulur ve sabit bir sıcaklık ayalanır. Bu belli hacimdeki suyun kaptan boşalma süresi kaydedilir. Aynı işlem piroliz yağları için de yapılarak süre kaydedilir. Daha sonra numune için kaydedilen süre su için kaydedilen süreye oranlanarak Engler derecesi bulunur. Bulunan bu değer viskozite çevrim çizelgesinden kinematik viskoziteye mm^2/s olarak çevrilir. Ayrıca ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Labrotuvanı'da 40°C 'deki kinematik viskozite tayini yaptırılmıştır.



Resim 3.6. Engler viskozimetresi

Parlama noktası

Parlama noktası; sıvı buharının hava ile karışmasıyla bu buhara ateş tutulduğunda parladığı en düşük sıcaklıktır. Alevlenme noktası ise; sıvı buharının tutuştuktan sonra alevin 5 saniye devam etmesi için gereken sıcaklıktır. Tüm alevlenebilen sıvılar belli bir buhar basıncına sahiptir ve sıcaklığın artmasıyla bu buhar basıncı artar. Yeterli miktarda sıvının buharlaştığı andaki sıcaklıkta sıvı alev alır [61].

Parlama noktası Cleveland Açık Kap metodu ile belirlenmiştir. Resim 3.5'te ki deney düzeneğinde hazneye numune konularak ısıtılır ve numunenin sıcaklığı sürekli termometre ile kontrol edilir. Sistemde ani olarak mavimsi bir alev görüldüğü sıcaklık değeri parlama noktası olarak kaydedilir. Piroliz yağının karbon açısından zengin olması parlama noktasının düşük olmasına neden olmaktadır.



Resim 3.7. Cleveland açık kap metodu

Elementel analiz

C, H, N, S elementel analiz, organik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) ve farktan da oksijen (O)'in ağırlıkça dağılımını tayin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Yüksek sıcaklıkta organik bileşiği yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmektedir. Piroliz yağının içerdiği

C,H,N,S elementlerinin % bileşimlerinin tespit edilmesi amacıyla analizler İstanbul Üniversitesi İleri Analiz Laboratuvar’ında yaptırılmıştır. Yapıdaki oksijen miktarı ise farktan hesaplanmıştır.

Isıl değer

Bir yakıtın birim kütlesi/hacminin yanmasıyla dışarıya verdiği ısı miktarı o yakıtın ısı değeri. Bileşikteki doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değeri artarken, doymamışlık arttıkça ısı değeri azalır. Yakıtın ısı değeri alt ve üst ısı değeri olarak iki kavramla tanımlanır. Üst ısı değeri, yanma sırasında buhar haline gelen suyun yoğunlaşırken bu ısıyı tekrar geri vermesiyle ortaya çıkan değerdir. Alt ısı değeri ise, yanma sırasındaki suyun gaz halinde olmasıyla ortaya çıkan ısı değeridir [62,63]. Kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen piroliz yağ örneklerinin alt ve üst ısı değeri tayini, ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarı’nda yaptırılmıştır.

Kükürt miktarı

Kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen piroliz yağ örneklerindeki ağırlıkça yüzde kükürt miktarı tayini, ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarı’nda yaptırılmıştır.

ASTM Distilasyonu

Fiziksel bir ayrıştırma işlemi olan distilasyon çeşitli hidrokarbonların birleşiminden oluşan akaryakıtların ayrılmasında kullanılır. Distilasyon işlemi ile düşük kaynama noktalı hafif ürünlerden, yüksek kaynama noktalı ağır ürünlere kadar ayırım yapılır. Bu ayırım sonucunda akaryakıtın içeriği ve kalitesi hakkında bilgi edinilmiş olur.

Petrol ve türevlerinin fraksiyonları; karbon aralıklarına göre gaz ($C_1 - C_4$), nafta ($C_5 - C_{10}$), kerosin ($C_{10} - C_{14}$), dizel ($C_{14} - C_{18}$), yağlama yağı ($C_{18} - C_{50}$) ve vaks ($C_{16} - C_{70}$), olarak gruplanabileceği gibi kaynama noktası aralıklarına göre de hafif ($0-150^{\circ}C$), orta ($150-370^{\circ}C$) ve ağır ($>370^{\circ}C$) olarak da sınıflandırılabilir [64].

Distilasyon sonrasında meydana gelen fraksiyonlar Çizelge 3.2'deki gibidir.

Çizelge 3.2. Petrol fraksiyonlarının kaynama aralıkları ve fraksiyonları [65]

Fraksiyon	Kaynama Aralığı (°C)
Gaz	<15,5
Gazolin (Hafif Nafta)	15,5-149
Kerosin (Orta Nafta)	149-232
Gazyağı	232-343
Hafif Vakum Gazyağı	343-371
Ağır Vakum Gazyağı	371-566
Kalıntı	>566

Petrol ve benzer sıvılar; hafif ve orta petrol sıvıları (C_5 - C_{15}) ile ağır petrol sıvıları (C_{16} - C_{70}) olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Nafta, kerosin ve dizel ürünleri hafif ve orta petrol sıvılarıdır. Hafif petrol ağır petrole göre daha değerli ve daha pahalıdır. Atmosferik koşullar altında yapılan distilasyon yöntemi ile kaynama noktası 350°C 'ye kadar olan hafif fraksiyonlar ayrılır. Distilasyondan sonra geri kalan kısım ise atmosferik kalıntıdır. Kaynama noktası 350°C 'den fazla olan bu kısım, düşük basınç ya da vakum altında ileri bir distilasyona uğratılır. Atmosferik kalıntının fraksiyonları da ağır fraksiyonlar olarak isimlendirilir [66].

Distilasyon deneyinin yapılışı

ÖTL çeşitlerine uyguladığımız Fisher Assay ve sabit yatak deneyinde elde ettiğimiz piroliz yağlarına Resim 3.6'da düzeneği olan distilasyon yöntemi uygulanarak içerdiği petrol türevleri belirlenmiştir.



Resim 3.8. Distilasyon deney düzeneği

Numuneden 100ml alınarak damıtma balonuna konulur. Düzgün bir kaynama sağlamak amacıyla damıtma balonuna kaynama taşı da eklenebilir. Damıtma balonuna bağlı yan taraftaki soğutucudan hem su geçirilerek hem de soğutucunun etrafı buz ile sarılarak soğutma yapılmıştır. Biri soğutucuya giden ağız kısmına diğeri ise numune yağının içinde kalacak şekilde iki termoçift bir mantara monte edilmiş ve deney sırasında buhar kaçışını engellemek için termoçiftlerin etrafına silikon sürülmüştür. Bu şekilde damıtma balonunun ağzı kapatılmıştır. 100ml numuneyi koymak için kullanılan mezür kurulanmadan destilatın toplanacağı yere yerleştirilir. Distilasyon süresince hava sıcaklığı 13-15°C arasında sabit tutulmuştur. Sistem hazırlandıktan sonra ilk destilat, 5 min'dan kısa, 10 min'dan uzun sürede geçmeyecek şekilde balon ısıtılmış ve ilk destilat damlasının mezüre düştüğü andaki sıcaklık "*ilk kaynama noktası*" olarak kaydedilmiştir. Her 10 mL destilat toplandığında sıcaklık kaydedilmiştir. Okunan en yüksek sıcaklığı da "*son kaynama noktası*" olarak kaydedilmiştir. Toplam destilat hacmi "*% distilasyon verimi*"dir. Balonda kalan artık bir ölçü kabına alınarak hacmi ölçülür ve "*% artık*" bulunur.

Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektrometresi

Bir molekülün fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri için başlıca kullanılan tekniklerden biri Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisidir. NMR atom

çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. Yaygın kullanılan çekirdekler ^1H ve ^{13}C 'dur [61]. ^1H -NMR spektroskopisi organik moleküldeki hidrojen atomları hakkında bilgi verirken, Karbon-13 (^{13}C) NMR spektroskopisi ise karbonlar hakkında yapısal bilgi verir.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvar'ında yaptırılmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümleri için çözücü olarak kloroform (CDCl_3) kullanılmıştır.

Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektrometresi

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi incelenen örneğin içerisindeki fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Bu teknik $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ 'lik kızılötesi ışınım kullanarak organik bileşikler analiz etmekte kullanılır. Soğurulan tüm frekanslar kaydedilerek moleküllerin fonksiyonel gruplarının tespit edilmesi ve dolayısıyla farklı yapılarının ayırt edilmesine olanak sağlamaktır [67].

Yapılan piroliz deneylerinde elde edilen piroliz yağının yapısında meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla FT-IR analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

Gaz kromatografisi (GC) analizleri

Gaz kromatografisi (GC), analitik kimyada kromatografinin yaygın bir türüdür ve ayrışmadan buharlaşabilen bileşiklerin ayrımı için kullanılmaktadır. Genellikle bir maddenin saflığını test etmek veya oluştuğu bileşenleri ve miktarlarını tespit etmek için kullanılan bir yöntemdir [68].

Sabit yataklı piroliz deneylerinden elde edilen piroliz yağlarının GC analizleri ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

3.3.2. Karbon siyahının analizleri

Elementel analiz

Isıtma hızı 10°C/min ve 550°C’de yapılan sabit yatak piroliz deneyleri sonucu elde edilen kamyon ve otomobil lastiğinin karbon siyahı örneklerinin ve öğütölmüş kamyon ve otomobil lastiklerinin orjinal hallerinin elementel analizi ODTÜ Merkez Labrotuvarı’nda yaptırılmıştır. Elementel analiz ile karbon siyahının içerdığı C,H,N,S elementlerinin % bileşimleri ve farktan yapıdaki oksijen miktarları belirlenmiştir.

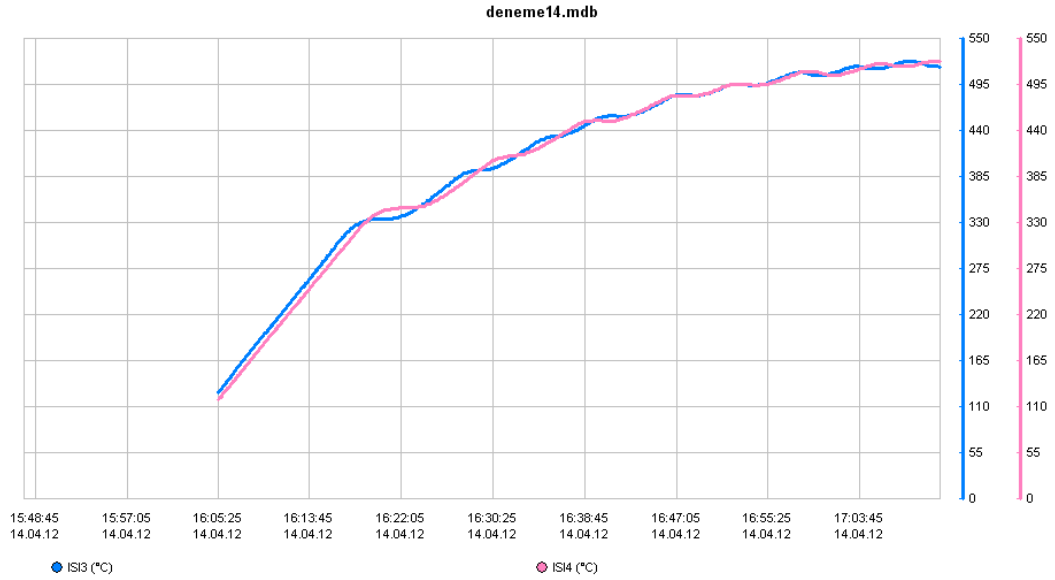
Isıl değır

Isıtma hızı 10°C/min ve 550°C’de yapılan sabit yatak piroliz deneyleri sonucu elde edilen kamyon ve otomobil lastiğinin karbon siyahı örneklerinin ve öğütölmüş kamyon ve otomobil lastiklerinin orjinal hallerinin ısı değır analizleri Maden Tetkik Arama (MTA) Labratuvarı’nda yaptırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fisher Assay Deney Sonuçları

TS 729 ISO 647 Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Düşük Sıcaklıkta da Gaz ve Kok Verimlerinin Tayini (EK-1) adlı standardına göre bitümlü şist ve kömür için uygulanan standard Fisher Assay deneyi [60], bu çalışmada ÖTL için uygulanmıştır. Deneyde 80 dakika süren ve son sıcaklık olarak 520°C'ye ulaşılan bir ısıtma programı söz konusudur. Deney süresince sıcaklığın artışı OPİK04 programı ile kayıt altına alınmaktadır. Buna örnek olarak; bir deney esnasında kayıt altına alınan grafik Şekil 4.1'de bulunmaktadır. Her deney uygulanırken bu programla kayıt tutularak sıcaklığın ısıtma programına uygun gidip gitmediği kontrol edilmiştir. Isıtma programında bir aksilik olması durumunda bu durum grafiğe yansımış ve yapılan deney iptal edilmiştir.



Şekil 4.1. Fisher Assay deneyinde uygulanan ısıtma programı [60]

Deney sonunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir. Katı olarak elde edilen karbon siyahı, sıvı olarak elde edilen piroliz yağıdır. Bu deney elimizde bulunan kamyon ve otomobil lastik tipleri için en az beş kez tekrarlanmıştır. Bu deneyler

sonuncunda kamyon ve otomobil lastik tipleri için karbon siyahı ve yağdan elde edilen ortalama miktar ve ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. TSE 729 standardına göre numuneden 50g konulması gerekirken, lastiğin kalpladığı hacminden dolayı 35’er gram kullanılmıştır. Burada gaz için elde edilen miktara ilk alınan numune miktarından karbon siyahı ve piroliz yağı miktarının çıkarılmasıyla geçilmiştir.

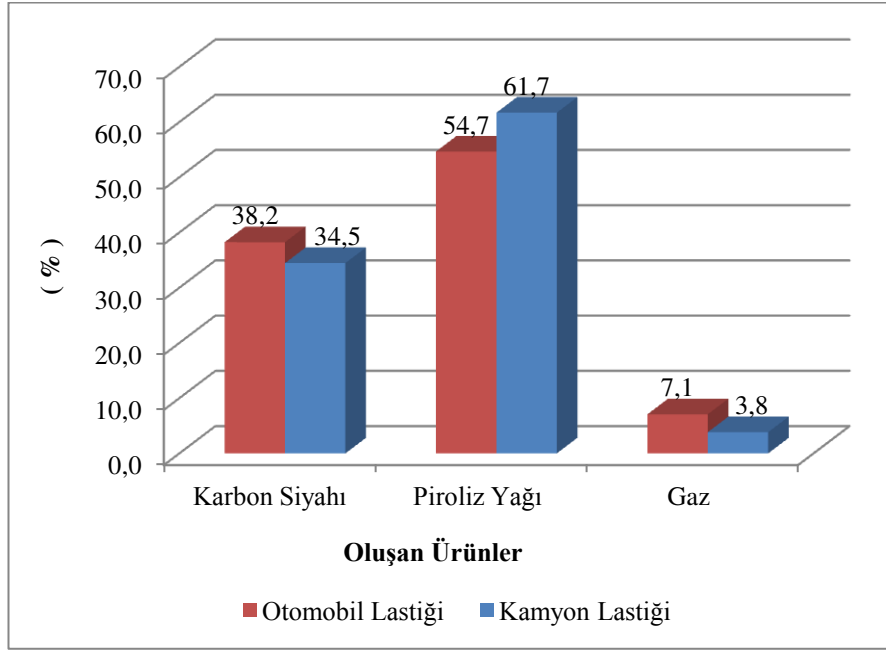
Çizelge 4.1. Fisher assay deneyinde elde edilen ürünlerin ortalama miktarları

Lastik Tipi	Numune Miktarı (g)	Karbon Siyahı (g)	Piroliz Yağı (g)	Gaz (g)
Kamyon	35,0	12,1	21,6	1,3
Otomobil	35,0	13,4	19,1	2,5

Çizelge 4.2. Fisher assay deneyi sonucu elde edilen ürünlerin ortalama yüzdesel dağılımları

Lastik Tipi	Karbon Siyahı (%)	Piroliz Yağı (%)	Gaz (%)
Kamyon	34,5	61,7	3,8
Otomobil	38,2	54,7	7,1

Kamyon ve otomobil lastik tiplerinden elde edilen ürünlerin ortalama ağırlıkça yüzdeleri Şekil 4.2’de sütun grafiği ile verilerek, oluşan ürünlerin lastik tipleri arasındaki farkları gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Fisher Assay deneyinde kamyon-otomobil lastiklerinden elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdelerinin karşılaştırılması

Şekil 4.2’den anlaşılacağı üzere kamyon lastiğinde otomobil lastiğine oranla piroliz yağı miktarı %7 daha fazladır. Karbon siyahı miktarı ise kamyon lastiğinde %4 oranında fazla iken, gaz miktarı da otomobil lastiğinde %3 oranında daha fazladır.

4.2. Sabit Yatakta Piroliz Deneyinin Sonuçları

Yapılan bu çalışmada sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Kamyon ve otomobil lastik tipleri için her bir deney için en az iki veya üç deneme yapılarak piroliz işleminde elde edilen ürünlerin miktarlarının değişimleri gözlenmiştir.

Kamyon Lastiği

Kamyon lastiği için, sabit yatak reaktöründe 5 ve 10°C/min ısıtma hızında yapılan piroliz deneyi sonunda oluşan ürün yüzdeleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kamyon lastiğinde 5 ve 10°C/min ısıtma hızında elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdelerin dağılımları

Sıcaklık (°C)	Karbon Siyahı (%)		Piroliz Yağı (%)		Gaz (%)	
	5°C/min	10°C/min	5°C/min	10°C/min	5°C/min	10°C/min
350	51,4	46,9	38,4	36,6	10,1	16,5
400	42,8	35,7	49,8	51,4	7,5	13
450	35,9	33,7	52,7	55,6	11,4	10,8
500	33,3	33,2	57,7	56,9	9	10
550	33	33,5	54,9	58,3	12,1	8,2

Her iki ısıtma hızında da düşük sıcaklıklarda oluşan karbon siyahının miktarı daha fazla olurken, yüksek sıcaklıklarda piroliz yağının miktarı daha fazla olmuştur.

Isıtma hızının 5'ten 10°C/min'e çıkarılmasıyla yapılan her bir farklı sıcaklıktaki deneylerde genel olarak; karbon siyahı miktarı azalmış, piroliz yağ miktarı ise artmıştır. Gaz ürün miktarı ise değişen karbon siyahı ve piroliz yağı miktarına göre daha değişken oranlarda elde edilmiştir.

Otomobil Lastiği

Otomobil lastiği için, sabit yatak reaktöründe 5 ve 10°C/min ısıtma hızında yapılan piroliz deneyi sonunda oluşan ürün yüzdeleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Otomobil lastiğinde 5 ve 10°C/min ısıtma hızında elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzdelerin dağılımları

Sıcaklık (°C)	Karbon Siyahı (%)		Piroliz Yağı (%)		Gaz (%)	
	5°C/min	10°C/min	5°C/min	10°C/min	5°C/min	10°C/min
350	62	52,9	25,4	36,5	12,6	10,6
400	51,4	45,2	32,2	38	16,5	16,8
450	43,7	40,2	41,2	45,9	15,1	13,9
500	36,4	37,2	49,9	47,9	13,6	14,9
550	37,4	36,2	49,1	53,1	13,5	10,7

Kamyon lastiğiyle yapılan sabit yatak reaktöründe piroliz deneyinde olduğu gibi, her iki ısıtma hızında da düşük sıcaklıklarda karbon siyahından daha fazla miktarda, yüksek sıcaklıklarda piroliz yağından daha fazla miktarda oluşmuştur.

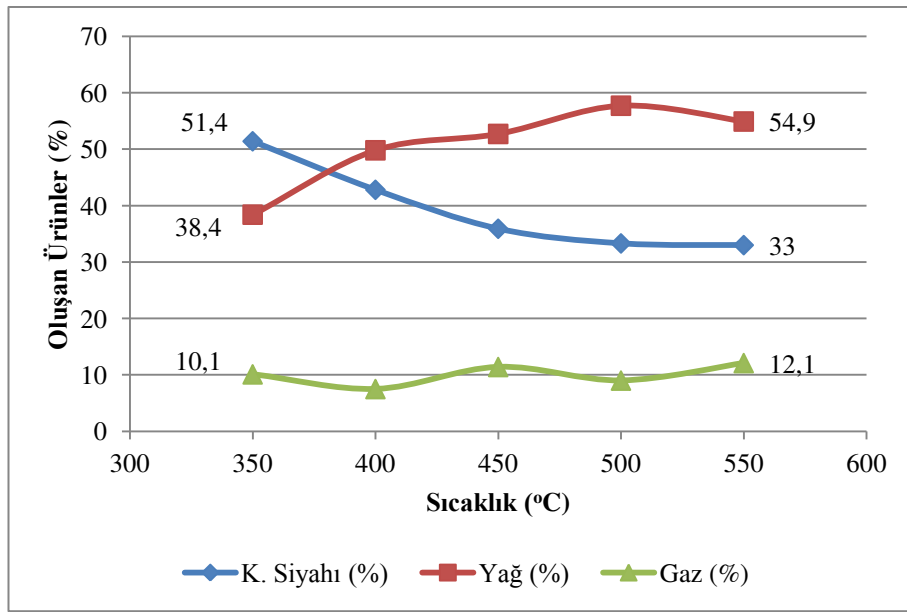
Burada da kamyon lastiğinde olduğu gibi ısıtma hızının 5'ten 10°C/min'e çıkarılmasıyla yapılan her bir farklı sıcaklıktaki deneylerde genel olarak; karbon siyahı miktarı azalmış, piroliz yağ miktarı ise artmıştır. Gonzalez ve arkadaşlarının otomobil lastiği üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda 550°C'de elde ettikleri ürünlerin yüzdelerine yakın değerler elde edilmiştir [69].

Her iki lastik tipi için; ısıtma hızının daha düşük olduğu 5°C/min'te, Maggi ve arkadaşlarının yavaş ve hızlı pirolizde yaptığı karşılaştırmadaki gibi [44], düşük ısıtma hızı ve daha uzun kalma süresinden dolayı buhar faza geçen ürünler ortamı terk etmeye vakit bulamadan farklı ürünler oluşturmaktadır. Bu sebepten dolayı düşük ısıtma hızında ve özellikle düşük sıcaklıklarda karbon siyahının miktarı daha fazla, piroliz yağının miktarı ise daha az olmuştur.

4.2.1. Sabit yatakta piroliz deneyinde sıcaklık etkisi

Kamyon Lastiği

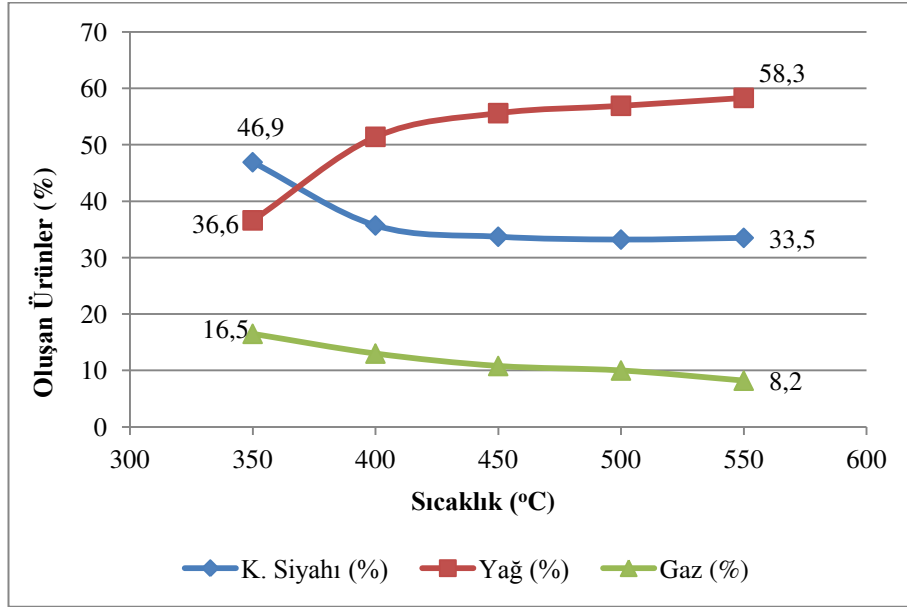
Kamyon lastiği için 5°C/min ısıtma hızında oluşan karbon siyahı miktarının sıcaklık arttıkça azaldığı, piroliz yağ miktarının ise arttığı belirlenmiştir. Bu değişimler Çizelge 4.3'teki değerlerden ve Şekil 4.3'teki grafikte görülmektedir.



Şekil 4.3. Kamyon lastiğinin 5°C/min ısıtma hızında oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklığın 350°C'den 550°C'ye artmasıyla karbon siyahı miktarında %18'lik bir azalma olurken, piroliz yağ miktarında 500°C'ye kadar %19'luk bir artış olmuş ancak 550°C'de piroliz yağ miktarında %3'lük bir düşüş söz konusudur. Gaz miktarında ise 400 ve 500°C'de düşüş olsa da genel itibariyle artış olmuştur.

Kamyon lastiği için 10°C/min ısıtma hızında, oluşan karbon siyahı ve gaz miktarının sıcaklık arttıkça azaldığı, piroliz yağ miktarının ise arttığı belirlenmiştir. Bu değişimler Çizelge 4.3'teki değerlerden ve Şekil 4.4'teki grafikte görülmektedir.

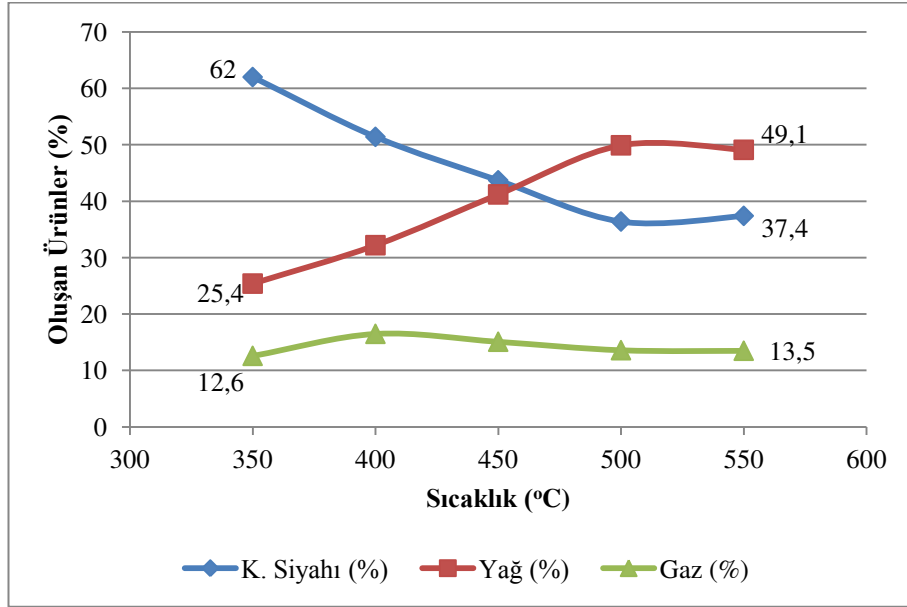


Şekil 4.4. Kamyon lastiğinin 10°C/min ısıtma hızında oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklığın artmasıyla oluşan ürünlerin miktarlarındaki artış ve azalışın 5°C/min ısıtma hızında olduğu gibi özellikle karbon siyahı ve piroliz yağ miktarında olduğu gözlenmektedir. 10°C/min ısıtma hızında Sıcaklık 350°C'den 550°C'ye artmasıyla karbon siyahı miktarında %13'lük bir azalma, piroliz yağ miktarında ise %21'lik bir artış söz konusudur. 450, 500 ve 550°C sıcaklıklar arasında her üç üründe ki değişimler çok azalmıştır.

Otomobil Lastiği

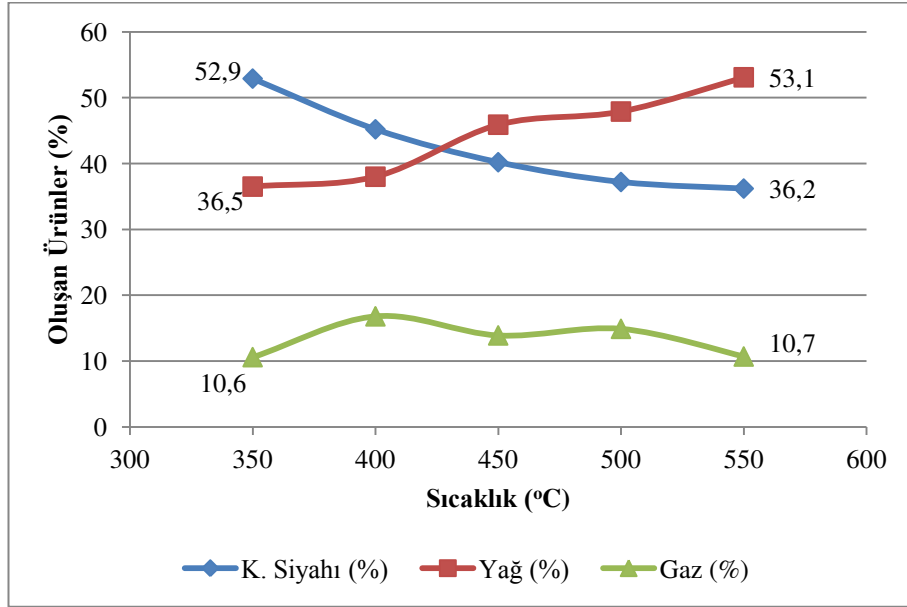
Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5'ten anlaşılabacağı üzere, otomobil lastiğinde ısıtma hızı 5°C/min ısıtma hızıyla yapılan piroliz deneylerinde kamyon lastiğinde olduğu gibi, sıcaklığın 350°C'den 550°C'ye artmasıyla karbon siyahı miktarı azalmış, piroliz yağ miktarı ise artmıştır. Gaz miktarında ise ilk ve son değerler karşılaştırıldığında bir artış söz konusudur.



Şekil 4.5. Otomobil lastiğinin 5°C/min ısıtma hızındaki oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi

Otomobil lastiğinde sıcaklığın 550°C'ye kadar artmasıyla karbon siyahı miktarında %25'lik bir azalma olurken, piroliz yağ miktarında ise 500°C'ye kadar %25'lik bir artış olmuş ancak 550°C'de piroliz yağ miktarında bir düşüş söz konusudur.

Otomobil lastiği için 10°C/min ısıtma hızında, oluşan karbon siyahı ve gaz miktarının sıcaklık arttıkça azaldığı, piroliz yağ miktarının ise arttığı belirlenmiştir. Bu değişimler Çizelge 4.4'teki değerlerden ve Şekil 4.6'daki grafikte görülmektedir.



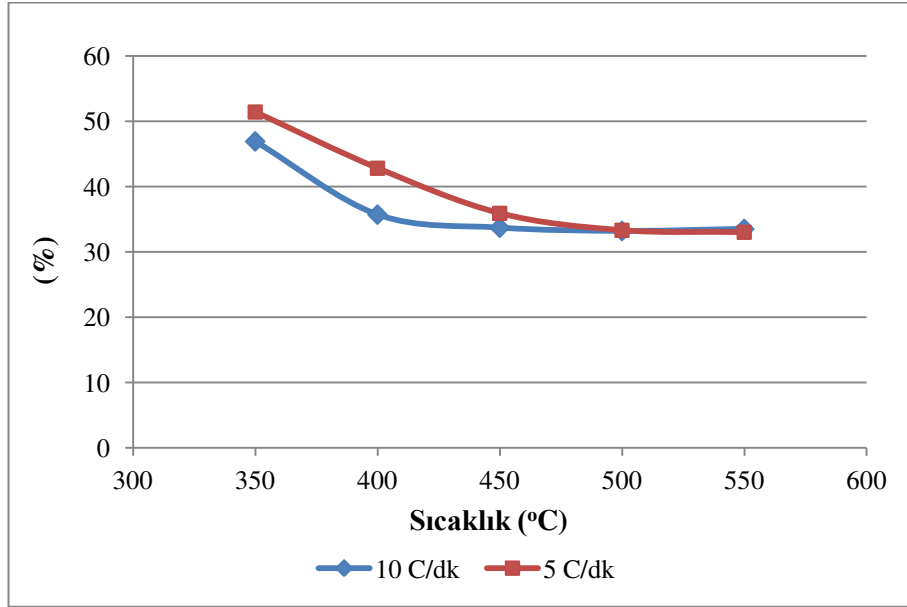
Şekil 4.6. Otomobil lastiğinin 10°C/min ısıtma hızındaki oluşan ürünlerinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık 350°C'den 550°C'ye artmasıyla karbon siyahı miktarında %17'lik bir azalma, yağ miktarında da %17'lik bir artış söz konusudur. 450, 500 ve 550°C sıcaklıklar arasında özellikle karbon siyahı miktarlarının değişimleri çok azalmıştır.

Gonzalez ve arkadaşlarının vardıkları sonuç gibi; sıcaklığın 350'den 550°C'ye artması karbon siyahı miktarını azaltırken, piroliz yağ miktarının artmasını sağlamıştır [69]. Oluşan karbon siyahı ve piroliz yağ miktarına göre de gaz miktarı daha değişken bir şekilde ilerlemiştir. Bu sonuç her iki lastik tipi için de aynı olmuştur. Sadece ısıtma hızının düşük olduğu 5°C/min'da her iki lastik tipinde de piroliz yağ miktarı 500°C'ye kadar artarken 550°C'de azalma göstermiştir.

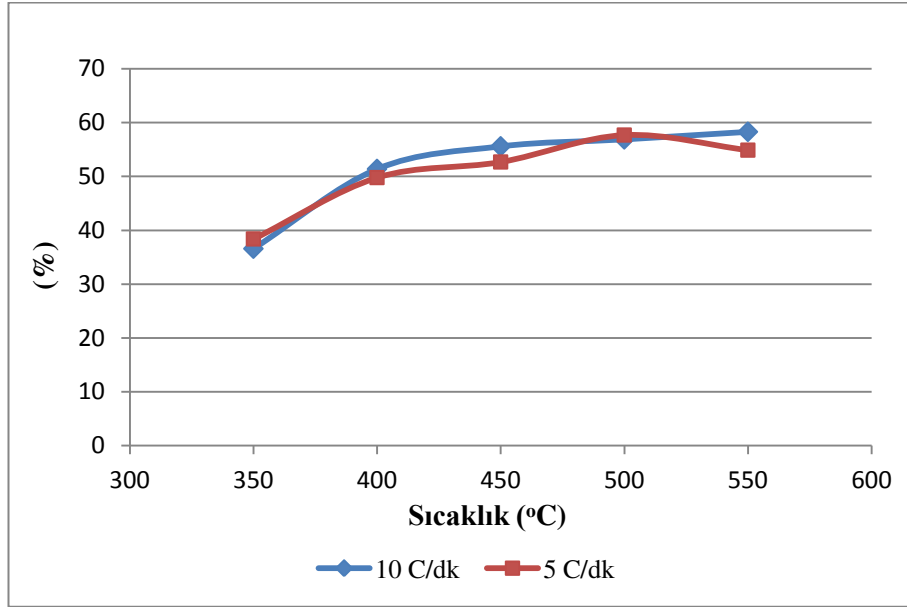
4.2.2. Sabit yatakta piroliz deneyinde ısıtma hızı etkisi

Elde edilen her bir ürünün ısıtma hızları arasındaki karşılaştırmaları grafiksel olarak Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da gösterilmektedir.



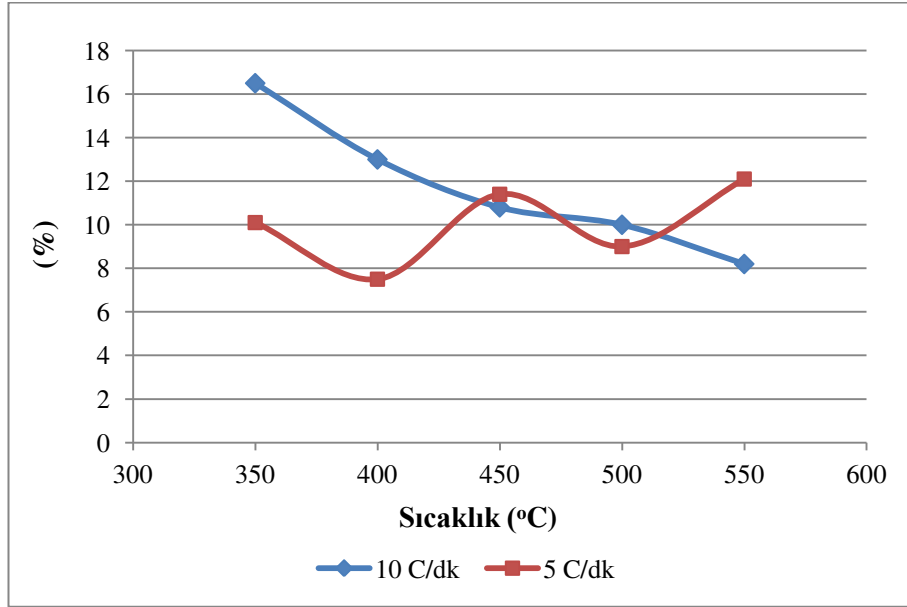
Şekil 4.7. Farklı ısıtma hızlarında kamyon lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının değişimi

Şekil 4.7’de kamyon lastiğinde iki ısıtma hızının birbiriyle karşılaştırılması durumunda; ısıtma hızının 10°C/min’e çıkarılmasıyla karbon siyahı miktarının azaldığı görülmektedir. Ancak son 500 ve 550°C sıcaklıklarda her iki ısıtma hızında da karbon siyahı miktarı birbirine oldukça yaklaşmış hatta birbirlerine çok yakın değerlerde çıkmıştır. Kamyon lastiğinden elde edilen karbon siyahı için farklı ısıtma hızlı piroliz işleminde belli bir sıcaklıktan sonra miktarının sabitlendiğini söylemek mümkündür. Karbon siyahı miktarının minimum olduğu nokta her iki ısıtma hızında da 550°C’dir.



Şekil 4.8. Farklı ısıtma hızlarında kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağ miktarının değişimi

Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağ miktarının sıcaklıklar arasındaki değişimi karbon siyahına göre daha düzensizdir. Bu durum farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında oluşan gaz ürününde görülen değişkenlikten kaynaklanmaktadır. Ancak genel olarak Şekil 4.8’de de görüldüğü üzere ısıtma hızının 10°C/min’e çıkarılmasıyla piroliz yağ miktarı bir miktar artmıştır. Özellikle 5°C/min ısıtma hızında sıcaklığın artmasıyla piroliz yağı miktarı 500°C’ye kadar artarken 550°C’de birden azalmaktadır. Bunu 550°C’deki gaz miktarının 500°C’deki gaz miktarından daha fazla olması belirlemektedir. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağ miktarının maksimum olduğu noktalar; 5°C/min ısıtma hızında 500°C iken, 10°C/min ısıtma hızında 550°C’dir.



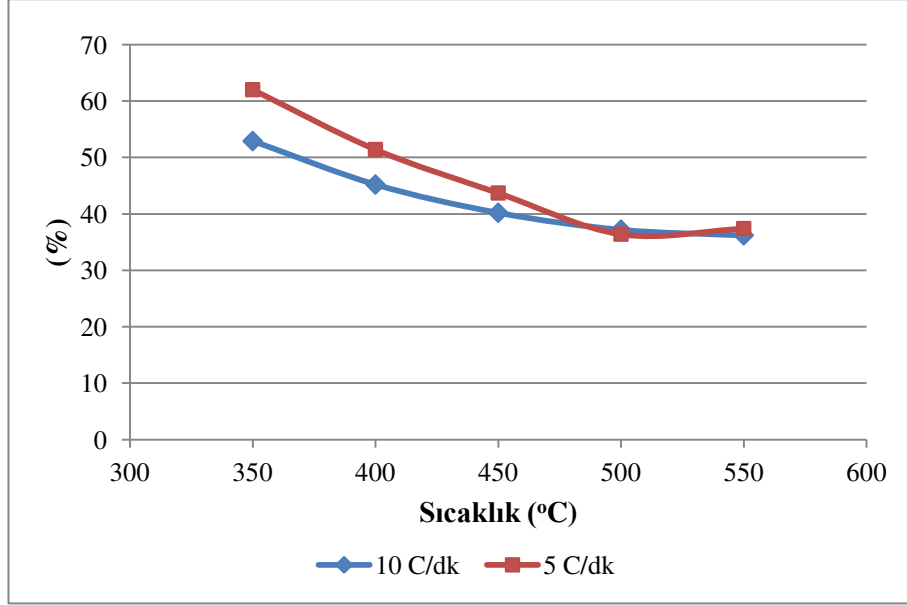
Şekil 4.9. Farklı ısıtma hızlarında kamyon lastiğinden elde edilen gaz miktarının değişimi

Isıtma hızlarının değişmesi kamyon lastiğinden elde edilen gaz miktarında değişken sonuçlar ortaya çıkarmıştır. 10°C/min ısıtma hızında sıcaklık arttıkça gaz miktarı giderek düşerken, 5°C/min ısıtma hızında gaz miktarı düzensiz olarak artış ve azalışlar görülse de genel olarak bir artışa neden olmuştur. İki ısıtma hızını karşılaştıracak olursak; 5°C/min ısıtma hızında yüksek sıcaklıklarda gaz miktarı daha fazla iken, 10°C/min ısıtma hızında düşük sıcaklıklarda gaz miktarı daha fazladır.

Sabit yatakta piroliz deneylerinde; kamyon lastiğinde uygulanan farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında elde edilen ürünlerin miktarları arasında gözlenen farklar özellikle 350, 400 ve 450°C sıcaklıkları arasında daha belirgindir. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'a baktığımızda da her üründe 500 ve 550°C sıcaklıklarda ürünlerin miktarları arasında çok daha küçük değişimler söz konusudur. Bu sonuçlar elde edilecek olan piroliz yağ miktarına göre değerlendirildiğinde, kamyon lastiğinin sabit yatakta pirolizi için uygun sıcaklıkların; 10°C/min ısıtma hızında 550°C, 5°C/min ısıtma hızında ise 500°C'nin olduğunu söylemek mümkündür.

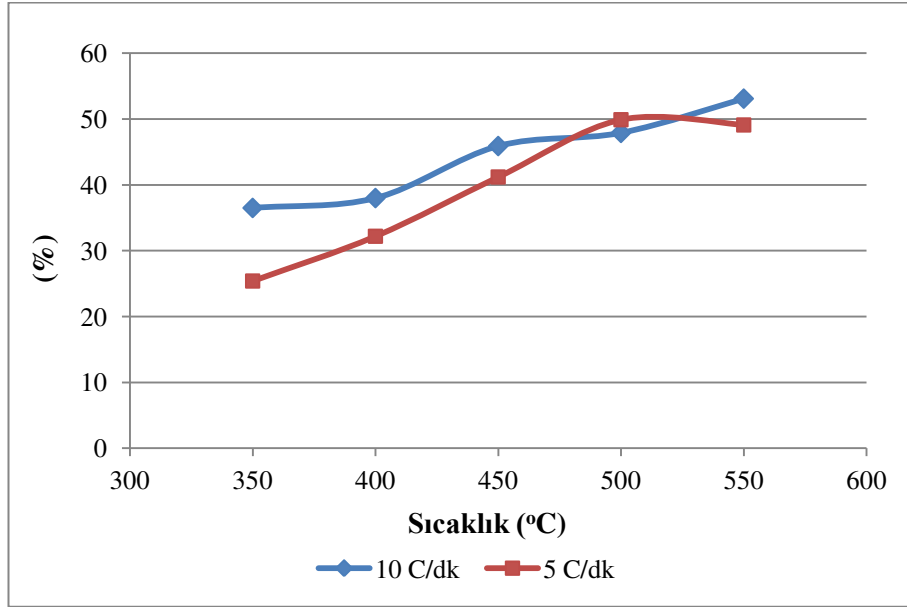
Otomobil Lastiği

Otomobil lastiğinden elde edilen ürünlerin her birinin ısıtma hızları arasındaki karşılaştırılmaları grafiksel olarak Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de gösterilmektedir.



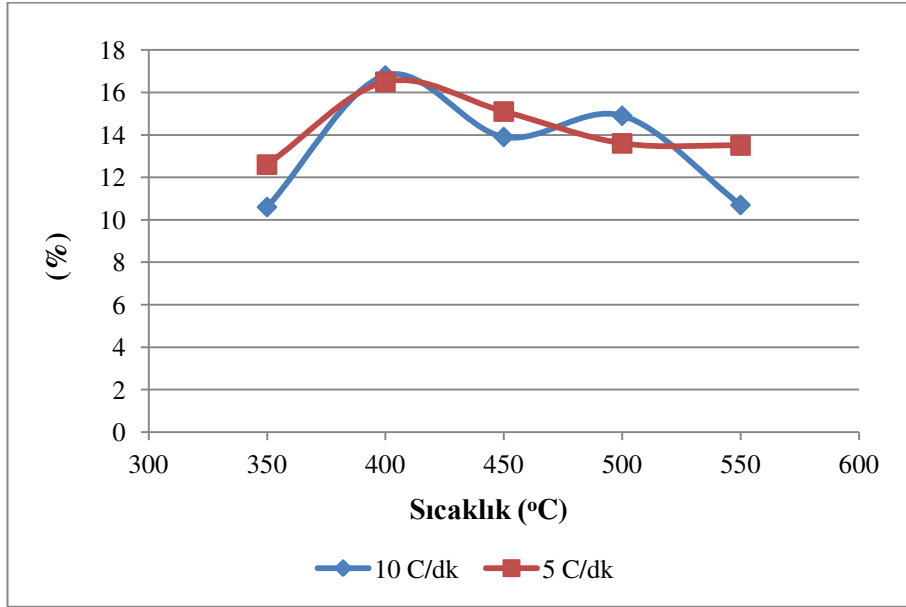
Şekil 4.10. Farklı ısıtma hızlarında otomobil lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının değışimi

Şekil 4.10’da iki ısıtma hızının birbiriyle karşılaştırılması durumunda ısıtma hızının 10°C/min’e çıkarılmasıyla karbon siyahı miktarının azaldığı görülmektedir. Miktarlar arasında gözlenen farklar özellikle 350, 400 ve 450°C sıcaklıkları arasında daha belirgindir. Her iki ısıtma hızında 500 ve 550°C sıcaklıklarda karbon siyahı miktarındaki değışim azalmış ve birbirine oldukça yakın değerlerde çıkmıştır. her iki ısıtma hızında da otomobil lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının minimum olduğu nokta 550°C’dir. Otomobil lastiği için de kamyon lastiğinde olduğu gibi piroliz işleminde belli bir sıcaklıktan sonra karbon siyahı miktarının sabitlendiğini söylemek mümkündür.



Şekil 4.11. Farklı ısıtma hızlarında otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağ miktarının değişimi

Şekil 4.11’de görüldüğü üzere kamyon lastiğinde olduğu gibi otomobil lastiğinde de elde edilen piroliz yağ miktarı ısıtma hızının $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ’e çıkarılmasıyla artmıştır. Özellikle $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ısıtma hızında sıcaklığın artmasıyla piroliz yağ miktarı 500°C ’ye kadar artarken 550°C ’de birden azalmaktadır. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağ miktarının maksimum olduğu noktalar; $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ısıtma hızında 500°C iken, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ısıtma hızında 550°C ’dir.



Şekil 4.12. Farklı ısıtma hızlarında otomobil lastiğinden elde edilen gaz miktarının değişimi

Isıtma hızlarının değişmesi gaz miktarında değişken sonuçlar ortaya çıkarmıştır. İlk ve son sıcaklık arasındaki gaz miktarları dikkate alındığında sıcaklığın artmasıyla birlikte 5°C/min ısıtma hızında gaz miktarı artmıştır. 10°C/min ısıtma hızında ise değişen her sıcaklıkta artış veya azalış göstermiştir. Bu değişkenlik karbon siyahı ve piroliz yağının oluşum miktarlarındaki değişimden kaynaklanmaktadır.

Otomobil lastiğinde farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında uygulanan sabit yataklı reaktörde uygulanan piroliz deneylerinde elde edilen ürünlerin miktarları arasında gözlenen farklar kamyon lastiğinde olduğu gibi özellikle 350, 400 ve 450°C sıcaklıkları arasında daha belirgindir. Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'ye baktığımızda da karbon siyahı ve piroliz yağı için 500 ve 550°C sıcaklıklarda ürünlerin miktarları arasında çok daha küçük değişimler söz konusudur. Bu sonuçlardan otomobil lastiğinin sabit yatakta pirolizi için uygun sıcaklıkların; 10°C/min ısıtma hızında 550°C, 5°C/min ısıtma hızında ise 500°C'nin olduğunu söylemek mümkündür.

Karbon siyahının ticari değeri, piroliz yağının da enerji değeri açısından piroliz sonucunda elde edilen bu iki üründen daha fazla elde etmek ömrünü tamamlamış

lastiklerinin geri dönüşümünün temel amacıdır. Özellikle piroliz yağının işlenmesinden sonra benzin veya dizel gibi yakıtlara yakın bir yakıt elde edilebilmesi, ticari açıdan piroliz yağının karbon siyahından daha önemli olmasını sağlamaktadır. Bu yüzden piroliz yağı karbon siyahına göre daha da önemlidir.

Yapılan piroliz işlemlerinde piroliz yağından daha fazla elde etme amaçlandığı takdirde; her iki lastik tipi içinde; 10°C/min ısıtma hızında 550°C, 5°C/min ısıtma hızında 500°C sabit yatakta piroliz için daha uygun sıcaklıklardır. Bu iki koşuldan da 10°C/min ısıtma hızında yapılan piroliz işleminde deney süresinin 5°C/min ısıtma hızına göre daha kısa olması proses için büyük bir avantaj olacaktır. Dolayısıyla kamyon ve otomobil lastikleri için; deney süresinin kısılması açısından 10°C/min ısıtma hızı, ürünlerden de piroliz yağının daha fazla elde edildiği 550°C sıcaklığı sabit yatakta piroliz deneyi için uygun koşul olarak belirlenebilir. Çizelge 4.5'te belirlenen uygun koşulda kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen ürünlerin yüzdeleri bulunmaktadır.

Çizelge 4.5. Uygun koşulda sabit yatak piroliz deneylerinde elde edilen ürün miktarları

Lastik Tipi	Karbon Siyahı	Piroliz Yağı	Gaz
Kamyon	33,5	58,3	8,2
Otomobil	36,2	53,1	10,7

Williams ve arkadaşları, sabit yataklı reaktörde ve inert olarak nitrojen kullanarak, 300 ile 720°C arası sıcaklıklarda ve 5 ile 80°C/min ısıtma hızı aralıklarında yaptıkları piroliz deneylerinde maksimum dönüşümü 600°C'de elde etmişlerdir. Elde ettikleri ürünler; % 35 karbon siyahı, %55 piroliz yağı ve % 10 gazdır. Isıtma hızı arttıkça karbon siyahı miktarı azalmış, piroliz yağ miktarı ise artmıştır [70,71]. Bizim yaptığımız deneysel çalışmaların sonuçları da Williams ve arkadaşlarının elde ettikleri sonuçlara oldukça yakındır. Rodriguez ve arkadaşları tarafından azot gazı varlığında yapılan piroliz işleminde de 500°C'den sonra piroliz ürünlerinin miktarlarına sıcaklığın bir etkisinin olmadığı görülmüştür [72].

4.3. Piroliz Yağının Karakterizasyonu

4.3.1. Piroliz yağının karakteristik özellikleri

Ömrünü tamamlamış kamyon ve otomobil lastiklerine sabit yatakta ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ve 550°C 'de uygulanan piroliz deneylerinden sonra elde edilen piroliz yağları için Çizelge 4.6'da bazı karakteristik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının karakteristik özellikleri

Özellik	Değer	
	Kamyon Piroliz Yağı	Otomobil Piroliz Yağı
Yoğunluk (g/cm^3)	0,909	0,920
pH	9,38	7,80
Kinematik Viskozite (mm^2/s) @ 50°C	5,74	9,7
Kinematik Viskozite (mm^2/s) @ 40°C	4,606	4,606
Parlama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	48	54
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	43,97	43,61
Alt Isıl Değer (MJ/kg)	41,66	41,4
Kükürt İçeriği (% ağırlıkça)	0,53	0,75

Kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen piroliz yağları için Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere yoğunluk, parlama noktası, ısıl değer ve kükürt içerikleri birbirine çok yakındır. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağı otomobil lastiğinden elde edilene oranla biraz daha asidik özelliktedir. Burada özellikle her iki lastik tipi için de oldukça yüksek çıkan ısıl değerler önem taşımaktadır. Murugan ve arkadaşlarının elde ettiği ısıl değer sonucu da $43,8 \text{ MJ}/\text{kg}$ olmuştur [73].

4.3.2. ASTM Distilasyon deney sonuçları

Distilasyon deneyi; kamyon ve otomobil lastik çeşitleri için Fisher Assay deneyinden elde edilen ve sabit yatak piroliz deneyinde uygun koşuldaki 10°C/min ısıtma hızında ve 550°C sıcaklıkta elde edilen piroliz yağları için ayrı uygulanmıştır.

Fisher Assay Deneyinden Elde Edilen Piroliz Yağı Çeşitleri

Öncelikle Fisher Assay deneyinden elde edilen yağlara distilasyon deneyi uygulanmıştır. Çizelge 4.7’de kamyon ve otomobil lastiğinden Fisher Assay deneyi sonucu elde edilen piroliz yağlarının distilasyon deneyinde toplanan distilat hacimleri ilk ve son kaynama noktaları bulunmaktadır.

Çizelge 4.7. Fisher assay deneyinden elde edilen piroliz yağının distilasyon sonuçları

ÖTL Tipi	İlk Kaynama Noktası (°C)	Son Kaynama Noktası (°C)	Toplam Distilat (ml)	Artık (ml)
Kamyon	113	358	58	39
Otomobil	124	368	47	50

Fisher assay deneyinden elde edilen piroliz yağının ilk ve son kaynama noktaları her iki lastik tipinde birbirlerine yakın değerlerde çıkmıştır. Fisher assay deneyleri sonucu kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağında distilasyon verimi %58, artık oranı da %39’dur. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağında ise distilasyon verimi %47 ve artık %50’dir.

Distilasyon deneyleri sonucunda içerdikleri yağ çeşitleri ve bunların oranları ise Çizelge 4.8 ve 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kamyon lastiğinin Fisher assay deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları

Yağ Çeşidi	Miktar (%)
Gazolin	5
Kerosin	15
Gazyağı	30
Hafif Vakum Gazyağı	8
Ağır Vakum Gazyağı ve Kalıntı	40

Çizelge 4.9. Otomobil lastiğinin Fisher Assay deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları

Yağ Çeşidi	Miktar (%)
Gazolin	5
Kerosin	5
Gazyağı	10
Hafif Vakum Gazyağı	17
Ağır Vakum Gazyağı ve Kalıntı	50

Kaynama noktası 350°C'ye kadar olan hafif ve orta petrol sıvıları (nafta, kerosin ve gazyağı) kamyon lastiğinde %58'dir ve bu ürünlerin içerisinde %30 gibi büyük oranda gazyağı bulunmaktadır. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağında ise hafif ve orta petrol sıvıları %40'tır ve içerisinde en çok hafif vakum gazyağı (%17) içermektedir. Bu sonuçlar; kamyon lastiğinin hem distilat veriminin daha iyi olmasından hem de içerdiği daha fazla gazyağı miktarından dolayı ekonomik değerinin otomobil lastiğinden elde edilen yağa oranla daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Sabit Yatak ile Piroliz Deneyinden Elde Edilen Piroliz Yağı Çeşitleri

Her iki lastik tipi için de sabit yatakta piroliz deneylerinin sonuçlarına göre belirlenen uygun koşulda (10°C/min ısıtma hızı ve 550°C) elde edilen piroliz yağlarına distilasyon işlemi uygulanmıştır. Çizelge 4.10'da kamyon ve otomobil lastik tipleri için elde edilen sonuçlar bulunmaktadır.

Çizelge 4.10. Sabit yatak ile piroliz deneyinden elde edilen piroliz yağının distilasyon sonuçları

ÖTL Tipi	İlk Kaynama Noktası (°C)	Son Kaynama Noktası (°C)	Toplam Distilat (ml)	Artık (ml)
Kamyon	145	376	55	42
Otomobil	134	374	43	56

Sabit yatakta piroliz deneyleri sonucu kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağında distilasyon verimi %55, artık oranı da %42'dir. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağında ise distilasyon verimi %43 ve artık %56'dır.

Distilasyon deneyleri sonucunda içerdikleri yağ çeşitleri ve bunların oranları ise Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Kamyon lastiğinin sabit yatak deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları

Yağ Çeşidi	Miktar (%)
Gazolin	5
Kerosin	5
Gazyağı	30
Hafif Vakum Gazyağı	15
Ağır Vakum Gazyağı ve Kalıntı	42

Çizelge 4.12. Otomobil lastiğinin sabit yatak deneyinden elde edilen yağ çeşitlerinin miktarları

Yağ Çeşidi	Miktar (%)
Gazolin	5
Kerosin	5
Gazyağı	20
Hafif Vakum Gazyağı	13
Ağır Vakum Gazyağı ve Kalıntı	56

Kaynama noktası 350°C'ye kadar olan hafif ve orta petrol sıvıları (nafta, kerosin ve gazyağı) kamyon lastiğinde %55'tir ve büyük oranda (%30) gazyağı içermektedir. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağında ise hafif ve orta petrol sıvıları %43'tür ve kamyon lastiğinde olduğu gibi daha çok (%20) gazyağı içermektedir. Ancak otomobil lastiğinde bir dezavantaj ağır petrol sıvıları çok daha fazla içermesidir. Bu sonuçlar; Fisher Assay deneyinden sonra elde edilen piroliz yağında olduğu gibi, kamyon lastiğinden elde edilen yağın otomobil lastiğinden elde edilen yağa oranla distilat verimi ve içerdiği fazla gazyağından dolayı ekonomik değerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

4.3.3. Elementel analiz sonuçları

Isıtma hızı 10°C/min ve 550°C'de yapılan sabit yatak piroliz deneyleri sonucu kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağı örneklerinin elementel analizi İstanbul Üniversitesi İleri Analiz Labratuarı'nda yaptırılmıştır. Çizelge 4.13'te piroliz yağının içerdiği C,H,N,S elementlerinin % bileşimleri ve yapılarındaki oksijen miktarları farktan hesaplanarak verilmiştir. Oksijen miktarları farktan hesaplanarak bulunmuştur.

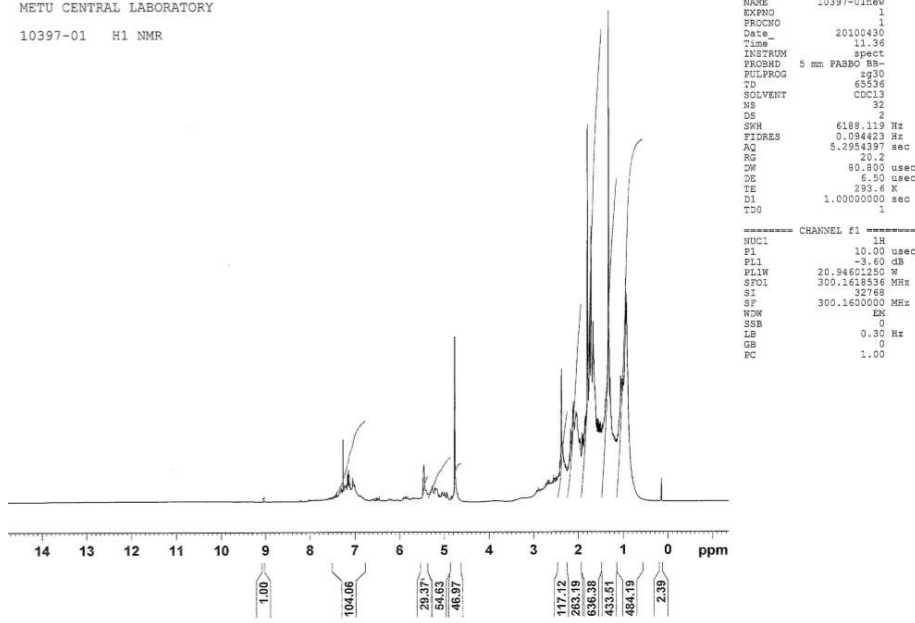
Çizelge 4.13. Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının elementel analiz sonuçları

Elementler	Ağırlıkça (%)	
	Kamyon Piroliz Yağı	Otomobil Piroliz Yağı
Karbon	85,54	85,48
Hidrojen	12,32	12,98
Azot	0,68	0,80
Kükürt	-	-
Oksijen (Farktan)	1,46	0,74
H/C Molar oranı	0,14	0,15

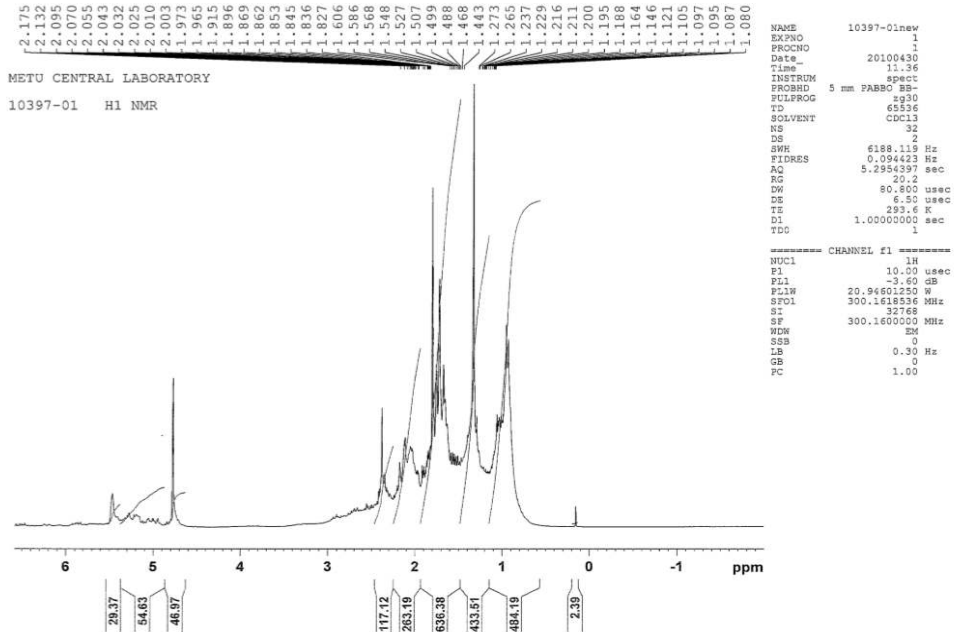
Her iki lastik tipinden elde edilen piroliz yağı karbonca zengindir. Murugan ve arkadaşlarının 450 ile 650 C'e arasında yaptığı piroliz deneyi sonucunda elde ettiği elementel analiz sonuçlarına yakın sonuçlar elde edilmiştir. Murugan ve arkadaşlarının yaptığı elementel analizde, piroliz yağı %83,5 karbon, %13,1 hidrojen, %0,2 nitrojen, %0,7 kükürt ve %2,46 oksijen içermektedir [73].

4.3.4. NMR analiz sonuçları

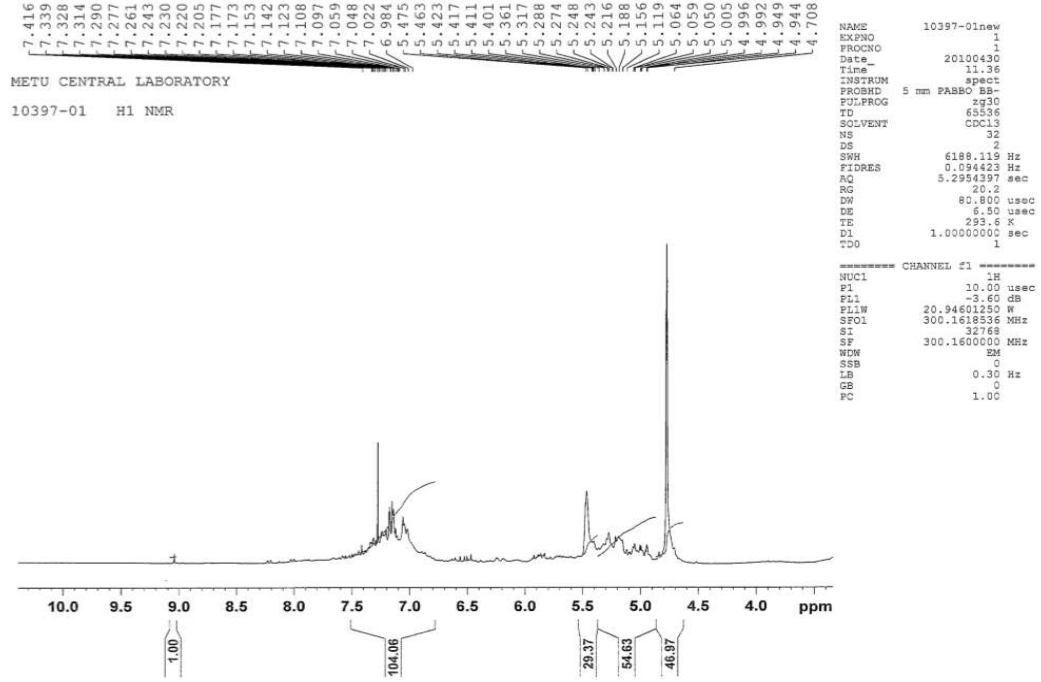
^1H NMR analiz sonuçları



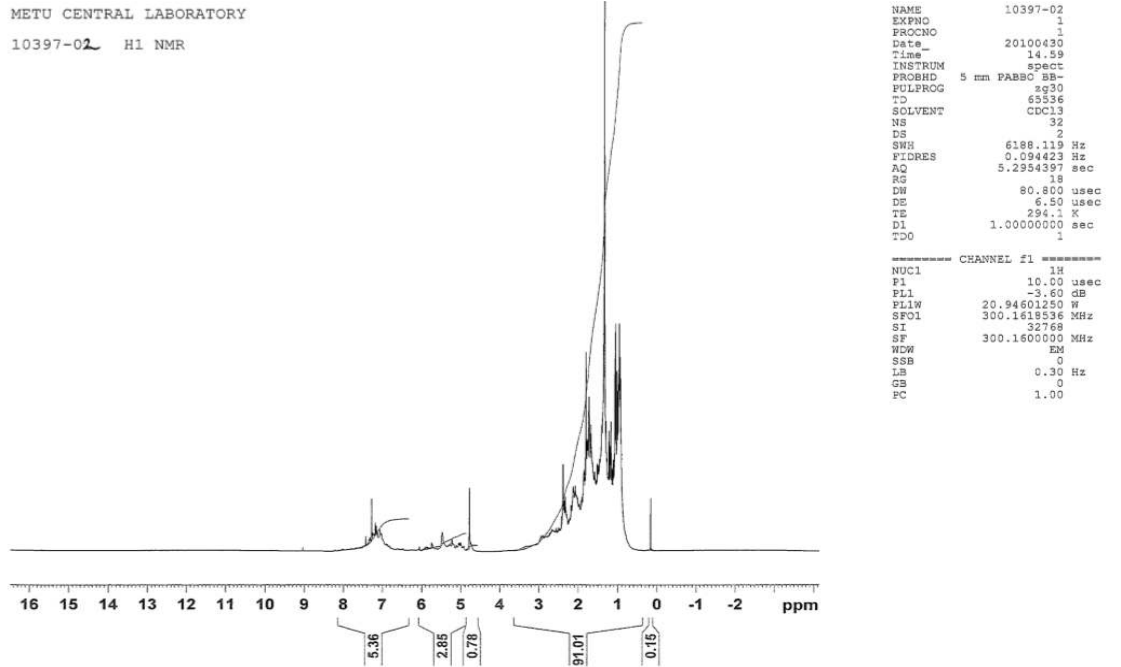
Resim 4.1. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının ^1H NMR spektroskopisi



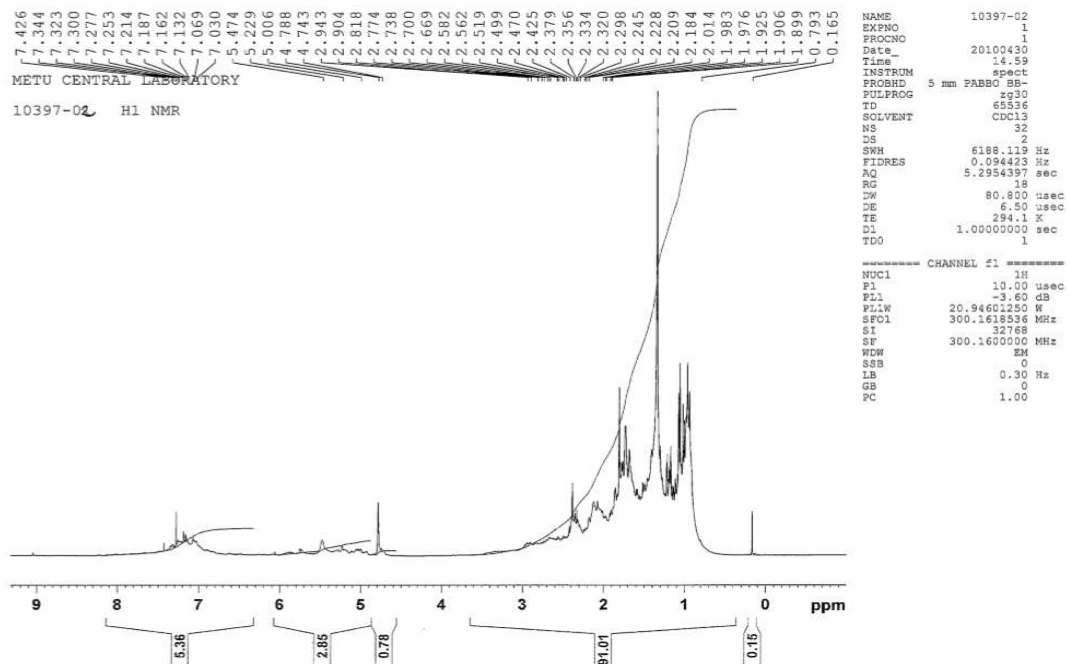
Resim 4.2. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 0 - 6 ppm arası ^1H NMR spektroskopisi



Resim 4.3. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 4 - 10 ppm arası ^1H NMR spektroskopisi



Resim 4.4. Sabit yatak piroliz deneyi ile otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının ^1H NMR spektroskopisi



Resim 4.5. Sabit yatak piroliz deneyi ile otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının 0 - 9 ppm arası ^1H NMR spektroskopisi

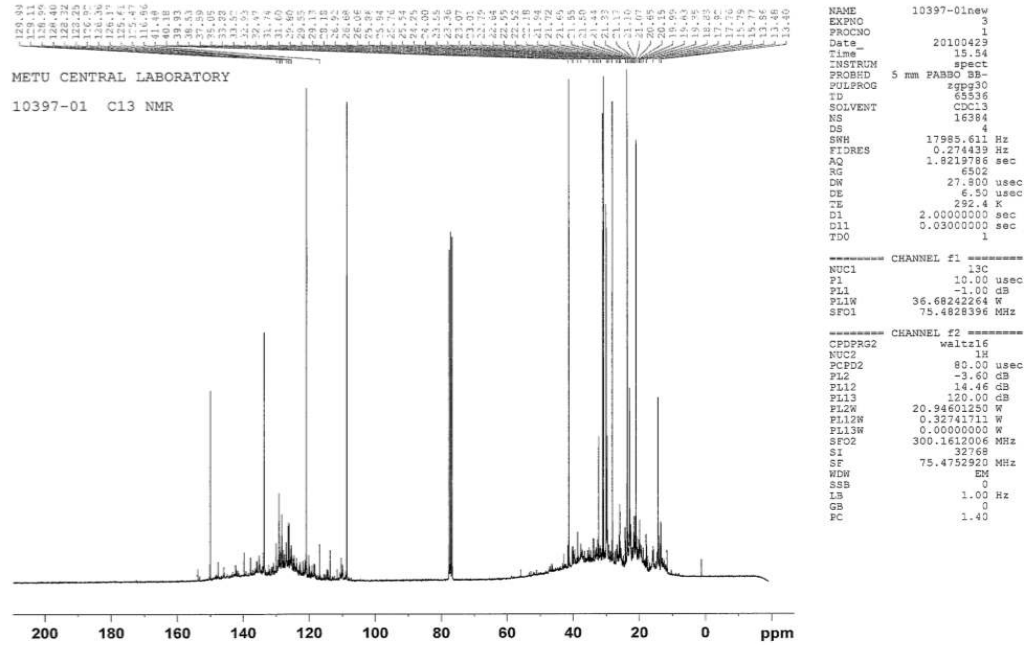
Çizelge 4.14. ^1H NMR Spektrumunda bileşenlerin yer aldığı bölgeler [73].

Kimyasal Kayma (ppm)	Hidrojen Tipi
6,6 – 8,0	Aromatikler
4,5 – 6,0	Olefinler
2,0 – 3,0	α -metil
1,5 – 2,0	Metin (parafinler)
1,0 – 1,5	Metilen (parafinler)
0,6 – 1,0	Metil (parafinler)

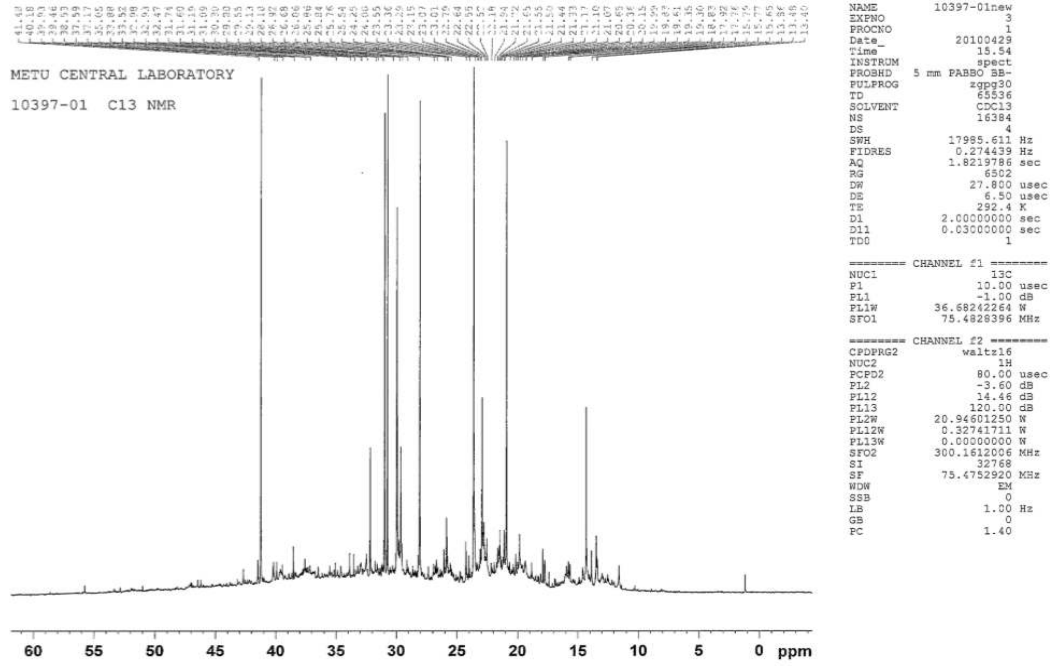
Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağlarının ^1H NMR spektroskopilerinde kimyasal kaymalar aynı ppm aralıklarında görülmüştür. Bu da her iki tipteki piroliz yağının içeriklerinde aynı hidrojen tiplerini barındırdığını göstermektedir. Çizelge 4.14'te de her iki lastik tipinden de elde edilen piroliz

yağlarının ^1H NMR spektroskopilerinde çıkan kimyasal kayma aralıkları ve bu kayma aralıklarındaki hidrojen tipleri verilmiştir. Her iki lastik tipinden de elde edilen piroliz yağlarında özellikle 0,6-2 ppm kimyasal kayma aralığındaki metin, metilen ve metil bileşikleri (parafinler) fazladır. Ayrıca piroliz yağlarında parafinik yapıdaki bileşiklerin aromatik ve olefinik bileşiklere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Daha fazla olan parafinik bileşiklerden dolayı her iki lastik tipinden de elde edilen piroliz yağları alifatik yapıdadır.

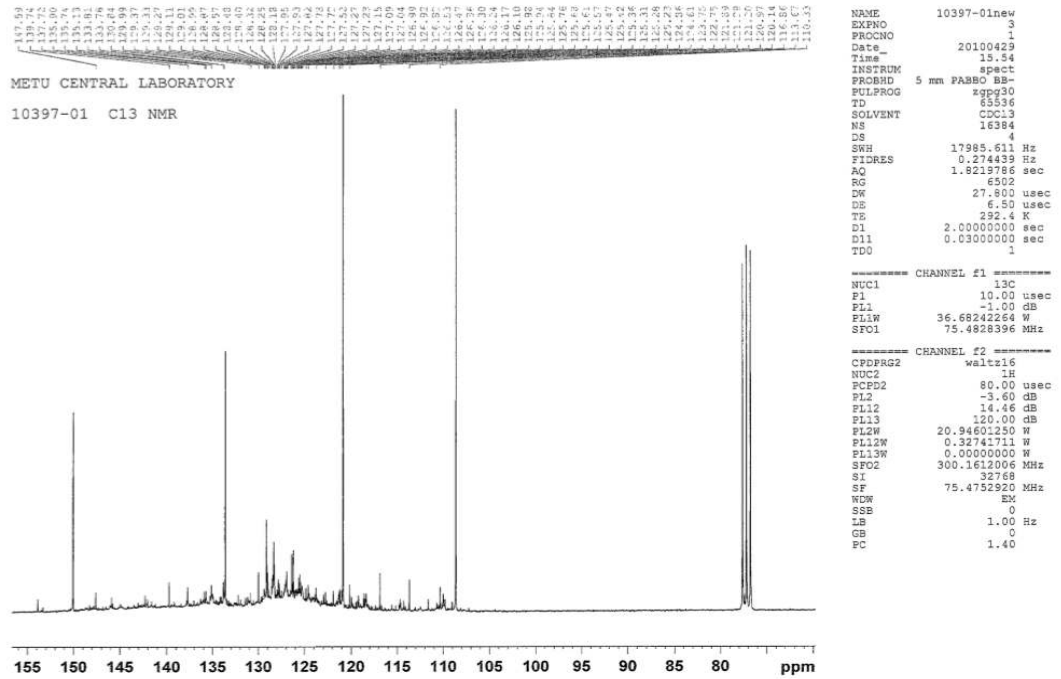
^{13}C NMR analiz sonuçları



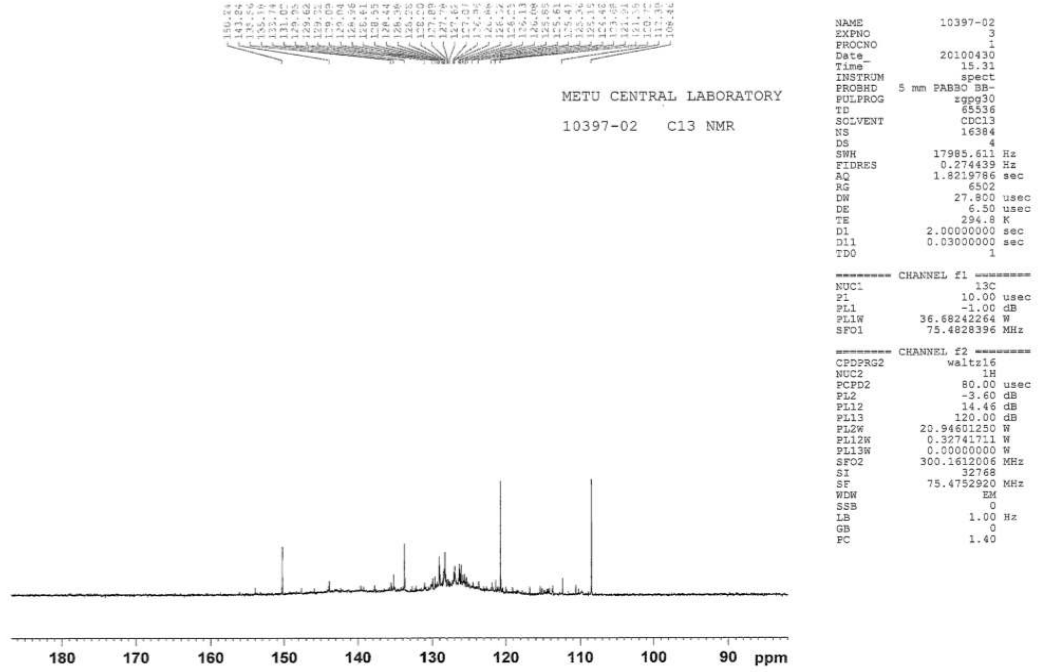
Resim 4.6. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının ^{13}C NMR spektroskopisi



Resim 4.7. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 0 - 60 ppm ^{13}C NMR spektroskopisi



Resim 4.8. Sabit yatak piroliz deneyi ile kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının 60 - 155 ppm ^{13}C NMR spektroskopisi

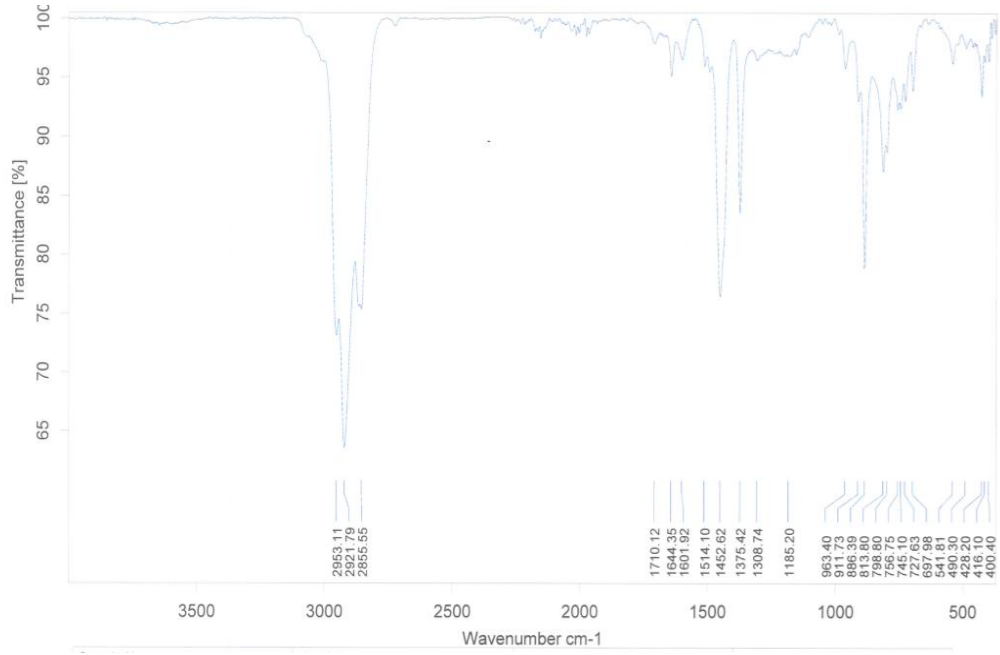


Resim 4.11. Sabit yatak piroliz deneyi ile otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının 90 - 180 ppm arası ^{13}C NMR spektroskopisi

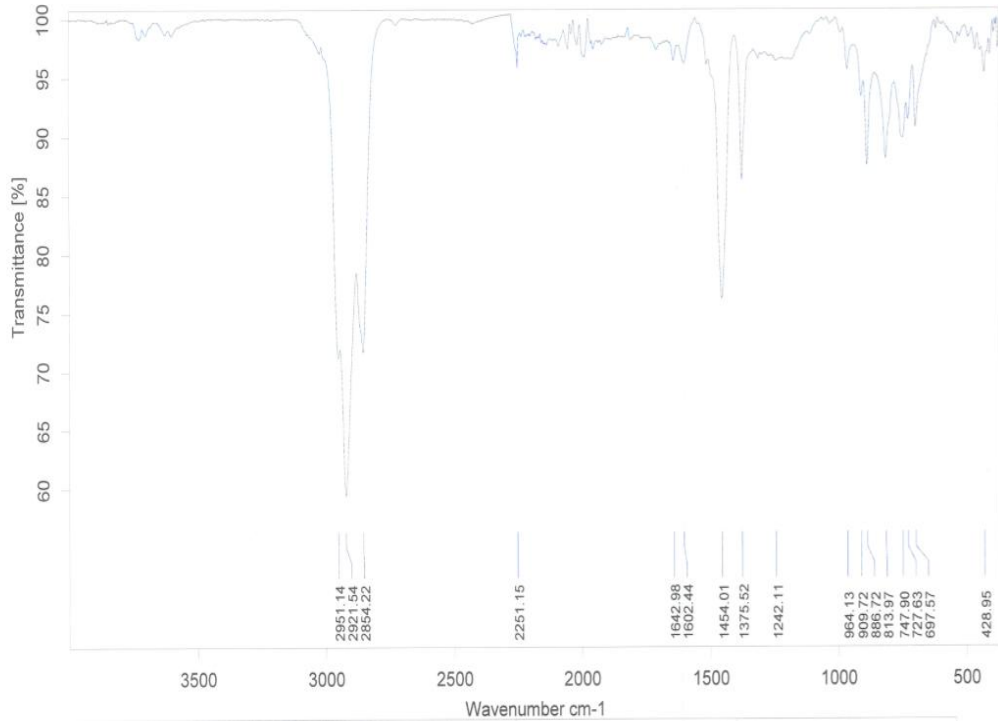
Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağlarının ^{13}C NMR spektroskopilerinde kimyasal kaymalar ^1H NMR spektroskopisinde olduğu gibi aynı ppm aralıklarında görülmüştür. Her iki piroliz yağında da 0-20 ppm arası olan alkanlar, 30-60 ppm arası olan alkinler ve 110-160 ppm arası olan alkenlerin varlığı söz konusudur. Çıkan piklerin büyüklüğüne bakılacak olursa; her iki piroliz yağının da yapısında alkan bileşiklerinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Daha fazla olan alkan bileşiklerden dolayı her iki lastik tipinden de elde edilen piroliz yağları alifatik yapıdadır.

4.3.5. FT-IR analiz sonuçları

Seçilen uygun koşullarda yapılan sabit yatak piroliz deneyleri sonucu elde edilen kamyon ve otomobil lastiğinin piroliz yağı örneklerinin FT-IR spektrumları ODTÜ Merkez Labrotuvarı'nda ölçülmüştür. Resim 4.12 ve 4.13'te bu ürünlerin FT-IR spektrumları gösterilmektedir.



Resim 4.12. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının FT-IR spektrumu



Resim 4.13. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının FT-IR spektrumu

Uygun koşulda kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağlarının FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları ve bileşik sınıfları Çizelge 4.15’te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının FT-IR fonksiyonel grupları ve bileşik sınıfları

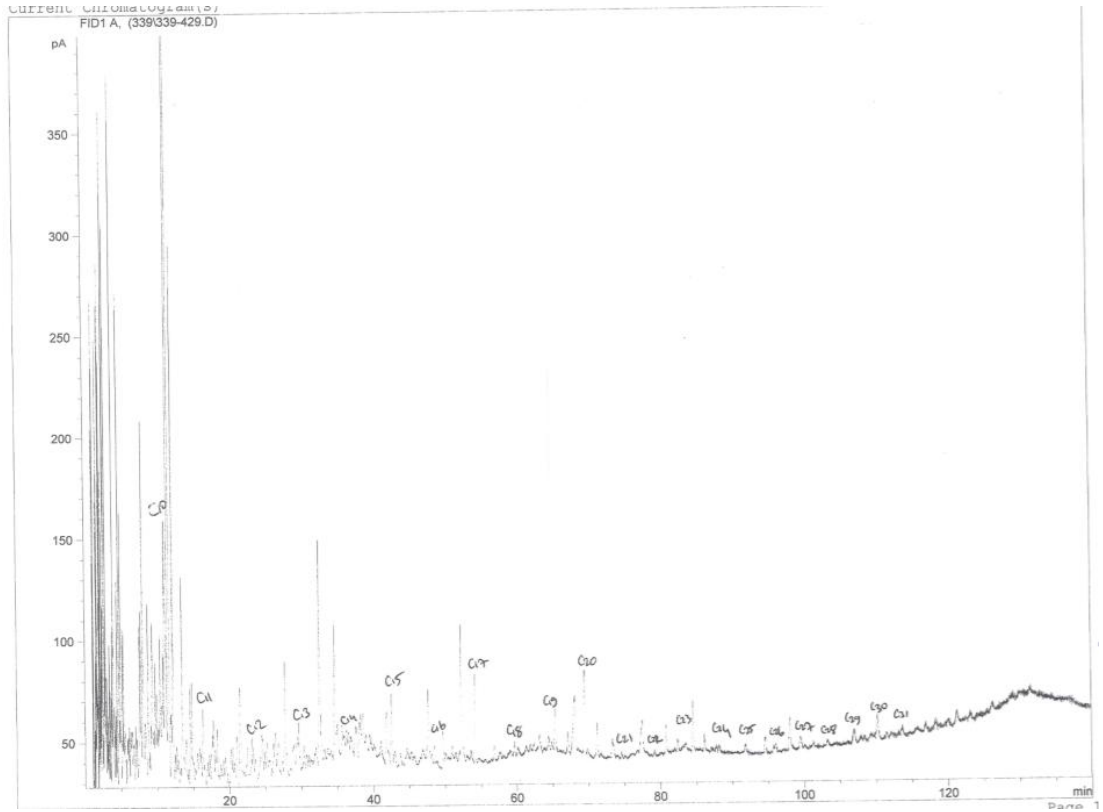
Frekans Aralığı	Fonksiyonel Gruplar	Bileşik Sınıfları
3700-3000	OH ⁺	Hidroksil
3000 – 2800	C-H	Alkanlar
1680 – 1575	C=C	Alkanlar
1575 – 1425	- NO ₂	Azotlu Bileşik
1425 – 1325	C-H	Alkanlar
1300 – 1175	C-O O-H	İlk, orta ve yüksek alkoller, fenol, esterler ve eterler.
950 – 875	C≡C	Alkinler
900 – 650		Aromatik bileşikler

Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının FT-IR spektrumlarına bakıldığında 3000-2800 cm⁻¹ arasındaki bandlar alkan yapısındaki gerilme titreşim bantlarıdır. Bu da her iki tür piroliz yağı içinde alkan yapısının fazla olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla NMR spektroskopisinde de olduğu gibi piroliz yağlarının alifatik yapıda olduğunu gösterir.

Her iki piroliz yağında 1575-1425 cm⁻¹ arasındaki bandlar azotlu bileşiğin (NO₂), 950-875 cm⁻¹ arasındaki bandlar da alkinlerin varlığını göstermektedir. Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağlarının FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında; kamyon lastiğindeki 1775-1680 cm⁻¹ frekans aralığında C=O gerilme titreşimlerine ait keton, aldehit ve karboksilik asit bileşiklerin varlığı, otomobil lastiğinde bulunmamakta iken; 3700-3000 cm⁻¹ arasındaki hidroksil (OH⁺) kamyon lastiğinde bulunmamaktadır. Elde edilen FT-IR spektrumları, Gonzalezz ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucu elde ettiği piroliz yağının FT-IR spektrumuna yakın çıkmıştır [69].

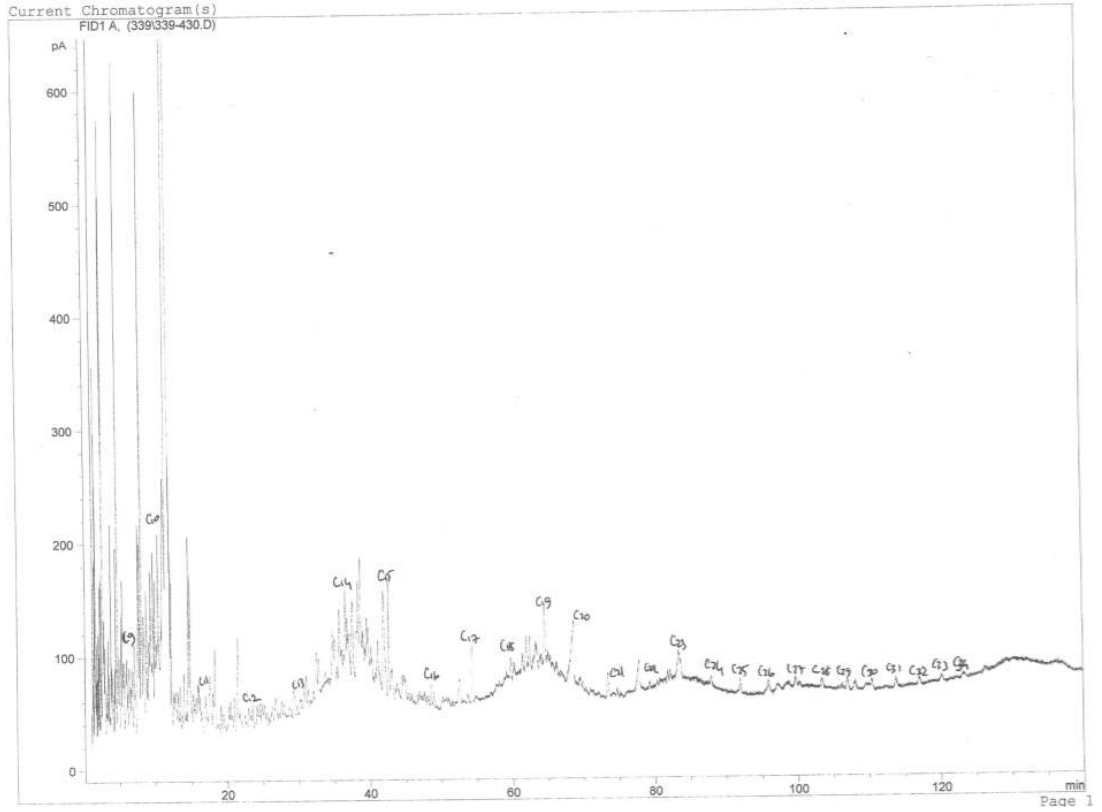
4.3.6. GC analiz sonuçları

Seçilen uygun koşullarda yapılan sabit yatak piroliz deneyleri sonucu elde edilen kamyon ve otomobil lastiğinin piroliz yağı örneklerinin gaz kromatografisi ODTÜ Petrol Araştırma Labrotuvarı'nda ölçülmüştür. Resim 4.14 ve 4.15'te bu ürünlerin gaz kromatografileri gösterilmektedir.



Resim 4.14. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının gaz kromatografisi

Sabit yatakta piroliz deneyinde uygun koşullarda kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağı C₉-C₃₁ arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır. C₉ ve C₁₀ hidrokarbonları miktar olarak daha fazla iken, C₂₀'den sonraki hidrokarbonlar ise çok küçük miktarlardadır.



Resim 4.15. Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının gaz kromatografisi

Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağı C_9 - C_{34} arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağında olduğu gibi C_9 ve C_{10} hidrokarbonları miktar olarak daha fazla iken C_{20} 'den sonraki hidrokarbonlar ise çok küçük miktarlardadır.

Otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağının kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağına göre farkı; C_{14} - C_{15} ve C_{18} - C_{20} arası hidrokarbonların miktarı kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağına göre daha fazladır.

4.4. Karbon Siyahının Karakterizasyonu

4.4.1. Karbon siyahının karakteristik özellikleri

Sabit yatakta piroliz deneyinde uygun koşullarda kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen karbon siyahının ve deneyde kullanılan kamyon ve otomobil lastiklerinin

ilk hallerinin bazı karakteristik özelliklerinin analizleri ve alt-üst ısı değer analizleri Maden Tetkik ve Araştırma (MTA) Labratuarı'nda yapılmıştır. Çizelge 4.16'da deneyden önceki kamyon ve otomobil lastiklerinin ilk hallerinin karakteristik özellikleri, Çizelge 4.17'de sabit yatakta piroliz deneyinde uygun şartlarda kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen karbon siyahlarının karakteristik özellikleri bulunmaktadır.

Çizelge 4.16. Kamyon ve otomobil lastiklerinin orjinal hallerinin karakteristik özellikleri

Analizler	Kamyon Lastiği		Otomobil Lastiği	
	Orjinal Numune	Kuru Numune	Orjinal Numune	Kuru Numune
Toplam Nem	0,66	-	0,37	-
Kül (%)	5,22	5,26	23,93	24,02
Uçucu Madde (%)	72,18	72,66	59,44	59,66
Toplam Kükürt (%)	1,48	1,49	0,92	0,92
Alt Isıl Değer (MJ/kg)	35,36	35,62	29,20	29,32
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	37,28	37,53	30,67	30,78

Çizelge 4.17. Sabit yatak piroliz deneyinde kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen karbon siyahının karakteristik özellikleri

Analizler	Karbon Siyahı (Kamyon)		Karbon Siyahı (Otomobil)	
	Orjinal Numune	Kuru Numune	Orjinal Numune	Kuru Numune
Toplam Nem	1,25	-	0,72	-
Kül (%)	16,07	16,28	6,88	6,93
Uçucu Madde (%)	4,44	4,50	2,58	2,60
Toplam Kükürt (%)	2,69	2,72	2,26	2,28
Alt Isıl Değer (MJ/kg)	27,81	28,19	31,39	31,64
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	27,84	28,19	31,43	31,66

Sabit yatakta piroliz deneyinin uygulanmasından sonra elde edilen karbon siyahlarında toplam kükürt miktarının her iki lastik tipinde de kamyon ve otomobil lastiklerinin ilk hallerine oranla arttığı görülmüştür. Bunun yanısıra bu karakteristik özellikler arasında en önemli parametre ısı değerleridir. Yüksek çıkan alt ve üst ısı değerler elde edilen karbon siyahları için önemli bir avantajdır. Literatürdeki çalışmalarda da karbon siyahının ısı değeri 28-30 MJ/kg arasındadır [69,75].

4.4.2. Elementel analiz

Isıtma hızı 10°C/min ve 550°C’de yapılan sabit yatak piroliz deneyleri sonucu elde edilen kamyon ve otomobil lastiğinin karbon siyahı örneklerinin elementel analizi ODTÜ Merkez Labrotuarı’nda ölçülmüştür. Çizelge 4.18’de kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen karbon siyahının içerdiği C,H,N,S elementlerinin % bileşimleri ve yapıdaki oksijen miktarları verilmiştir. Oksijen miktarları farktan hesaplanarak bulunmuştur.

Çizelge 4.18. Kamyon ve otomobil lastiğinden elde edilen karbon siyahının elementel analiz değerleri

Elementler	Ağırlıkça (%)			
	Deneyden Önce		Deneyden Sonra	
	Kamyon Lastiği	Otomobil Lastiği	Karbon Siyahı (Kamyon)	Karbon Siyahı (Otomobil)
Karbon	79,92	64,63	78,83	85,88
Hidrojen	7,59	7,49	0,66	0,54
Azot	-	-	-	-
Kükürt	0,94	0,67	2,33	1,87
Oksijen (Farktan)	11,55	27,21	18,18	11,71
H/C Molar oranı	0,095	0,116	0,008	0,006

Çizelge 4.18’den de anlaşılacağı üzere sabit yatak piroliz deneyinden karbon yüzdesi oldukça yüksek karbon siyahı elde edilmiştir. Sabit yatakta piroliz deneyinden sonra kükürt miktarı artmış, hidrojen oranı da azalmıştır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma, ömrünü tamamlamış lastiklerin sabit yatak reaktöründe pirolizi ile katı olarak karbon siyahı, sıvı olarak piroliz yağı ve gaz ürünler elde edilmesi amacıyla dayanmaktadır. Otomobil ve kamyon lastiği olmak üzere iki farklı lastik tipi kullanılan çalışmada piroliz işlemi iki farklı deney sistemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Sabit yatak piroliz reaktöründe elde edeceğimiz verileri karşılaştırmak için, öncelikle bitümlü şist ve kömür için kullanılan standard Fisher Assay (TSE 729) deneyi [60] kamyon ve otomobil lastiklerine uygulanmıştır. Bu deneyler sonucunda, elde edilen karbon siyahı, piroliz yağı ve gaz miktarları, kamyon lastiğinde % 34,5, % 61,8, % 3,8; otomobil lastiğinde % 38,3, % 55,1 ve % 6,6 olarak elde edilmiştir.

Laboratuvar ölçekli sabit yatak piroliz reaktöründe gerçekleştirilen deneylerde 5 ve 10°C/min olarak iki farklı ısıtma hızı ve 350, 400, 450, 500, 550°C olmak üzere beş farklı sıcaklık denenmiştir. Deneyde değiştirilen bu parametrelerle oluşan ürün miktarları üzerindeki sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda oluşan karbon siyahı ve piroliz yağ miktarına göre belirlenen uygun koşul; ısıtma hızı 10°C/min ve sıcaklık 550°C'dir. Bu uygun koşulda yapılan deneylerde elde edilen karbon siyahı, piroliz yağı ve gaz miktarları, kamyon lastiğinde % 33,5, % 58,3, % 8,2; otomobil lastiğinde % 36,2, % 53,1 ve % 10,7'dir. Sabit yatak reaktöründen elde ettiğimiz sonuçlar, Standard Fisher Assay (TSE 729) deney sonuçlarına yakın değerler elde edilmiştir.

Bu çalışmada kamyon ve otomobil lastiklerinden elde edilen karbon siyahı, piroliz yağı ve gaz ürün miktarları literatürdeki miktarlara yakın değerlerde elde edilmiştir. Örneğin Williams ve arkadaşları, sabit yataklı reaktörde, inert olarak azot gazı kullandıkları deneyler sonucu % 35 karbon siyahı, %55 piroliz yağı ve % 10 gaz elde etmişlerdir. Isıtma hızı arttıkça karbon siyahı miktarı azalmış, piroliz yağ miktarı ise artmıştır [70,71].

Sabit yatak piroliz reaktöründe uygun koşulda her iki lastik tipinden de elde edilen piroliz yağı için elementel analiz, ısıl değer, kükürt miktarı, NMR, FT-IR, GC analizleri; karbon siyahı için elementel analiz ve ısıl değer analizleri yaptırılmıştır.

Karbon siyahının elementel analizi sonucu; kamyon lastiğinden elde edilende % 79, otomobil lastiğinden elde edilende % 86 karbon bulunduğu tespit edilmiştir. Çıkan karbon oranı oldukça yüksektir. Ancak piyasada satılan karbon siyahının % 98-99 karbon oranı olduğundan dolayı elde edilen karbon siyahına iyileştirme yapılarak karbon miktarı arttırılabilir. Karbon siyahının net ısıl değeri ise; kamyon lastiğinden elde edilenin yaklaşık 28 MJ/kg, otomobil lastiğinden elde edilenin 32 MJ/kg'dır. Literatürdeki çalışmalarda da karbon siyahının ısıl değeri 28-30 MJ/kg arasındadır [69,75].

Yapılan deneyler sonucunda karbon siyahına göre daha yüksek verimde elde edilen piroliz yağlarında, kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının (%55) otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağına (%43) oranla distilat verimi daha yüksektir. Kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağı %30, otomobil lastiğinden elde edilen piroliz yağı ise %20 gazyağı içermektedir. Dolayısıyla kamyon lastiğinden elde edilen piroliz yağının ekonomik değeri daha yüksektir.

Her iki lastik tipinden de elde edilen piroliz yağları yaklaşık % 85 oranında karbon içermekte ve ısıl değerleri de 41 MJ/kg'dır. Murugan ve arkadaşlarının da, 450 ile 650°C'e arasında yaptığı piroliz deneyi sonucunda piroliz yağının elementel analizinde %83,5 karbon içerdiği tespit edilmiştir [73]. Piroliz yağını distilasyon ile daha iyi ürünler elde edilebileceği gibi, yüksek ısıl değerinden dolayı yakılarak enerji elde etmede kullanmak da mümkündür.

GC, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopik analizleri sonucunda her iki lastik tipinden de elde edilen piroliz yağlarının özellikle $\text{C}_9\text{-C}_{10}$ karbonlarının fazla olduğu alifatik yapıda yağlar olduğu belirlenmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalara yakın sonuçlar elde edilmiştir [69].

Sonuç olarak; bugün dünyada ve ülkemizde tonlarca birikmiş olan ÖTL'in aslında potansiyel bir hammadde olduğunun farkına varılarak, şu ana kadar kullanılan değerlendirme yöntemlerinin dışında daha fazla ekonomik değer getirecek piroliz yöntemi üzerinde durulması gerekmektedir. Böylece ÖTL'in yığın halinde bulundukları yerlerde insan sağlığını ve çevreyi tehdit eden tehlikelerinden kurtularak ülke ekonomisine katkıda bulunmuş olunur.

Ülkemizde ömrünü tamamlamış lastiklerin piroliz yöntemiyle değerlendirilmesi konusunda önemli adımlar atan bazı tesisler bulunmaktadır. Ancak şu anda yürürlükte olan yönetmeliklerden dolayı elde etmiş oldukları piroliz yağının kullanımı veya satışıyla ilgili sorunlar yaşamaktadırlar. Elde ettikleri ürünleri satamamaktan veya değerlendirememekten kaynaklı ve yönetmeliklerin oldukça katı olup şartları bir türlü yerine getirememelerinden dolayı kurulan tesislerin bazıları üretimi durdurarak tesislerini kapatmak zorunda kalmışlardır. Hem atık durumundaki ÖTL'lerden kurtulmak, hem de ülke ekonomisine katkı sağlamak için şu anda piroliz yöntemiyle çalışan tesisler teşvik edilmeli, yenilerinin kurulması için yatırımcılar desteklenmelidir. Yönetmelik ile ilgili yaşanan problemler de çözüme kavuşturulmalıdır.

KAYNAKLAR

1. White, J.R., De, S.K., 'Rubber Technologist Handbook', **Rapra Technology Ltd.**, United Kingdom, 11-41 (2001).
2. Vahapoğlu, V., 'Kauçuk Türü Malzemeler-II. Sentetik Kauçuk', **KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi**, 9 (1): 44-55 (2006).
3. Emiroğlu, M., "Atık Lastiğin Beton İçerisinde Kullanımı ve Betonun Karakteristiklerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 1-17 (2006).
4. Mincarini, M., Scialdoni, R., 'Problemi di impatto amb. nello smaltimento dei pneumatici usati', **Working Group on Recycling**, Rapporto 92/03, 107-140 (1992).
5. Technical Working Group of the Basel Convention, 'Technical Guidelines On The Identification And Management Of Used Tyres In Bazel', **İsviçre**, 1-14 (1999).
6. Edeskar, T., 'Technical and Environmental Properties of Tyre Shreds Focusing on Ground Engineering Applications', Department of Civil and Mining Engineering, **Lulea University of Technology**, 77 (2004).
7. İnternet: İstanbul Ticaret Odası
<http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-61.pdf> (2013).
8. Limbachiya, M. C., and Roberts, J. J., 'Used/Post-Consumer Tyres', Thomas Telford Publish, **Kingston University**, London, 20-42 (2004).
9. U.S. Rubber Manufacturers Association, 'State Legislation-Scrap Tire Disposal', **Washington DC**, ABD, 5 (2007).
10. İnternet: European Commission
<http://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm>, (1999).
11. European Environment Agency, 'TERM 2002 11b EU — Waste from vehicles (number and treatment of used tyres)', **Indicator Fact Sheet**, 1-4 (2003).
12. World Business Council for Sustainable Development, 'Managing end-Of-Life Tires', **Cenevre**, İsviçre, 52-87 (2008).
13. İnternet: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, 'Atık Lastikler Hayatımızın Her Alanında' www.cygm.gov.tr (2012).
14. Eren, A., 'Dönüştürülen Lastikler', **Buğday**, 34 (2005).

15. İnternet: Lastik Sanayicileri Derneği
<http://www.lasder.org.tr/anasayfa.aspx?MenuID=9> (2012).
16. İnternet: Türkiye İstatistik Kurumu www.tuik.gov.tr (2009)
17. İnternet: ‘Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı Web Sitesi’ www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr (2012).
18. Çevre ve Orman Bakanlığı, **Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü**, ‘Atık Yönetimi Eylem Planı (2008-2012)’, Ankara, 82 (2008).
19. T.C. Devlet Planlama Teşkilatı, ‘Araç lastiği-plastik ürünler çalışma grubu raporu’, Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı, **Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu**, Ankara, Türkiye, 3-34 (2008).
20. Rubber Manufacturers Association, ‘Scrap tire markets in the United States: 2005 edition’, **Washington DC**, ABD, 1-12 (2006).
21. İnternet: Scrap Tire and Rubber Recycling http://www.entire-engineering.de/Scrap_Tire_Recycling.pdf (2012).
22. Ertas, T., Zararlı Atıkların Ozon ile Oksidasyonu, Doktora Tezi, **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 20-32 (1997).
23. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 26357 sayılı Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği, (25 Kasım 2006).
24. İnternet: Ohio Eyaleti Doğal Kaynaklar Bakanlığı, ‘A history of rubber recycling’
<http://www.dnr.state.oh.us/recycling/awareness/facts/tires/rubberrecycling.html>, (2004).
25. EPA, ‘Air Emissions from Scrap Tire Combustion’, **EPA-600/R-97-115**, 30-35 (1997).
26. Li, R., and Draper, A.J., ‘Toxicity of tire leachate to duckweed (Lemna minor)’, **Presented at the Hudson-Delaware Chapter of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual Meeting**, 12-22 (2002).
27. Gönüllü, M.T., "Atık Lastiklerin Yönetimi", **Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri**, İstanbul Sanayi Odası (İSO), İstanbul, (2004).
28. Batır, B., “Türkiye için kullanılmış lastik yönetimi araştırması”, Yüksek Lisans Tezi, **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 16-28 (2002).
29. U.S. Environmental Protection Agency, ‘Scrap Tire Technology and Markets’, **William Andrew Publishing/Noyes**, 92-115 (1992).

30. İnternet: Fish Bite
<http://restuningsandini.com/diveblog/2011/05/23/artificial-reef-with-real-life/> (2013).
31. İnternet: Roads and Environment Safety Center 'RESC'
<http://www.resc.s5.com/photo.html> (2013).
32. İnternet: West Virginia Executive
<http://www.wvexecutive.com/west-virginias-greatest/> (2013).
33. İnternet: DQ Farm
<http://dqfarm.blogspot.com/tag/uses+for+used+tires> (2013).
34. Tunç, B., 'Atık Lastiklerin Yönetimi ve Monofillerdeki Fiziksel ve Kimyasal Davranışlarının İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, **Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü**, Gebze, 5-29 (2009).
35. Sugözü, İ., Mutlu, İ., 'Atık Taşıt Lastikleri Değerlendirme Yöntemleri', **Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi**, Cilt 1 (1): 35-46 (2009).
36. Paine, K. A., Moroney, R. C., Dhir, R. K., 'Application of Granulated Rubber to Improve Thermal Efficiency of Concrete, in Sustainable Waste Management and Recycling: Used/Post-Consumer Tyres', **Eds. Limbachiya**, 85-95, (2004).
37. İnternet: Keetsa <http://keetsa.com/blog/reduce/rubber-mulch/> (2013).
38. İnternet: Sports Field Management
<http://www.sportsfieldmanagementmagazine.com/article-8158.aspx> (2013).
39. İnternet: The Daily Reporter
<http://dailyreporter.com/2013/01/09/trial-by-tire-cement-co-uses-alternative-source-for-energy/> (2013).
40. İnternet: Mine Engineer
<http://mine-engineer.com/mining/cement2.htm> (2013).
41. Yeşilata, B., Bulut, H., Turgut, P., Demir, F., 'Atık Taşıt Lastiklerinin Geri Kazanımı Ve Yalıtım Amaçlı Kullanımı', **MMO Tesisat Mühendisliği Dergisi**, 102: 64-72, (2007).
42. Taşcı, A., 'Piroliz Edilmiş Atık Araç Lastiklerinden Elde Edilen Atık Yağ ve Karbon Siyahı İle Modifiye Edilmiş Bitümlü Bağlayıcının Reolojik Özellikleri', Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 1-5 (2010).
43. İnternet: Friends of the earth <http://www.foe.co.uk-> (2012).

44. Kangallı, E., 'Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroliz Sıvısının Polimerizasyonu', Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 23-24 (2007).
45. Maggi, R., and Delmond, B., 'Comparison Between Slow and Flash Pyrolysis Oils From Biomass', *Fuel*, 73: 671-677, (1994).
46. Bahng M. K., Mukarakate C., Robichaud J.D., and Nimlos R.M., 'Current Technologies for Analysis of Biomass Thermochemical Processing: A review', *Anal. Chim. Acta*, 651: 117-138, (2009).
47. Demirbas, A., Arin, G., 'An Overview of Biomass Pyrolysis', *Energy Sources*, Part A 24: 471, (2002).
48. Goyal, H.B., Saxena, R.C., Seal, D., A.Pandey (Ed.), 'Handbook of Plant-Based Biofuels', *CRC Press*, 29 (2008).
49. Bridgwater, A.V., 'Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass', *Chemical Engineering Journal*, 91: 87-102 (2003).
50. Hicks, R.E., Probst, R.F., 'Synthetic Fuels', *McGraw Hill*, New York, 95-107 (1983).
51. Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Petersson, G.A., 'A Complete Basis Set Model Chemistry VI. Use of Density Functional Geometries and Frequencies', *Journal of Chemical Physics*, 110: 2822, (1999).
52. Eken, S., 'Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, (2007).
53. Klass, D.L., 'Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals', *Academic Press*, 225-266 (1998).
54. Rahman, A.N.E., Akmal, M. A., and Prasad, K.B.S., 'Pyrolysis of Solid Wastes', *Journal of Scientific & Industrial Research*, 112-127 (2001).
55. Williams P., Chishti H., 'Two Stage Pyrolysis Of Oil Shale Using A Zeolite Catalyst', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 217-234 (2000).
56. İnternet: Turko Enerji <http://www.turkorecycling.com/omrunu-tamamlamis-lastiklerin-geri-donusumu-karbonkredisi-turko-karbon-siyahi-proje.asp?part=ek&gorev=oku&id=33> (2013).

57. İnternet: Marmore Yeşil Mühendislik
<http://www.marmore.com.tr/teknolojiler-piroliz> (2013).
58. İnternet: Pyroliz
<http://www.pyroliz.com/index.php/piroliz-yontemi/> (2013).
59. İslam, M.R., Joardder, M.U.H., Hasan, S.M., Takai, K., Haniu, H., 'Feasibility Study For Thermal Treatment Of Solid Tire Wastes In Bangladesh By Using Pyrolysis Technology', **Waste Management**, 31: 2142–2149 (2011).
60. TSE 729, ISO 647, 'Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Düşük Sıcaklıkta da Gaz ve Kok Verimlerinin Tayini', 1-7 (2001).
61. MEGEP (Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Kimya Teknolojisi, 'Lastik Hamuru Ham Maddeleri 4', **Milli Eğitim Bakanlığı**, Ankara, 17-36 (2007).
62. Karahan, Ş., 'Biyodizel Kalitesi ve Biyodizel Kalitesinin Dizel Motorlara Etkileri', **Tübitak Mam Enerji Enstitüsü**, 20-51 (2006).
63. Karakoç, H., Karakoç, N., 'Enerji Analizi', **Anadolu Üniversitesi Yayını No:2486, Açıköğretim Fakültesi Yayını No:1457**, Eskişehir, 11 (2012).
64. Uysal, A., 'Ham Petrol Fraksiyonlarının Biyolojik Bozunma Sonrası Fizikokimyasal Özelliklerinin Değişimi', Yüksek Lisans Tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Isparta, 12-67 (2006).
65. Gray, M.R., 'Upgrading Petroleum Residues And Heavy Oils', **Marcel Dekker Inc.**, New York, 118-212 (1994).
66. Simanzhenkov, V., Idem, R., 'Crude Oil Chemistry', **Marcel Dekker Inc.**, New York, 0-8247-4098 (2003).
67. İnternet: Vikipedi Özgür Ansiklopedi
http://tr.wikipedia.org/wiki/N%C3%BCkleer_manyetik_rezonans (2013).
68. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Engel, R.G., 'Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach 4th Ed.', **Thomson Brooks/Cole**, 797–817 (2006).
69. Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Rodriguez, J.J., 'Pyrolysis Of Automobile Tyre Waste; Influence Of Operating Variables And Kinetics Study', **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 58–59: 667–683 (2001).

70. Williams, P.T., Besler, S., Taylor, D.T., 'The Pyrolysis Of Scrap Automotive Tires: The Influence Of Temperature and Heating Rate On Product Composition', *Fuel*, 69: 1474–1482 (1990).
71. Williams, P.T., Besler, S., Taylor, D.T., Bottrill, R.P., 'The Pyrolysis Of Automotive Tire Waste', *Journal of the Institute of Energy*, 68: 11–21 (1995).
72. Rodriguez, I.M., Laregoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomon, M.J., Cabellero, B., 'Pyrolysis Of Scrap Tyres', *Fuel Processing Technology*, 72: 9-22 (2001).
73. Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., 'The Use Of Tyre Pyrolysis Oil In Diesel Engines', *Waste Management*, 28: 2743–2749 (2008).
74. Myers, M.E., Stollstelmer, J. and Wims, A.M., 'Determination Of Hydrocarbon-Type Distribution And Hydrogen/Carbon Ratio Of Gasolines By Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry', *Analytical Chemistry*, 47: 2010-2015 (1975).
75. Collins, L.W., Downs, W.R., Gibson, L.K., Moore, G.W., 'Thermochim', *Acta* 10, 153–159 (1974).

EKLER

EK-1. TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler - düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001



TÜRK STANDARDI
TURKISH STANDARD

TS 729 ISO 647
Nisan 2001

ICS 73.040
1.Baskı

**KAHVERENGİ KÖMÜRLER VE LİNYİTLER- DÜŞÜK SICAKLIKTAKİ DA
GAZ VE KOK VERİMLERİNİN TAYİNİ**

**Brown coals and lignites- Determination of the yields of tar, water,
temperature distillation**

TÜRK STANDARDLARI ENSTİTÜSÜ
Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/ANKARA



EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001

ÖNSÖZ

- Bu standard, ISO tarafından kabul edilen ISO 647 (1974) standardı esas alınarak, TSE Maden Hazırlık Grubu'nca TS 02 Nisan 2001'in revizyonu olarak hazırlanmış ve TSE Teknik Kurulunun 02 Nisan 2001 tarihli toplantısında Türk Standardı olarak kabul edilerek yayımına karar verilmiştir.

EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001

İÇİNDEKİLER

0 - GİRİŞ	1
1 - KAPSAM	1
2 - ATIF YAPILAN STANDARDLAR	1
3 - PRENSİP	1
4 - REAKTİFLER	1
5 - CİHAZLAR	1
6 - DENEY NUMUNESİNİN HAZIRLANMASI	2
7 - İŞLEM	2
8 - SONUÇLARIN GÖSTERİLMESİ	3
9 - KESİNLİK	4
9.1 - Tekrarlanabilirlik	4
9.2 - Uyarık	4
10 - DENEY RAPORU ¹⁾	4

EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001

KAHVERENGİ KÖMÜRLER VE LİNYİTLER - DÜŞÜK SICAKLIKTAKİ DAMITMA İLE KATRAK, SU, GAZ VE KOK VERİMLERİNİN TAYİNİ

0 - GİRİŞ

Başta katran olmak üzere, düşük sıcaklıktaki damıtma ürünlerinin miktarı, düşük sıcaklık karbonizasyonunda kullanılacak kahverengi kömür ile linyitlerin sınıflandırılmasının temelini oluşturur.

1 - KAPSAM

Bu standard, kahverengi kömür ve linyitin 520°C nihai sıcaklıkta damıtılması ile elde edilen, katran, su, gaz ve kok veriminin tayini yöntemini kapsar.

2 - ATIF YAPILAN STANDARTLAR

Aşağıda verilen, atıf yapılan standartların hükümleri bu standardın hükümleri sayılır. Tarih belirtilen atıflarda, daha sonra yapılan tadil ve revizyonlar uygulanmaz. Bununla birlikte, bu standarda dayalı anlaşmalarda taraflara, aşağıda verilen standartların en yeni baskılarını uygulama imkanını araştırmaları önerilir. Tarih belirtilmeyen atıflarda, ilgili standardın en son baskısı kullanılır. Bütün standartların yürürlükte bulunan baskıları TSE'den temin edilebilir.

EN, ISO, IEC vb. No	Adı (İngilizce)	TS No ¹⁾	Adı (Türkçe)
ISO 1015	Determination of moisture in brown coals and lignites by the direct volumetric method	TS 1051 ISO 1015	Kahverengi Kömürler ve Linyitler Rutubet Muhtevası Tayini - Doğrudan Volumetrik Metot

3 - PRENSİP

Numune, bir alüminyum imbikte, 520°C'a kadar, 80 dakika süre ile ısıtılır. Bozunma ürünleri su soğutmalı bir hazneden geçirilir; gaz ürünler atmosfere bırakılırken, katran ve su yoğunlaştırılır. İmbikte kalan kok kalıntısı tartılır. Hazne ve muhtevası da tartılır ve içindeki suyun kütlesi, toluen ve ksilen ile tutularak tayin edilir; katranın kütlesi tartım farkı ile bulunur. Haznedeki toplam su, kömürün bozunmasından ortaya çıkan suyu ve kömürdeki rutubeti de içerir. Bozunma suyunun hesaplanabilmesi için kömürdeki rutubet, toluen ve ksilenle çekilerek ayrıca tayin edilir. Kok kalıntısı, katran ve bozunma suyunun yüzdeleri toplamı, yüzden çıkarılarak gaz yüzdesi (+ hatalar) bulunur. Sonuçlar "analiz edildiği haliyle" veya "kuru" bazda rapor edilir.

4 - REAKTİFLER

4.1 - Grafit Pasta, kuru öğütülmüş ve su veya kalın yağlama yağı ile uygun bir pasta haline getirilmiş.

4.2 - Ksilen, kaynama noktası (135 - 140)°C veya **Toluen**, kaynama noktası 110°C olan

5 - CİHAZLAR

5.1 - İmbik

Alüminyumdan, Şekil 1'de gösterilen boyutlarda; kapaklı, çıkış borusu ile birlikte kapasitesi (± 10) 170 mL, çıkış borusu piriç ve iç çepi temiz ve parlatılmış. Yeni düzenek kullanılmadan önce 20 dakika, 520°C'a ısıtılmalıdır.

Aşınma nedeniyle kapağın konik kısmının üst kenarı, imbik üst yüzeyinin altında kalırsa ve serbest hacim 160mL'nin altına düşerse, kapak yenisi ile değiştirilmelidir. Yeni kapak üst kenarının yuvarlak kısmı ile imbiğin üst yüzeyi arasındaki mesafe 7 mm'den az olacak şekilde traşlanmalıdır. Bu durumda imbiğin serbest hacminin 180 mL'yi aşmaması sağlanmış olur.

1) TSE NOTU : Atıf yapılan standartların TS numarası ve Türkçe adı 3. ve 4. kolonda verilmiştir.

EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001

5.2 - Fırın, elektrikle veya gazla ısıtılan. Elektrikli ısıtma için, direnç telli fırın veya silisyum karbür çubuklu fırın kullanılabilir.

5.3 - Isıl Çift ve Milivoltmetre veya Azot Dolgulu Cıvalı Termometre
Kalibre edilmiş ve 550°C'a kadar sıcaklıkları gösterebilen.

NOT - Yeni termometre kullanılmadan önce alıştırılmalı, kalibre edilmeli. Ölçüler ve Ayarlar Genel Müdürlüğü tarafından uygun görülecek bir şekilde standard bir termometre ile ayda bir mukayese edilerek kontrol edilmelidir.

5.4 - Hazne, yuvarlak tabanlı cam balon, 750 mL kapasiteli, konik traşlanmış bağlantılı ve imbiğin bağlanma metoduna bağlı olarak uzun veya kısa boyunlu (Şekil 2), lastik veya cam tapalı.

5.5 - Soğutma Banyosu, hazne ile banyo çeperleri arasındaki mesafe en az 20 mm olmalıdır. Su akışı banyo sıcaklığını (10 - 15)°C arasında tutacak şekilde ayarlanmalıdır.

5.6 - Damıtma Cihazı, ISO 1015'de tanımlandığı gibi kahverengi kömür ve linyitte rutubet tayinine uygun olan.

6 - DENEY NUMUNESİNİN HAZIRLANMASI

Numune bir tepsi üzerine serilir ve atmosferde nem dengesi oluşana kadar beklenir. Numune en az % 90'ı 1 mm açıklıklı elekten geçecek, ancak 0.2 mm açıklıklı elekten geçen miktarı % 50'yi aşmayacak şekilde öğütülür. Öğütülmüş numunenin rutubet içeriği % 20'den fazla ise, rutubet içeriğini % 10 ile % 20 arasına düşürmek için havada kurutulmalıdır. Deney numunesi hava sızdırmaz bir kaptaki muhafaza edilebilir. Alternatif olarak numune, kapasitesinin % 80'inden fazlası doldurulmuş tapalı bir kaptaki 1 haftayı aşmayacak bir sürede muhafaza edilmelidir.

NOT - Numuneler, hava sızdıran kaplarda veya tamamen doldurulmamış kaplarda bir haftadan daha uzun süre muhafaza edildiğinde, % 0,5'e kadar katran kaybı olabilir ve bazı durumlarda, kayıp daha da büyük olabilir.

7 - İŞLEM

Deney numunesinden yaklaşık 50 gram 0,05 g yaklaşımla tartılır ve imbiğe aktarılır. Kapağın konik kısmına hafifçe grafit pastası sürülür, kapak yerine konur ve döndürerek sızdırmazlığı sağlanır. Aynı zamanda ISO 1015'de verilen metotta deney numunesinin rutubet muhtevası tayin edilir.

Hazne ve tapa 0,05 g yaklaşımla tartılır ve hazne, imbiğin çıkış borusuna ısıya dayanıklı tapa (Şekil 2.a) veya cam adaptör borusu (Şekil 2.b) ile bağlanır. Bu ikinci durumda pirinç çıkış borusu, cam adaptör borusunun içine 8 mm sokulur, kısa bir lastik boru ile sızdırmazlık sağlanır. Bağlantı pamuk, asbest, keten, filtre kâğıdı veya benzer malzeme ile sarılır ve imbik ısıtılırken, bağlantı su akışı ile soğutulur. İmbik fırına (Not 1) ve hazne su banyosuna (Not 2) konur ve cihazın gaz sızdırmaz olduğundan emin olunur. Soğutma banyosuna su akışı başlatılır ve imbik aşağıdaki programa göre ısıtılır.

Başlangıçtan itibaren geçen süre	Sıcaklık
Dakika	°C
10	220
20	310
30	380
40	440
50	480
60	505
70	520
80	520

Isıtma hızı Şekil 3'de gösterilen sınırlar dahilinde ayarlanır.

EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001

Yukarıdaki sürecin sonunda ısıtma durdurulur ve imbik, hazne ile bağlı durumda iken fırından çıkarılır, çıkış borusunda toplanan katranın hazneye akmasını sağlamak için 10 dakika süreyle beklenir. Hazne imbikten ayrılır ve gerekirse, kalan katran çıkış borusundan hazneye spatula ile aktarılır (Not 3). Hazne ve imbiğin çıkış borusu tapalarla kapatılır ve imbik oda sıcaklığına soğutulur. Kok kalıntısı dikkatlice çıkarılır ve önceden darası alınmış tartım şişesinde 0,05 g yaklaşımla tartılır.

Hazne dış tarafına yapışan su silinerek, katran ile toplam suyun kütesini tespit etmek için tekrar tartılır.

Hazneye 200 mL toluen veya ksilen ilâve edilir ve TS ISO/R 1015'de verilen yöntemle toplam su içeriği tayin edilir.

NOTLAR

- 1 - İmbiğin fırına konulduktan sonraki 10 dakika içinde 220 °C'a erişmesi için bazı fırın tiplerinin ön ısıtmaya tabi tutulması gereklidir.
- 2 - Hazne mümkün olduğu ölçüde hızlı soğutma banyosuna daldırılmalıdır, ancak lastiktapa veya traşlanmış bağlantının suyla teması önlenmelidir.
- 3 - Temiz ve düz yüzeyli piring boruda sadece çok az miktarda katran kalıntısı bulunur.

8 - SONUÇLARIN GÖSTERİLMESİ

"Analiz edildiği haliyle" elde edilen ürünler aşağıdaki formüllerle hesaplanır:

$$\text{Kok kalıntısı, \%} = \frac{m_4 \times 100}{m_0}$$

$$\text{Katran, \%} = \frac{(m_2 - m_1 - m_3) \times 100}{m_0}$$

$$\text{Su (bozunma ürünü), \%} = \frac{m_3 \times 100}{m_0} - M$$

$$\text{Gaz (+ hatalar), \%} = 100 - (\text{kok} + \text{katran} + \text{toplam su})$$

$$= \frac{(m_0 + m_1 - m_2 - m_4) \times 100}{m_0}$$

Burada,

m_0 : numunenin kütlesi, g

m_1 : boş hazne ve tapanın kütlesi, g

m_2 : hazne + tapa + katran + toplam suyun kütlesi, g

m_3 : çekilerek belirlenen toplam suyun kütlesi, g

m_4 : kok kalıntısının kütlesi, g

M: numunenin yüzde olarak rutubet muhtevasıdır.

"Kuru" bazda ürünler, yukarıdaki sonuçların $\frac{100}{100 - M}$ ile çarpılması ile elde edilir.

Sonuç, tercihan iki paralel tayinin ortalaması olarak (Madde 9), % 0,1 yaklaşımla verilmelidir. Katran, kok kalıntısı, bozunma suyu ve gaz değerleri analiz edildiği haliyle ve "kuru" bazda verilmelidir. Katran muhtevası "kuru, külsüz" bazda da hesaplanabilir.

EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001

9 - KESİNLİK

Deney parametresi (kuru bazda)	Sonuçlar arasında kabul edilebilir en yüksek farklar	
	Tekrarlanabilirlik	Uyarlık
Katran	% 0,5 mutlak	% 0,7 mutlak
Su	% 0,4 mutlak	% 0,8 mutlak
Kok kalıntısı	% 0,7 mutlak	% 1,0 mutlak

9.1 - Tekrarlanabilirlik

Aynı laboratuvarda farklı zamanlarda, aynı kişi, aynı cihazla, aynı deney numunesinden alınmış temsil parçalarıyla yapılan paralel tayinlerin sonuçları arasındaki fark yukarıda verilen değerlerden daha fazla olmamalıdır.

9.2 - Uyarlık

İki laboratuvarın herbirinde, aynı laboratuvar numunesinden alınmış deney parçaları üzerinde yapılan paralel tayinlerin sonuçlarının ortalaması, arasındaki fark yukarıda verilen değerlerden daha fazla olmamalıdır.

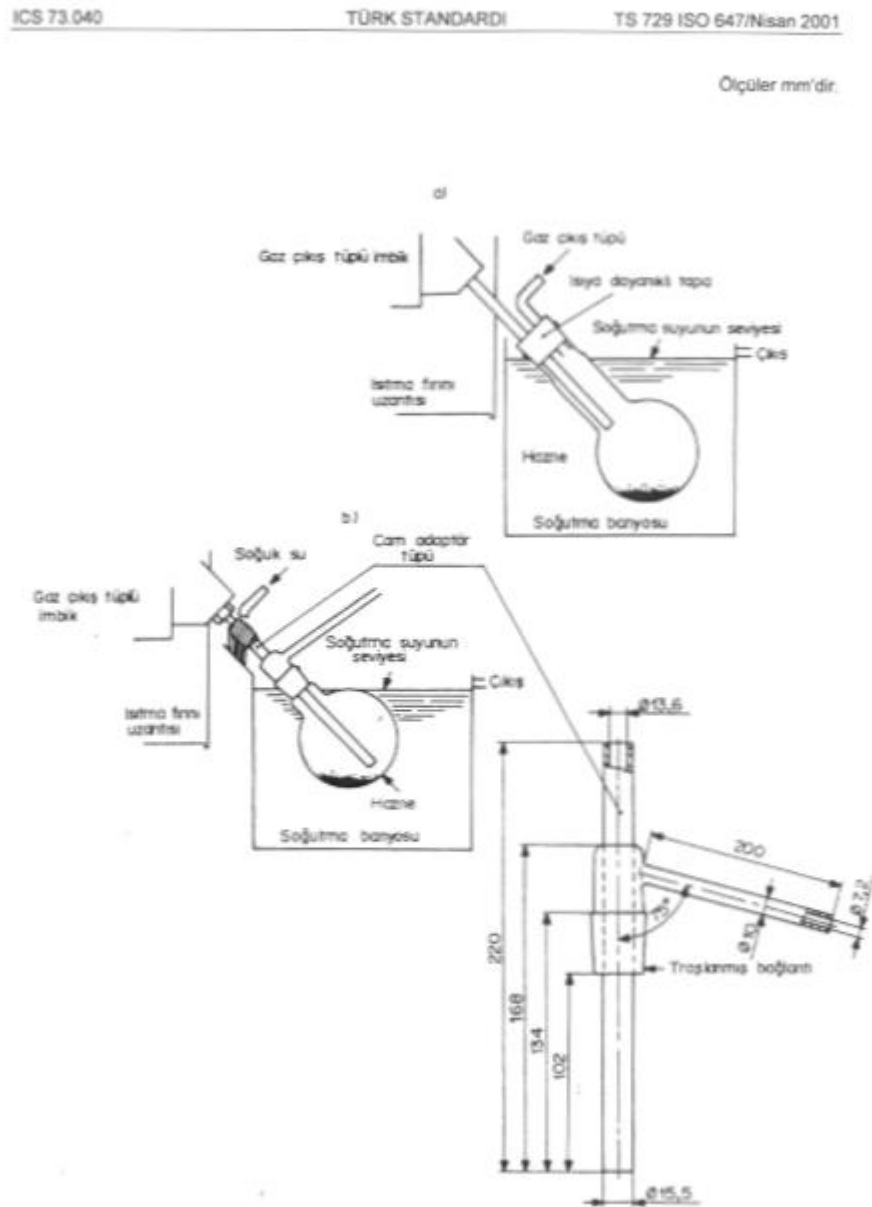
10 - DENEY RAPORU¹⁾

Deney raporunda aşağıdaki hususlar bulunmalıdır.

- Bu standarda atıf (TS 729 ISO 647)
- Sonuçlar ve kullanılan sonuçların gösterim metodu
- Tayin sırasında kaydedilen sıradışı özellikler
- Bu standardda bulunmayan veya isteğe bağlı addedilen işlemler

1) TSE NOT: Deney raporu, burada istenilen bilgilere ilâveten, TS EN ISO/IEC 17025'de uygun olarak EK MA'da verilen bilgileri de ihtiva edecek şekilde düzenlenebilir.

EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini



ŞEKİL 2 - Soğutma Banyosunda Haznenin Düzenlenmesi

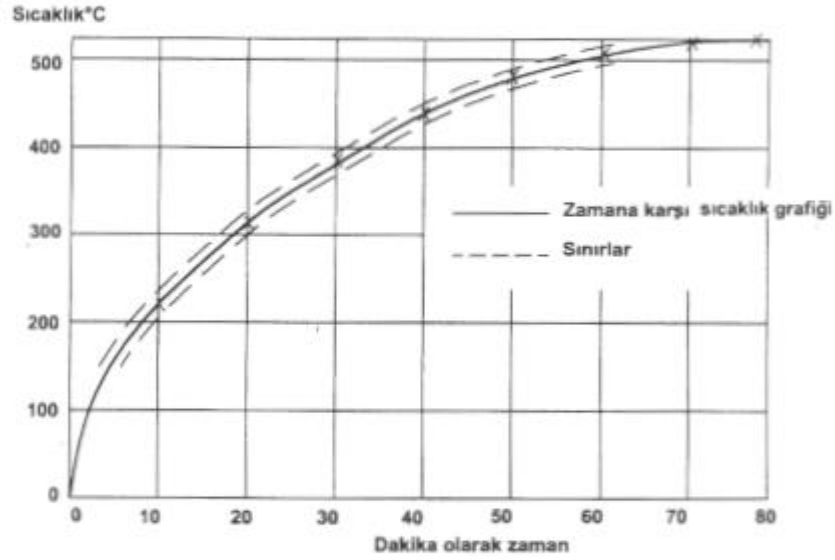
EK-1. (Devam) TSE 729 ISO 647 Kahverengi kömürler ve linyitler – düşük sıcaklıkta da gaz ve kok verimlerinin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 729 ISO 647/Nisan 2001

20°C ile 520°C arasındaki düşük sıcaklık damıtması için toplam süre: 80 dakika
310°C ile 520°C arasındaki düşük sıcaklık distilasyonu için etkin süre: 60 dakika.



ŞEKİL 3 - Isıtma Programı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇETİŞLİ, Fatma
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27.09.1985 Elazığ
 Medeni Durumu : Bekar
 Tel Cep : 0 (536) 582 82 98
 E-mail : fatoscts19@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2013
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Denizli Hasan Tekin Ada Lisesi	2003

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Görev
2009-2010	Nexans Türkiye End. ve. Tic. A.Ş	Kalite Kontrol Lab. Test Mühendisi

Sertifika Bilgileri

Risk Değerlendirmesi Eğitimi (Ankara Kimya Mühendisleri Odası) - 2009
 TSE OHSAS 18001 Eğitimi (TSE) - 2010

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, yüzme, takı tasarımı