

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROLİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK SIVILAŞTIRILMIŞ ÇÖREKOTU
KÜSPESİ İLE MODİFİYE EDİLEN BİTÜMLÜ BAĞLAYICILARIN
REOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Neslihan ATASAĞUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROLİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK SIVILAŞTIRILMIŞ ÇÖREKOTU
KÜSPESİ İLE MODİFİYE EDİLEN BİTÜMLÜ BAĞLAYICILARIN
REOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Neslihan ATASAĞUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2009

Bu tez 20 / 08 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK

(Danışman)

Prof. Dr. M. Yaşar KALTAKCI

(Üye)

Doç. Dr. Özcan TAN

(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PIROLİZ YÖNTEMİ KULLANILARAK SIVILAŞTIRILMIŞ ÇÖREKOTU KÜSPESİ İLE MODİFİYE EDİLEN BİTÜMLÜ BAĞLAYICILARIN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Neslihan ATASAĞUN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK

2009, 109 Sayfa

Jüri: Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK

Prof. Dr. M. Yaşar KALTAKCI

Doç. Dr. Özcan TAN

Bitümlü bağlayıcılar, yol kaplamalarının önemli bileşenlerindendir. Genelde karışım ağırlığının %5- 6'sını, hacmin ise %15'inden daha azını teşkil etmesine rağmen asfalt kaplamaların davranışlarında önemli rol oynarlar.

Kaplamalarda kullanılan malzemelerin özelliklerini iyileştirerek veya bazı özel maddeler ilave ederek karışımların modifiye edilmesi yoluyla performanslarını arttırmak mümkün olmaktadır. Modifikasyon işlemi, katkıların belirli oranlarda ve şartlarda bağlayıcı içerisine veya karışım plentinde bitümlü karışım içerisine katılmasıyla yapılmaktadır. Kullanılmakta olan bitümlerin özelliklerini modifiye ederek gerek bağlayıcının gerekse karışımın performansı artırılmaya çalışılmaktadır.

Türkiye'de ve Dünya'da bitümlü sıcak karışımların mevcut yol ve hava koşullarına karşı daha dayanıklı olmaları üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu amaç ile araç lastikleri, polipropilen, kauçuk, atık plastikler, kükürt, vb. kimyasal maddeler yardımıyla bitümlü karışımların modifikasyonu kullanılmaya başlanmıştır. Bu yapılan modifikasyonlarda, başta hava ve yol şartlarına karşı dayanıklılık olmak üzere, üretim ve bakım maliyetlerini düşürmek de diğer bir amaçtır.

Bu çalışmada piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu küspesi ilave ederek bitümün modifiye edilmesi ve bu katkı maddesinin bitümün reolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Reolojik özellikler üzerindeki etkiler penetrasyon, yumuşama noktası, dinamik kesme reometresi (DSR), dönel ince film halinde ısıtma deneyi (RTFOT), ve kırılgan eğilme reometresi deneyi (BBR) ile belirlenmiştir.

Deneysel alışmalar sonunda kullanılan katkı maddesinin bitümün reolojik özelliklerini değiştirdiği tespit edilmiştir. Modifiye edilmiş bitümün penetrasyon derecesi artmış, yumuşama noktası değeri ise azalmıştır. Ayrıca, bu katkı maddesi, bitümün yaşlanma etkilerini azaltmıştır. Bitümün PG sınıfı ise PG 64-22'den PG 58-28 ve PG 52-28 olarak değişmiştir.

Anahtar Kelimeler:

Bitüm, Modifiye Bitüm, Piroliz, örekotu, Performans Dereceli (PG) Bitüm

ABSTRACT

MS Thesis

Rheological Properties of Modified Bitumen Made With Nigella Sativa Liquefied Using By Pyrolysis Method

Neslihan ATASAĞUN

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Civil Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Osman Nuri ÇELİK

2009, 109 Pages

Jury: Assoc. Prof. Dr. Osman Nuri ÇELİK

Prof. Dr. M. Yaşar KALTAKCI

Assoc. Prof. Dr. Özcan TAN

Bituminous binders play important role in bituminous mixtures. Although they constitute 5 to 6 % by weight and less than 5% by volume of the mixture, they affect mainly the behavior of pavement.

Service life and performance of materials used in highway construction could be increased by adding several additives. Modifying process can be realized by adding the additives in definite concentration and situation into the binder or into mixture. Properties of either binder or mixtures in use are increased by modifying them.

In the world and Turkey, there is considerable amount of investigation to get more durable bituminous mixtures under traffic loading and whether conditions. Therefore, such a materials like tire rubber, polypropylene, natural rubber, waste plastics, sulfur are in use to modify the bituminous mixtures. Another reason to modify the bituminous mixtures is to get more economical mixtures under heavy road and weather condition via increasing the maintenance period.

In this study, the modification of the bitumen with nigella sativa liquefied using by pyrolysis method and the effects of this additive on the rheological characteristics of the bitumen was studied. The effects on the rheological characteristics were tested using by, penetration, softening point, dynamic shear rheometer (DSR), rolling thin film oven test (RTFOT) and bending beam rheometer (BBR) tests.

It is found that the additive used changed the rheological characteristics of the bitumen. Penetration degree of modified bitumen increased and the softening point value of modified bitumen decreased. Also, this additive had decreased the ageing effect of bitumen. Performance grade of bitumen changed from PG 64-22 to PG 58-28 and PG 52-28.

Keywords:

Bitumen, Modified Bitumen, Pyrolysis, Nigella Sativa, Performance Grade (PG)
Bitumen

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında destek, görüş ve önerilerini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK'e, tez çalışmamda kullanmış olduğum piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu küspe numunesinin temin edilmesinde yardımcı olan Yüksek Kimya Mühendisi Doktor Yakup KAR'a, bana her konuda destek olan bütün hocalarıma ve bana her zaman maddi manevi destek olan Babama, Anneme ve tüm Aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	9
2.1. Genel	9
2.2. Esnek Kaplamalarda Oluşan Kusurlar	11
2.2.1. Deformasyonlar	11
2.2.2. Ayrışmalar	12
2.2.3. Çatlamalar	12
2.3. Bitüm Modifikasyonu	14
2.3.1. Bitümün modifiye edilme nedenleri	15
2.4. Bitümün Modifiye Edilmesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar	16
2.5. Biyokütlenin Sıvılaştırılması İle İlgili Yapılan Çalışmalar	21
3. MATERYAL ve METOT	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Bitüm	25
3.1.2. Çörekotu	26
3.1.2.1. Sıvılaştırılmış çörekotu küspesi	28
3.2. Metot	29
3.2.1. Yenilenebilir enerji	29
3.2.1.1. Dünya’da yenilenebilir enerji	30
3.2.1.2. Türkiye’de yenilenebilir enerji	32
3.2.2. Biyokütle	35
3.2.2.1. Biyokütle kaynakları	38
3.2.2.2. Biyokütlenin kimyasal yapısı	39
3.2.2.2.1. Selülöz	40
3.2.2.2.2. Hemiselülöz	40
3.2.2.2.3. Lignin	41
3.2.2.2.4. Organik ekstraktifler	41
3.2.3. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri	42
3.2.3.1. Biyolojik ve biyokimyasal dönüşüm süreçleri	43
3.2.3.2. Termokimyasal (ısıl) dönüşüm süreçleri	44
3.2.3.2.1. Yanma	45
3.2.3.2.2. Sıvılaştırma	46
3.2.3.2.3. Gazlaştırma	47
3.2.3.2.4. Piroliz	48
3.2.4. Piroliz ve piroliz yöntemi	48

3.2.4.1. Pirolizi etkileyen faktörler	55
3.2.5. Biyokütle olarak çörekotu küspesi	58
3.2.5.1. Çörekotu	58
3.2.5.2. Çörekotu küspe pirolizi	58
3.2.6. Bitümlü bağlayıcılar	60
3.2.6.1. Bağlayıcıların farklı tipleri	60
3.2.6.1.1. Bitüm	60
3.2.6.1.2. Katran	61
3.2.6.1.3. Asfalt	61
3.2.6.1.3.1. Doğal asfaltlar	61
3.2.6.1.3.2. Yapay bitümlü bağlayıcılar (rafineri asfaltları)	62
3.2.7. Bitüm	64
3.2.7.1. Bitümün kimyasal yapısı	65
3.2.7.2. Bitümün reolojisi	68
3.2.8. Bitüm özelliklerinin belirlenmesinde uygulanan deneyler	69
3.2.8.1. Penetrasyon deneyi	69
3.2.8.2. Yumuşama noktası deneyi	69
3.2.8.3. Frass kırılma noktası deneyi	70
3.2.8.4. Viskozite deneyi	70
3.2.8.5. Düktilite deneyi	71
3.2.8.6. Çözünürlük (bitüm yüzdesi) deneyi	71
3.2.8.7. Depolanma stabilitesi deneyi	72
3.2.8.8. Bitüm özelliklerinin belirlenmesinde SUPERPAVE bağlayıcı deneyleri	72
3.2.8.8.1. Dönel viskozimetre (RV) deneyi	74
3.2.8.8.2. Dinamik kesme reometresi (DSR) deneyi	75
3.2.8.8.3. Kiriş eğilme reometresi (BBR) deneyi	77
3.2.8.8.4. İnce film halinde ısıtma deneyleri	78
3.2.8.8.5. Basınçlı yaşlandırma kabı (PAV) deneyi	78
4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA	80
4.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması	80
4.2. Penetrasyon Deney Sonuçları	80
4.3 Yumuşama Noktası Deney Sonuçları	82
4.4. Superpave Deney Sonuçları	85
4.4.1. Dinamik kesme reometresi (DSR) deney sonuçları	86
4.4.2. Kiriş eğilme reometresi (BBR) deney sonuçları	90
4.4.3. Dönel ince film halinde ısıtma (RTFOT) deney sonuçları	93
4.5. PG Sınıfının Belirlenmesi	96
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	98
6. KAYNAKLAR	101

SİMGELER DİZİNİ

b	Kiriş uzunluğu
G*	Kompleks kesme modülü
h	Numune kalınlığı
L	Mesnetler arası mesafe
m	Sünme oranı
M ₁	Yaşlanmadan önceki ağırlığı
M ₂	Yaşlanmadan sonraki ağırlığı
P	Uygulanan sabit yük
r	Numune yarıçapı
S	Sünme sertliği
S(t)	t anında sünme sertliği
T	Uygulanan maksimum burulma
τ	Kesme gerilmesi
δ	Faz açısı
γ	Kesme açısı
θ	Dönme açısı
$\delta(t)$	t anındaki yer değiştirme

Kısaltmalar

AASHTO	Amerikan devlet otoyolları ve resmi taşımacılık birliği
BBR	Kiriş eğilme reometresi
BSK	Bitümlü Sıcak Karışım
DSR	Dinamik kesme reometresi
DTT	Direkt çekme deneyi
PAV	Basınçlı yaşlandırma kabı
PG	Performans Derecesi
RTFO	Dönel ince film halinde ısıtma
RTFOT	Dönel ince film halinde ısıtma deneyi
RV	Dönel viskozimetre
SHRP	Amerika stratejik karayolu araştırma programı
SUPERPAVE	Yüksek performanslı asfalt kaplama
TFOT	İnce film halinde ısıtma deneyi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1.	Yol üst yapısı elemanları	2
Şekil 1.2.	Asfalt Betonu	3
Şekil 3.1.	Çörekotu bitkisi ve çiçeği	27
Şekil 3.2.	Çörekotu	28
Şekil 3.3.	Biyokütleden enerji üretimi	36
Şekil 3.4.	Biyokütlenin kullanım alanları	37
Şekil 3.5.	Selülozun Yapısı	40
Şekil 3.6.	Katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı	42
Şekil 3.7.	Biyolojik ve biyokimyasal işlemler ve elde edilen ürünler	43
Şekil 3.8.	Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler	45
Şekil 3.9.	Gazlaştırma sürecinin akım şeması	47
Şekil 3.10.	Odunun oksijensiz ortamda pirolizi	54
Şekil 3.11.	Odunun oksijen ortamında pirolizi	55
Şekil 3.12.	Bitümlü malzemelerin genel bir sınıflandırılması	64
Şekil 3.13.	Petrolün işlenmesi ve bitümlü bağlayıcının elde edilişi	65
Şekil 3.14.	Dönel viskozimetrenin şematik görünümü	74
Şekil 3.15.	Dinamik kesme reometresi işleyişi	75
Şekil 4.1.	Penetrasyon deney düzeneği	81
Şekil 4.2.	Bitümlü bağlayıcı içerisine karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu miktarının penetrasyon değerindeki değişimi	82
Şekil 4.3.	Yumuşama noktası deney düzeneği	83
Şekil 4.4.	Bitümlü bağlayıcı içerisine karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu miktarının yumuşama noktası değerindeki değişimi	84
Şekil 4.5.	DSR deney aleti	87
Şekil 4.6.	DSR deneyinde deformasyon yönleri	88
Şekil 4.7.	Yaşlandırılmamış bağlayıcıların ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların $G^*/\sin\delta$ sınırındaki sıcaklık değerleri grafiksel olarak gösterimi	89
Şekil 4.8.	BBR deney aleti	91
Şekil 4.9.	BBR deneyi giriş numunesi	92
Şekil 4.10.	RTFO deney aleti	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 1.1.	Satış cinsine göre yol ağı ve toplam karayolu uzunluğu	1
Çizelge 1.2.	Karışıma Eklenen Katkı Maddeleri	4
Çizelge 1.3.	Bağlayıcıya Eklenen Katkı Maddeleri	4
Çizelge 3.1.	Kullanılan bitümün şartname limitleri	25
Çizelge 3.2	Türkiye’de çörekotu tohumu için 2001-2003 yılları arasında gerçekleşen ithalat-ihracat verileri ve döviz karşılıkları	26
Çizelge 3.3	Optimum şartlarda elde edilen bio-oilin fiziksel ve kimyasal özellikleri	29
Çizelge 3.4	Dünya’da biyokütle enerji kullanımı	31
Çizelge 3.5	Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli ve üretim değerleri	33
Çizelge 3.6.	Türkiye yıllık biyokütle potansiyeli (2001 yılı için)	34
Çizelge 3.7.	Piroliz teknolojileri ve değişkenleri	49
Çizelge 3.8.	Piroliz sıvıları ile geleneksel yakıtların özelliklerinin karşılaştırılması	50
Çizelge 3.9.	Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması	52
Çizelge 3.10.	Çörekotu küspesinin elementel analiz sonuçları	59
Çizelge 3.11.	100 pen. bitümün dört grubunun tipik element analizi	67
Çizelge 3.12.	Superpave sisteminde bulunan bağlayıcı deneyleri ve kullanım amaçları	73
Çizelge 4.1.	Bitümlü bağlayıcılar üzerine yapılan penetrasyon deney sonuçları	81
Çizelge 4.2.	Bitümlü bağlayıcılar üzerine yapılan yumuşama noktası deney sonuçları	84
Çizelge 4.3.	Çörekotu Küspesi ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcının Superpave deney sonuçları	86
Çizelge 4.4.	Yaşlandırılmamış bağlayıcıların ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların $G^*/\sin\delta$ sınırındaki sıcaklık değerleri	88
Çizelge 4.5.	RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların S ve m değerleri	90
Çizelge 4.6.	Bağlayıcılarda RTFOT yöntemiyle yaşlandırılma sonrasında meydana gelen kütle kayıpları	95
Çizelge 4.7.	Katkısız bitüm ve sıvılaştırılmış çörekotu katkılı bitüm için belirlenen PG sınıflandırması	97

1. GİRİŞ

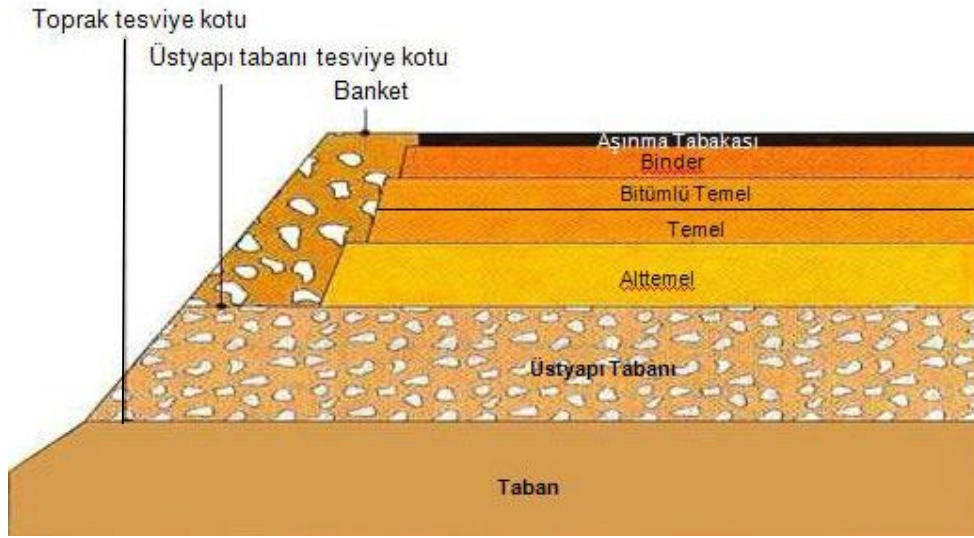
Yollar, diğer mühendislik yapılarının çoğu ile kıyaslanmayacak kadar ağır ve hareketli yük taşırlar. Karayolu, ülkemizde yurtiçi yük taşımalarında, yaklaşık %90, yolcu taşımalarında ise %95'lik gibi büyük bir paya sahiptir. Türkiye'de toplam karayolları uzunluğu 430 000 km'dir ve bunun yaklaşık %15'i asfalt kaplamadan oluşmaktadır. Türkiye'de yıllık sıcak karışım üretimi yaklaşık 20 milyon tona ulaşmıştır. Bu rakam Avrupa'da yaklaşık 320 milyon ton, ABD'de 500 milyon tondur (URL1). Çizelge 1.1'de satıh cinsine göre yol ağı ve toplam karayolu uzunluğu verilmiştir.

Çizelge 1.1. Satıh cinsine göre yol ağı ve toplam karayolu uzunluğu

SATI H CİNSİNE GÖRE YOL AĞI (km)							
01.01.2009 tarihi itibarıyla							
	Asfalt Betonu	Sathi Kaplama	Parke	Stabilize	Toprak	Geçit Vermez	Toplam
Otoyol	2 010	--	--	--	--	--	2 010
Devlet Yolları	6 908	23 876	60	157	104	206	31 311
İl Yolları	1 094	26 431	108	1 443	758	878	30 712
Toplam	10 012	50 307	168	1 600	862	1 084	64 033

Karayolu insan ve çevre ilişkilerinde en önemli rol oynayan mühendislik yapılarındanr. Yerleşim alanlarını birbirine bağlayarak sosyal, kültürel ve ekonomik yaşamda etkili rol oynamaktadır. Ülkemizde karayollarında uygulanan üstyapı kaplama türü bitümlü karışımlardan hazırlanan esnek kaplamalardır.

Yol üstyapısı; kaplama, temel ve alttemel olmak üzere üç tabakadan oluşmaktadır. Bu tabakalar içerisinde, fonksiyonel olarak, projelendirme ve yapım bakımından en önemli yeri kaplama tabakası tutmaktadır. Kaplama tabakası araçların yola uyguladıkları dinamik ve statik yüklerin doğurduğu gerilmelerin büyük bir kısmını da karşılamak durumundadır. Bu nedenle kaplama tabakasında kullanılacak malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyi olması gerekir. Şekil 1.1’de yol üst yapısı elemanları görülmektedir.



Şekil 1.1. Yol üst yapısı elemanları (URL2)

Günümüzde en çok uygulanan kaplama tipi sıcak karışım kaplamalardır. Bunlar içerisinde de en yaygın olanı asfalt betonu kaplamalardır. Asfalt betonu; bitümlü bağlayıcı ve agregâ karışımından oluşan bitümlü sıcak karışımdır. Şekil 1.2’de asfalt betonu gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Asfalt Betonu(URL2)

Bitümlü sıcak karışımlar; bitüm ve agregat olmak üzere iki ana bileşenden oluşan üç fazlı bir sistemdir. Agregat katı fazı, bitüm sıvı fazı ve boşluklar gaz fazını oluştururlar (Kuloğlu 2000).

Son yıllarda ülkemizde ve dünyada trafik hacimlerinde belirgin artışlar görülmektedir. Artan trafik hacimlerini karşılamak ve kaplamaların hizmet ömrünü artırabilmek için daha kaliteli ve daha dayanıklı olan yol kaplamalarının yapımı artmaya başlamıştır.

Kaplanmış yollar, araçlar ve insanlar açısından emniyet ve sürüş konforu, trafik açısından ise dayanıklı bir yüzey şeklinde tasarlanır. Bütün bunlar sağlandığı takdirde yolların ekonomik gelişmeye katkısı daha büyük olur. Dayanıklı asfalt yol ihtiyacının esasını ise kaplama tabakalarının tasarımı ve kullanılan bitümlü karışımın özellikleri belirler. Bitümlü bağlayıcılar, kaliteli yol kaplamalarının ayrılmaz bir parçasıdır. Bunlar genelde karışım ağırlığının %5 - 6'sını, hacmin ise %15'inden daha azını teşkil etmesine rağmen asfalt karışımının davranışında önemli rol oynarlar.

Kullanılan malzemelerin özelliklerini iyileştirerek veya bazı özel maddeler ilave ederek karışımların modifiye edilmesiyle kaplamaların performansı arttırılmaya çalışılmaktadır. Modifikasyon işlemi, katkıların belirli oranlarda ve şartlarda bağlayıcı içerisine veya karışım plentinde bitümlü karışım içerisine katılmasıyla yapılmaktadır. Bu şekilde modifiye edilen bitüme 'modifiye bitüm', bitümlü karışıma ise 'modifiye karışım' denilmektedir. Kullanılmakta olan bitümlerin özelliklerini modifiye ederek bağlayıcının dolayısıyla karışımın

performansı artırılmaya çalışılmaktadır. Çizelge 1.2. asfalt karışımlarının modifikasyonunda kullanılan karışıma eklenen katkıları, Çizelge 1.3. ise bağlayıcıya eklenen katkıların sınıflarını ve örneklerini göstermektedir.

Çizelge 1.2. Karışıma Eklenen Katkı Maddeleri (Francken 1998)

KATKI MADDESİ TİPİ	ÖRNEKLER
Filler	Kireç, Siyah Karbon, Uçucu Kül
Soyulmayı Önleyiciler	Organik Aminler ve Amidler
Genleştirici Katkılar	Lignin, Sülfür
Oksidasyonu Önleyici Katkılar	Çinko ve Kurşun Oksidasyon Önleyiciler, Fenolinler

Çizelge 1.3. Bağlayıcıya Eklenen Katkı Maddeleri (Nicholls 1998)

KATKI MADDESİ TİPİ	ÖRNEKLER
Termoplastik Elastomerler	Stiren-Butadiyen-Stiren (SBS), Stiren-Butadiyen-Kauçuk (SBR), Stiren-İsopren-Stiren (SIS), Stiren- Etilen-Butadiyen-Stiren (SEBS), Etilen-Propilen-Dien Terpolimer (EPDM), İsobuten-İsopren Kopolimer (IIR), Doğal Kauçuk, Polibutadiyen (PBD), Polisopren, İşlenmiş kauçuk
Termoplastik Polimerler (Plastomerler)	Etilen Vinil Asetat (EVA), Etilen Metil Akrilat (EMA), Etilen Bütil Akrilat (EBA), Ataktik Polipropilen (APP), Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polivinil Klorid (PVC), Polisitiren (PS)
Termosetling Polimerler	Polyester Reçine, Epoxy Reçine, Poliüretan Reçine, Akrilik Reçine, Fenolik Reçine,
Kimyasal Modifiyerler	Organo-Metalik Bileşikler, Sülfür, Lignin
Lifler	Selülöz, Amino- Magnezyum Silikat, Cam Lif, Asbest

Bitümlü sıcak karışımların mevcut yol ve hava koşullarına karşı daha dayanıklı olmaları üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla araç lastikleri, polipropilen, kauçuk, atık plastikler, sülfür, vb. kimyasal maddeler yardımıyla bitümlü karışımların modifikasyonu uygulanmaya başlanmıştır. Bu yapılan modifikasyonlarda, başta hava ve yol şartlarına karşı dayanıklılık olmak üzere, üretim ve bakım maliyetlerini düşürmek de diğer bir amaçtır.

Ayrıca, bitüm emülsiyonlarının depolanma stabilitesi, bir bitüm emülsiyonunun belirli koşullar altında depolanması halinde dispersiyonunu homojen olarak korumasıdır. Depolanma stabilitesi deneyi, bir bitüm emülsiyonunun depolanma stabilitesini oldukça kısa bir sürede tespit etmek bakımından çok yararlıdır (TS 132). Esnek kaplamalar kendilerinden beklenen fonksiyonları yerine getirebilmeleri için kalıcı deformasyonlar, yorulma çatlakları, düşük ısı çatlakları, su etkisiyle bitüm soyulması ve düşük durabilite gibi kusurlara karşı dayanıklı olmalıdırlar.

Trafik yüklerinde meydana gelen önemli artışlar, deformasyonların oluşması, kaplamaların hizmet ömürlerinin düşmesi, bakım onarım maliyetlerinin yüksek oluşu ve ham petrol fiyatlarındaki artışlar gibi problemlere karşı dayanımların arttırılması gerekliliği doğmaktadır.

Son yıllarda, yol kaplamalarında bitümlü bağlayıcı oranın az olmasından kaynaklanan adezyon eksikliği nedeniyle çatlamlar ve soyulmalar yada yüksek bağlayıcı oranından kaynaklanan tekerlek izi oluşumu gibi deformasyonlar sıkça görülmektedir.

Kaplamalarda meydana gelen bozulmalar, yeterli kalitede malzeme kullanılmaması, yol ulaşımına açıldıktan sonra taşıtların belirlenen yük sınırını aşmaları ve yol bakımlarının yeterince iyi yapılamaması gibi nedenlere bağlanabilir. Bu sebeplerle, asfalt yol kaplamaların stabilite, esneklik, çekme mukavemeti gibi bazı özelliklerinin iyileştirilmesine ve ağır trafik yükü altında kalıcı deformasyonu azaltarak daha yüksek dayanım elde edilmeye çalışılmaktadır.

Esnek kaplamaların gerek stabilite gerekse performans yönünden üstün nitelikli, daha uzun ömürlü, bakım-onarım maliyetin daha az olması istenmektedir. Bu nedenle de esnek kaplamaların esas elemanlarından biri olan bitüm modifiye edilerek esnek kaplamaların performansları arttırılmaya çalışılmaktadır. Bunun için

de katkı maddesi olarak, kullanılmış otomobil lastikleri, plastik atıklar, kül ve petrolü sondaj atıkları kullanılmıştır.

Bitümlü sıcak karışımların ağır trafik yükleri altındaki yetersizliklerden dolayı meydana gelen bozulmaların, bitümlü bağlayıcıların özelliklerini olumlu yönde değiştireceği düşünülen sıvılaştırılmış biyokütle modifikasyonu ile önlenmesi amaçlanmaktadır.

Sıvılaştırma prosesinde asıl amaç, büyük moleküllü yapıların uygun katalizör ilavesi ile bozularak küçük moleküllü yapılara dönüşümü neticesinde sıvı ürün elde etmektir (Artok ve Schobert 2000).

Sıvılaştırma işlemlerinde sıklıkla kullanılan katalizörler alkali hidroksitler ve karbonatlardır. Sıvılaştırma işlemleri genellikle yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde gerçekleştirilmektedir (Demirbaş 2001c).

Piroliz yöntemi; biyokütlenin cinsi, şekli ve yapısından bağımsız olarak sıvı ürün elde edilmesine olanak sağlamakta ve elde edilen bu sıvı ürün bitüm modifikasyonu için bir alternatif oluşturmaktadır.

Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısı olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 vb.) dönüştürülmesi işlemidir (Bridgwater 2003).

Piroliz, biyokütleden sıvı ürün elde edilmesindeki ısı bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz ortamda, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği ısı bozundurmadır.

Piroliz sırasında hidrojen bakımından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır (Demirbaş 2004a).

Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, ve alıkonulma süresi gibi parametreler piroliz için seçilen maddenin verimi ve piroliz sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünleri etkilemektedir.

Biyokütle, ana bileşenleri karbon, hidrojen, oksijen ve azot olan hidrokarbon maddelerdir ve tarım kökenli olan bu atıklar tehlikeli ve zararlı sayılmamaktadır. Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla birlikte, enerji amaçlı olarak kullanılanların en önemlileri; odun, yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği çekirdeği, kolza,

soya vb.), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk vb.), hayvansal atıklar, kentsel ve endüstriyel atıklardır.

Fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, yeryüzündeki pek çok bölgede yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevrenin korunmasına katkıda bulunması ve büyük potansiyele sahip olması nedeniyle stratejik bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir (Encinar ve ark. 1998). Bu nedenle, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için biyokütle enerjisi büyük önem taşımaktadır.

Nüfusu hızla çoğalan dünyamızda doğal kaynakların verimli bir şekilde kullanılması insan ihtiyaçlarının karşılanmasında çok önemli hale gelmiştir. Ülkemizde modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliğinin azalması açısından büyük önem taşımaktadır.

Dünyada ise bu biyokütle atıklarından her yıl milyonlarca ton üretilmektedir. Örneğin pirinç sapları, mısır koçanı ve buğday çöpleri biyokütle atıklarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Her yıl dünyada 400 bin ton civarında bu atıklardan elde edilmektedir. Bu atıklar bir kısmı ya yanma sistemlerinde direkt olarak ya da daha değerli ve kullanışlı fuel veya gaz ürünlere dönüştürülerek kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bir kısmı da gübreleme ve balyalama gibi muhtelif amaçlarla tüketilmektedir. Ancak yapılan araştırmalar, biyokütle atıklarının yakılarak değerlendirilmesinin ekonomik olmadığını göstermektedir. Bu atıkların değerlendirilmesinde en etkili yol piroliz, sıvılaştırma veya gazlaştırma işlemleridir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı (yağ) ürünün taşınması, depolanması ve kullanılması petrolden elde edilen yağa benzemektedir (Yorgun ve ark. 2001).

Yurdumuzun bir tarım ülkesi olması nedeniyle tarımsal üretimden sonra, oldukça büyük miktarlarda ortaya çıkan lignoselülozik atıklar potansiyel bir kaynak görünümündedir. Bu nedenle bu tez çalışması, çörekotu atıklarının bitümlü bağlayıcı içerisinde kullanılabilirliği, bitümlü bağlayıcının bazı özelliklerinin iyileştirilmesi ve bu atıkların değerlendirilerek, çevre sağlığına ve ülke ekonomisine katkıda bulunulması açısından büyük önem taşımaktadır.

Türkiye’de yıllık 2 milyon ton bitümlü bağlayıcı üretilmektedir (TÜPRAŞ 2007 üretimi 2 291 000 ton). Bu bağlayıcıların % 90’ ı yol yapım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapım işçilik ve diğer masraflarla birlikte Türkiye bitüm üretimi için, yıllık yaklaşık 5 milyar TL harcamaktadır. Böyle büyük parasal değerlere mal olan bitümlü bağlayıcının modifikasyonunda biyokütle olarak çörekotu numunesinin sıvılaştırılarak kullanılması projenin önemini artırmaktadır.

Bu çalışmada; esnek kaplamada meydana gelen kusurlara karşı kalıcı çözümler getirmesi beklenen yeni bir modifikasyon yöntemi geliştirilecek ve bitümlü bağlayıcının içerisinde sıvılaştırılmış biyokütle kullanılarak bitümlü bağlayıcının reolojik özelliklerine etkisi incelenecektir. Bu sayede; sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin bağlayıcının performansını ne ölçüde etkilediği, çörekotu küspesinin katkı maddesi olarak kullanılabilirliği ortaya konacaktır.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda biyokütle olarak sıvılaştırılmış çörekotu numunesinin bitüm içerisinde kullanılmasına rastlanmamıştır. Bu nedenle yapılacak olan bu çalışma ülkemiz açısından da oldukça önemli olan bitümün modifikasyonunda yeni bir yöntem olarak büyük önem arz etmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Genel

Yollarda kaplama tabakası, yolun kullanım konforunu ve ömrünü etkileyen en önemli bölümlerden biridir. Kaplama tabakasının yüzey yapısının yanı sıra içerdiği malzemeler de son ürünün dayanımı ve performansı açısından önemlidir. Yolun yapıldığı bölgedeki iklim şartları, trafik yoğunluğu ve dağılımı gibi birçok unsur da yolun ömrünü belirleyici etmenlerdir. Bitümlü sıcak karışımlar, yol kaplamasının teşkilinde en çok kullanılan ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılan kaplama türüdür.

Bitümlü bir karışımda kullanılan bağlayıcı miktarı; karışım için en uygun değerin biraz altına düştüğü zaman daha sert, daha yüksek stabiliteye sahip fakat daha az dayanıklı ve daha geçirgen karışımlar elde edilir. En uygun bağlayıcı miktarının biraz aşılması durumunda ise; dayanıklılık, geçirgenlik ve işlenebilirlik yönünden daha iyi özellikte karışımlar elde edilir. Ancak bu defa da bağlayıcının sebep olacağı yağlama etkisi nedeniyle, stabil olmayan karışımlar meydana gelir (Albayrak 1975).

Bitümlü sıcak karışımların mevcut yol ve hava koşullarına karşı daha dayanıklı olmaları için araç lastikleri, polipropilen, kauçuk, atık plastikler, sülfür, vb. kimyasal maddeler yardımıyla bitümlü karışımların modifikasyonu uygulanmaya başlanmıştır.

Lastik parçaları ilave edilen kaplamaların, mevcut asfalt beton kaplamalarına göre daha elastik olduğu ve don kabarması sonucunda oluşan çatlamların en aza indirildiği, sıcaklık etkisiyle kaplamada oluşan yumuşamanın ve genleşmenin minimuma indiği ve kaplama bozulmasının önlendiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, normal asfalt kaplamasından daha az kalınlık ve maliyette imal edilebilmektedir (Al-Abdul-Wahhab ve ark. 1991, Khedaywi ve ark. 1994, Heitzman 1992).

Düşük sıcaklıklarda kırılgan eğilme deneyine tabi tutulan numunelerden sadece lateks polimer ve kauçuk tozu defleksiyonu ve yumuşaklığı arttırmıştır. Yaşlandırılmış numunelerden ise sadece elastomer katkılı karışım düşük ısı çatlaklarına karşı dayanımı arttırmıştır (Fortier ve Vinson 1998).

Plastik ilavesi, asfalt beton kaplama karışımlarının marshall stabilite ve dolaylı çekme mukavemeti değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır. Filler malzemesi olarak kullanılan kül asfalt beton karışımlarının Marshall stabilite, dolaylı çekme mukavemeti ve serbest basınç değerlerini önemli ölçüde etkilemezken, petrollü sondaj çamuru asfalt beton karışımlarının dolaylı çekme mukavemetini (konvansiyonel asfalt karışımların % 25'i oranında) azaltmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Marshall stabilitesi, dolaylı çekme gerilmesi ve serbest basınç gerilmesi deneylerine göre, filler olarak kullanılan malzemeler arasında en iyi sonucu kireç ilavesinin verdiği görülmüştür. Lastik ve plastik ilave edilen asfalt betonu kaplama karışımların tokluk ve elastik özelliklerinin iyileştiği ve çatlamların azaldığı anlaşılmıştır (Çetin 1997).

Çevre kirliliği teşkil eden kül, asfalt kaplama karışımlarında mineral filler malzemesi olarak kullanılmıştır. Kül ilave edilen karışımların stabilitesinin arttığı belirtilmektedir (Alı ve ark. 1996).

Günümüzde atık kontrolündeki en büyük problemlerden birisi atıkların günden güne artması ve ciddi boyutlarda çevre sağlığını tehdit etmesidir. Birçok ülkenin karşı karşıya kaldığı bu sorun zaman içinde artış göstermiş ve bu atıklardan kaynaklanan çevre sorunları küresel bir boyut kazanmıştır. Artan bu çevre sorunlarına karşı çeşitli çözüm yolları aranmaktadır. Atıkların yakılması veya gömülmesi en çok uygulanan yöntemlerdir. Atıkların değerlendirilmesi ise en cazip yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada ise, bitümün modifikasyonunda piroliz yöntemi kullanılarak sıvılaştırılmış çörekotu küspesi kullanılmıştır. Bu ürünün çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak değerlendirilmesi sonucunda önemli miktarda oluşacak küspe (yan ürün) materyalinin, direkt hayvan yemi olarak kullanılamadığı (Atta 2003) için, bitüm modifikasyonunda değerlendirilmesi sonucunda hem ülke hem de ürünün tarımının yapıldığı yörenin sosyo-ekonomik bakımından kalkınmasına büyük katkı sağlayacaktır.

2.2. Esnek Kaplamalarda Oluşan Kusurlar

Esnek kaplamalar trafiğe açıldıktan sonra meydana gelen kusurlar (bozulmalar) genel olarak aşağıdaki nedenlere bağlıdır.

- Trafik etkisi
- İklim ve çevre etkisi
- Yapım ve dizayn hatalarının etkisi
- Malzeme hatalarının etkisi

Bu kusurlar başlıca üç tipde oluşmaktadır. Bunlar;

- Deformasyonlar
- Ayrışmalar
- Çatlamlar

olarak sınıflandırılabilir (Tunç 2001).

2.2.1 Deformasyonlar

Deformasyon, asfalt kaplama imalatından bir süre sonra görülen yapısal bozukluklardır. Bunlar kalıcı deformasyonlar (kalıcı şekil değiştirmeler) şeklinde olup yol eksen boyunca veya belirli kesimlerde yolun tüm kesitinde veya belirli kısımlarında bölgesel şekilde görülebilmektedir.

Deformasyonlar genel olarak düşük stabiliteli bitümlü sıcak karışımların imalatından kaynaklansa da;

- Kaplama tabakalarının yetersiz sıkıştırılması
- Aşınma tabakasında aşırı filler ve bitümlü bağlayıcı kullanımı
- Alt tabakalarda ve zeminde aşırı hacim değişikliği olması
- Tabaka kalınlıklarının yetersiz oluşu
- Yetersiz drenaj

gibi nedenler de önemli etkenlerdir (Tunç 2001). Başlıca deformasyonlar; tekerlek izleri, üniform olmayan (düzensiz) yüzey bozuklukları, bölgesel çökme (oturmalar), ondülasyonlar (dalgalanmalar ve yığılmalar), kabarmalar, lastik deseni oluşması olarak sıralanabilir.

2.2.2. Ayrışmalar (Yüzeysel kopma ve parçalanmalar)

Bu tip kusurlar, aşınma tabakasının trafik ve iklim etkisi ile küçük parçalar halinde ayrışması sonucu kopma ve parçalanma şeklinde görülür ve aşınma tabakasından agrega danelerinin koparak ayrılmasından kaynaklanır. Ayrışmalar genel olarak;

- Yapım hataları
- Düşük kaliteli malzeme (kirli ve ıslak agrega kullanımı)
- Serim sırasında segregasyon
- Uniform(homojen) olmayan karışım
- Yetersiz ve yüksek penetrasyonlu bitüm (yetersiz adezyon)

gibi nedenlerden oluşur. Bakım ve onarım ile başlangıçta bu tip kusurlar önlenmezse trafik ve iklim etkisi ile gitgide alan ve derinlik olarak artış göstererek kaplamanın yeniden yapılması zorunlu hale gelebilir. Ayrışmalar; çukurlar, sökülmeler (parça ve tabaka halinde) ve kaygan yüzeyler olarak sıralanabilir.

2.2.3. Çatlamalar

Çatlamalar kaplama yüzeyinde trafik, çevre ve iklimin etkisi ile çok çeşitli şekilde, genişlikte ve derinlikte oluşan kusurlardır. Çatlaklar genel olarak;

- Stabilite çatlakları
- Yorulma çatlakları
- Yansıma çatlakları

olarak sınıflandırılır.

Stabilite çatlakları, trafik yükleri etkisi ile kaplamanın altında oluşan çekme gerilmelerinin kaplamanın çekme mukavemetini aşması halinde tabakanın alt tarafından başlamakta ve zamanla kaplama yüzeyine çıkması sonucu oluşmaktadır. Bu nedenle, stabilite çatlakları yapısal çatlaklardır. Çünkü kaplamaya etki eden trafik yükleri kaplamanın her tabakasinda hem basınç hem de çekme gerilmeleri yaratmaktadır. Basınç gerilmeleri tabakanın üstünde maksimum iken çekme gerilmeleri ise tabakanın altında maksimumdur. Bu nedenle, stabilite çatlakları önce tabakaların altında oluşmakta ve trafiğin etkisiyle zamanla tabakaların üst tarafına doğru ilerlemektedir.

Yorulma çatlakları, ağır trafik yüklerinin tekrerrü ile kaplamanın yorulma mukavemetini aşması sonucu oluşmaktadır.

Yansıma çatlakları, bozulmuş bir esnek veya rijit kaplama üzerine yeniden bir kaplama (takviye) yapıldığında veya çimento stabilizasyonlu yarı rijit bir temel tabakası üzerindeki esnek kaplamalarda veya bir şekilde fleksibilitesi çok düşük temel tabakasinda oluşmuş çatlakların trafik ve iklim etkisi ile yaklaşık 45°'lik açıyla en üstteki tabakaya kadar ilerlemesi yani alttaki çatlakların yüzeye yansıması sonucu oluşmaktadır. Stabilite, yorulma ve yansıma çatlakları genel olarak trafik etkisi ile olurken çevre ve iklim etkisi ile (yani sıcaklık ve nemin değişmesi sonucu) oluşan büzülme çatlakları ise trafiğin etkisi ile büyüyerek belirgin hale gelir. Yorulma ve stabilite çatlakları kaplamanın mekanik özelliklerinden kaynaklanırken yansıma çatlağı ise alt tabakadaki çatlakların trafik ve iklim etkisi ile zamanla yüzeye çıkması sonucu oluşur. Esnek kaplamalarda oluşan çatlaklar daha ziyade yorulma çatlaklarıdır. Stabilite çatlakları kaplamanın düşük stabilitesinden kaynaklandığı için önlenilmesi mümkün iken trafik hacminin büyük olduğu yollarda yorulma çatlakları kaçınılmazdır. Kaplamanın çatlaklarından hava ve suyun kaplama içine nüfus etmesi sonucu bitümlü bağlayıcının oksidasyonu (sertleşmesi) diğer kusurların oluşmasına ve/veya hızlanmasına neden olduğundan dolayı çatlakların varlığı çok sakıncalıdır.

Düşük ısı çatlakları ise soğuk havalarda asfalt kaplamanın büzülmesiyle oluşur. Dolayısıyla bu tip çatlaklar diğer tip çatlaklara nazaran trafik etkilerinden değil iklimatik etkiler ile meydana gelmektedir. Çünkü büzülen kaplamada çekme gerilmeleri oluşur ve kaplamanın çekme mukavemetini aştığında bu tip çatlaklar meydana gelir. Düşük ısı çatlakları genel olarak;

- Asfalt kaplama yüzeylerinde oluşan
- Kaplamanın tüm kalınlığınca oluşan

olmak üzere iki gruba ayrılır. Asfalt kaplama yüzeylerinde oluşan kılcal çatlaklar bitümlü bağlayıcının ısı etkisiyle büzülerek yarattığı çekme gerilmeleri ile oluşurken kaplamanın tümünde oluşan çatlaklar ise don etkisiyle kabaran zeminin yarattığı çekme gerilmeleri ile meydana gelmektedir. Bu tip çatlaklar kaplamanın enine doğrultusunda eşit veya eşite yakın aralıkta oluşur. Çünkü kaplamanın ana büzülme hattı boyuna doğrultuda olduğundan bu tip çatlaklarda kaplamanın enine doğrultuda olmasına neden olur. Ayrıca ısı değişimlerinin sıklığı, çatlakların boyutunun ve özellikle genişliğinin zamanla artmasına neden olur.

Düşük ısı çatlağının oluşmasında en önemli faktör, bitümün penetrasyonu ve ısıya olan duyarlılığıdır. Soğuk havanın hüküm sürdüğü bölgelerde yumuşak (yüksek penetrasyonlu) ve ısıya az duyarlı bitüm kullanmak ile bu tip çatlakların azaltılması veya en azından geciktirilmesi mümkündür.

2.3. Bitüm Modifikasyonu

İyi dizayn edilmiş bir yol üstyapısında geleneksel bitümlü karışımlar oldukça başarılı bir şekilde hizmet vermektedir. Fakat gün geçtikçe yollar üzerindeki trafik hızlı şekilde artmaktadır. 2000 li yıllarda bu ihtiyacın daha da artacağı düşüncesiyle kalitenin artırılması amaçlanmaktadır. Bunu gerçekleştirmek için birçok modifiye bitüm geliştirilmiştir.

Esnek kaplamaların gerek stabilite gerekse performans yönünden üstün nitelikli, daha uzun ömürlü, bakım–onarım maliyetin daha az olması istenmektedir. Bu nedenle de esnek kaplamaların esas elemanlarından biri olan bitüm modifiye

edilerek esnek kaplamaların performansları arttırılmaya çalışılmaktadır. Bunun için de katkı maddesi olarak, kullanılmış otomobil lastikleri, plastik atıklar, kül ve petrollü sondaj atıkları kullanılmıştır.

Birçok yolda yolun büyük bir bölümü başarılı bir şekilde hizmet verirken, yolların basıncın daha fazla olduğu bazı bölümlerinde, diğer bölümlerinden daha erken bozulmalar görülmektedir. Örneğin köprülerde özel malzemeler kullanılması gerektiğini herkes bilir. Fakat diğer kritik bölgelerde yapım ve bakım sırasında daha fazla özüne ihtiyaç vardır. Bozulmalar sırasında şeridin bakıma alınmasıyla trafiğin yavaşlatılması çok büyük ekonomik masraflar ortaya çıkarmaktadır. İngiltere’de otoyolda bir şeridin bakıma alınarak kapatılması günlük 20000 £ ekstra masrafa neden olmaktadır.

2.3.1. Bitümün modifiye edilme nedenleri

Genel olarak bitümün modifiye edilme sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Ertekin 2003):

1. Düşük servis sıcaklıklarında daha esnek karışımlar elde etmek ve böylece kalıcı deformasyonları azaltmak,
2. Yüksek servis sıcaklıklarında daha sert karışımlar elde etmek ve böylece tekerlek izlerini azaltmak,
3. Kayma direnci yüksek yüzeyler elde etmek,
4. Karışımların stabilitesini ve mukavemetini arttırmak,
5. Karışımların yorulma direncini arttırmak,
6. Yaşlanmış bitümlü bağlayıcıları gençleştirmek,
7. Düşük kaliteli agregaları kullanılır hale getirmek,
8. Agregaların üzerinde daha kalın bağlayıcı filmleri oluşturarak, bağlayıcı ve agregaların birbirine yapışma özelliğini artırarak, soyulmayı azaltmak,
9. Akmayı ya da kusmayı azaltmak,
10. Yakıt dökülmelerine karşı direnci sağlamak,

11. Kaplama tabakalarının kalınlıklarını azaltmak ve daha ince aşınma tabakalarının kullanımını sağlamak,
12. Çatlakları geciktirmek,
13. Uygulama alanlarını artırmak,
14. Absorpsiyonu minimize etmek,
15. Kaplamaların performansını yükseltmek,
16. Kaplamaların uzun vadede ekonomik olmasını sağlamak

Bağlayıcıya veya karışıma çeşitli katkı maddeleri ilave edilmesiyle bu özellikler tam olmasa da kısmen sağlanabilmektedir.

Ülkemizde ve Dünya’da bitüm modifikasyonu ve biyokütle sıvılaştırması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu bölümde bitümün modifiye edilmesi ve biyokütlenin sıvılaştırılması ile ilgili bazı çalışmalar özetlenmiş ve ayrı ayrı ele alınmıştır.

2.4. Bitümün Modifiye Edilmesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Esnek kaplamaların gerek stabilite gerekse performans yönünden üstün nitelikli, daha uzun ömürlü, bakım-onarım maliyetin daha az olması istenmektedir. Bu nedenle de esnek kaplamaların esas elemanlarından biri olan bitüm modifiye edilerek esnek kaplamaların performansları arttırılmaya çalışılmaktadır.

Çetin, A. 1997’de yaptığı çalışmada; otomobil lastiği, plastik (polietilen), kül, petrollü sondaj atığı ve mermer tozu gibi endüstriyel atıkların asfalt beton karışımları üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Çalışmada kullanılan bitüm ve agregası Türk Standartlarına göre seçilmiştir. Lastik parçaları, taşıt lastiklerinin dilimlenmesinden elde edilmiştir. Lastik ve plastik parçalarının miktarı %5, %10 ve %20 olarak seçilmiştir. Karışımlarda kullanılan lastik tozları, kül, petrollü sondaj atığı, mermer tozu, kireç ve çimento agreganın filler malzemesi ile yer değiştirilmiştir. Filler malzemenin miktarı agreganın % 5’i olarak seçilmiştir.

Çalışmada kullanılan kül kömürle çalışan enerji santralinden elde edilmiştir. Petrollü sondaj atığı ise petrol kuyularından elde edilmiştir. Lastik ve plastik ilave edilen asfalt beton kaplama karışımları ve lastik tozu, kül, petrollü sondaj atığı, mermer tozu, kireç ve çimento gibi malzemelerin filler olarak ilave edildiği asfalt beton karışımları üzerinde marshall stabilite, akma deneyi, serbest basınç deneyi ve su hasarı deneyleri yapılmıştır. Lastik parçalarının dane çapı ve miktarı artarken, marshall stabilite ve hacim özgül ağırlık değerleri azalmıştır. Lastik parçaları ilave edilen asfalt beton karışımlarının boşluk oranı ve akma değerleri ise artmıştır. 4-200 nolu elekler arasında kalan lastik parçaların % 10 oranında ilave edildiği asfalt beton karışımlarından en iyi dolaylı çekme değerleri elde edilmiştir. Plastik ilavesi, asfalt beton kaplama karışımlarının marshall stabilite ve dolaylı çekme mukavemeti değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır. Filler malzemesi olarak kullanılan kül asfalt beton karışımlarının Marshall stabilite, dolaylı çekme mukavemeti ve serbest basınç değerlerini önemli ölçüde etkilemezken, petrollü sondaj çamuru asfalt beton karışımlarının dolaylı çekme mukavemetini (konvansiyonel asfalt karışımların % 25'i oranında) azaltmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Marshall stabilitesi, dolaylı çekme gerilmesi ve serbest basınç gerilmesi deneylerine göre, filler olarak kullanılan malzemeler arasında en iyi sonucu kireç ilavesinin verdiği görülmüştür. Lastik ve plastik ilave edilen asfalt betonu kaplama karışımların elastik özelliklerinin iyileştiği ve çatlamların azaldığı anlaşılmıştır.

Çelik 2000'de yaptığı çalışmada lastikle modifiye edilmiş bitümlü asfalt betonunun yorulma davranışının laboratuvar özellikleri incelemiş ve parçalanmış otomobil lastiği ile modifiye edilmiş bağlayıcının asfalt betonunun yorulma davranışına etkisi değerlendirmiştir. Kiriş numunelerinin yorulma sürelerini belirlemek için sabit basınç deney yöntemi kullanılmıştır. Bu çerçevede, asfalt betonunun yorulma davranışına lastikle modifiye edilmiş bitümün ve farklı bağlayıcı oranlarının (optimum bağlayıcı oranının % 0.5 üstü ve % 0.5 altı) etkisi incelenmiştir. Bitümün otomobil lastiği ile modifikasyonu, asfalt betonunun yorulma süresini önemli ölçüde artırmıştır. % 5 oranında küçük bir katkı, 50 penetrasyon bitüm için yorulma süresini 2 kat artırırken 100 penetrasyon bitümle yapılan modifikasyon sonucu yorulma süresinin 23 kat arttığı gözlenmiştir.

Çelik 2003'de yaptığı çalışmada; vulkanize otomobil lastik parçacıkları ile modifiye edilmiş bitümlerin Penetrasyon İndisini (PI) incelemiştir. Dört farklı boyutta vulkanize otomobil lastik parçacıkları, 2, 5, 10 ve 20 oranlarında, 50 ve 100 penetrasyon dereceli iki farklı temel bitüm içerisine 160 °C de farklı karıştırma sürelerinde (1/2, 2, 4 ve 6 saat) karıştırılmıştır. Otomobil lastiği ile modifiye edilmiş bitümlerin Yumuşama Noktası ve Penetrasyon değerlerine bağlı olarak belirlenen Penetrasyon İndisi değerleri verilmiş, Penetrasyon değerleri ile ölçülmüş viskozite değerleri arasındaki ilişki incelenmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır. 50 penetrasyon dereceli bitüme belirli bir oranda (%5) lastik katkısı ile bağlayıcının sıcaklık hassasiyetinin arttığı, bu miktarın üzerinde yapılan lastik katkısında ise sıcaklık hassasiyeti azaldığı gözlenmiştir. 100 penetrasyon dereceli bitüme yapılan lastik katkısının ise bağlayıcının sıcaklık hassasiyetini düşürdüğü gözlenmiştir. Farklı lastik boyutları ilave edilerek elde edilen bağlayıcıların tümünde de lastik katkı oranı artırıldıkça sıcaklık hassasiyetinde dereceli bir azalma görülmüştür. Bitümlü bağlayıcılarda penetrasyon ile viskozite arasında bir ilişki vardır. Bu çalışmada, lastikle modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcılardaki bu ilişkinin farkı ve derecesi de ortaya konmuştur.

Çelik ve ark. 2007'de yaptıkları çalışmada değişik filler cinslerinin BSK' ın Marshall Stabilitesi ve Dolaylı Çekme Modülüne etkisini incelemişlerdir. Bunun için Carboniferous-Triassic kaya tozu ve Magnezit tozu karışım içerisinde filler olarak kullanılmış, elde edilen karışımın özellikleri kalker tozu kullanılarak hazırlanan karışımların özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Bunun için, 50-70 penetrasyonlu bitümlü bağlayıcı ve sürekli derecelenmiş granülometriye sahip kırılmış kireçtaşı kullanılmıştır. Sonuçta; Magnezit tozu ve Carboniferous-Triassic kayaç tozu ile yapılan karışımlarda Marshall Stabilite, Marshall Oranı ve Dolaylı Çekme Modülü değerlerinin kontrol karışım ile karşılaştırıldığında çok değişmediği hatta biraz daha yüksek değerler elde edildiği gözlemlenmiştir. Önerilen en uygun bağlayıcı oranı incelenen filler ile yapılan karışımlarda kontrol karışıma göre biraz artmıştır. Magnezit tozu ve Carboniferous-Triassic kayaç tozu filler olarak bitümlü sıcak karışımlarda kullanılabilir.

Fortier ve Vinson 1998'de yapmış oldukları çalışmada; modifiye edilmiş asfalt beton numunelerin yaşlanma performansını ve düşük ısı çatlaklarını

incelemişlerdir. Bu çalışmada, bitüme lateks polimer, etilen akrilat kopolimer, kauçuk tozu, elastomer ve polipropilen - fiber karışımı eklenerek beş ayrı modifiye bağlayıcı elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda kırış eğilme deneyine tabi tutulan numunelerden sadece lateks polimer ve kauçuk tozu defleksiyonu ve yumuşaklığı arttırmıştır. Yaşlandırılmış numunelerden ise sadece elastomer katkılı karışım düşük ısı çatlaklarına karşı dayanımı arttırmıştır.

Hınıslıoğlu ve Ağar 2003'de yaptıkları çalışmada; yüksek yoğunluklu polietilen içeren (HDPE) değişik plastik atıkların asfalt betonunda polimer katkısı olarak kullanılabilme ihtimalini incelemişlerdir. HDPE'nin bağlayıcı modifiye edici olarak etkisi; farklı karıştırma zamanları, karışım ısıları ve HDPE içeriklerinde marshall stabilite, akma ve stabilite akma oranı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sıcak karışım asfaltta kullanılan bağlayıcı, HDPE ile % 4, 6 ve 8 oranlarında karıştırılarak (optimum bitüm içeriğinde) ve AC 20 çimentosu kullanılarak, 145, 155 ve 165 °C sıcaklıklarda, 5, 15, 30 dk' lik karıştırma sürelerinde hazırlanmıştır. HDPE ile modifiye edilmiş asfalt betonunda marshall stabilite değeri ve deformasyon direncinde önemli derecede artış görülmüştür. % 4 HDPE, 165 °C karıştırma sıcaklığı ve 30 dk karıştırma zamanı marshall stabilite, akma ve marshall oranları için optimum şartlar olarak tespit edilmiştir. Marshall oranlarındaki % 50 artış kontrol karışımlarıyla kıyaslanmıştır. Sonuç olarak atık HDPE ile modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıların, yüksek stabilitelerinden ve Marshall oranlarından dolayı kalıcı deformasyona karşı daha iyi direnç gösterdiği ve bu şekilde plastik malzemelerin geri dönüşümü sağlandığı gibi çevrenin korunmasına da katkıda bulunulduğu sonuçlarına varılmıştır.

Roberts ve Lytton 1987'de yaptığı çalışmada, esnek hava alanı kaplamalarında bitüm-lastik bağlayıcılarını kullandıkları bir karışım dizaynı yapmışlardır. Bu çalışmada, kullanılmış araba lastiklerin öğütülmesiyle elde edilen lastik parçalarının ilave edildiği iki tip bitüm-lastik karışımı kullanılmıştır. A tipi karışım %25, B tipi karışım ise %18 oranında lastik parçalarını içermektedir. Hazırlanan marshall numunelerinde bu iki tip malzeme kullanılmış ve başarılı bir karışım elde edilmiştir. Aynı oranda bağlayıcı içeren lastiksiz karışımlarla karşılaştırdığında elde edilen stabilitenin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Stuart 1993' de kimyasal modifiyerler kullanarak yapmış olduğu çalışmada, bitüme % 1.5 oranında krom trioksit (CrO₃), % 6 oranında maleik anhidrit (MAH) ve % 0.75 oranında furfural katılarak elde edilen karışımları incelemiştir. Karışımların geri dönüşümü yapılarak elde edilen bağlayıcıların penetrasyon ve viskozite bilgileri belirlenmiş, bu bilgilerden yola çıkarak modifiyeli bitümlerin saf bitüme göre yüksek sıcaklıklarda daha sert, düşük sıcaklıklarda ise daha yumuşak olduğu saptanmıştır.

Şengöz ve Topal 2004'de yaptıkları çalışmada, bitümlü çatı yalıtım malzemesi atıklarının sıcak karışım asfalt içerisinde kullanılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Servis ömürlerinin sonunda bu malzemeler diğer birçok malzemede olduğu gibi atık hale gelmekte ve zamanla çevre kirliliği yaratmaktadır. Çalışmada, atık malzeme asfalt betonu karışımına % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 oranlarında katılarak optimum binder içeriğinde en iyi stabilite değerine % 5 oranında ulaşılmıştır. Eklenen atık malzemenin optimum yüzdesi belirlendikten sonra, numuneler "lastik izi deformasyon" testine tabi tutulmuşlardır. Yapılan hesaplamalar neticesinde, atık malzeme içeren asfalt betonunun bağlayıcı içeriği, bu malzeme katıldığı zaman % 0.5-1 arasında azaltılabilmektedir. Deney sonuçları, bitümlü atık çatı yalıtım malzemesinin BSK 'da kullanıldığı zaman, karışımın Marshall stabilitesini ve lastik izi deformasyon direncini geliştirdiğini göstermiştir.

Tayfur ve arkadaşlarının 2007'de, modifiye asfalt karışımları ve mekanik özelliklerini değerlendirmek için yaptıkları çalışmada, beş modifiye asfalt karışımı ile çalışarak, sıcak asfalt karışımlarının deformasyon dirençlerini incelemiştir. Modifiyer olarak polialfaolefin (AP, bitüm kütlelerinin %6'sı), selüloz fiber (SE, mineral agrega kütlelerinin %0.4'ü kadar direk karıştırma plentine), poliolefin (PE, bitüm kütlelerinin % 0.4-1 arasında, karışıma toplam agrega kütlelerinin %0.6'sı kadar), bitümlü selüloz fiber karışımı (BE, toplam karışım kütlelerinin %0.6 'sı kadar direk karıştırma plentine) ve stiren bütadien stiren kopolimeri (SBS, bitüm kütlelerinin %5'i kadar) kullanmışlardır. Karışım için Çorlu yöresinden temin ettikleri kaba agrega (bazalt), Gebze yöresinden temin ettikleri filler agrega (kalkerli) kullanılmıştır. Farklı yükleme ve sıcaklıklar için indirekt gerilme, sünme ve LCPC kırılma testi modifiye bitümlere uygulanmış, kırılma ve sünme test

sonuçlarında SBS karışımları için en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Karışımların Marshall stabilitelerini AP hariç genellikle yüksek bulmuşlardır.

Wen ve ark. 2001'de yaptıkları çalışmada, SBS karışımlarının kükürt varlığında vulkanizasyon karakteristiklerini araştırmışlardır. Karışımın kükürtle vulkanizasyonunun 140 °C den daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğini belirtmişler, 150-180 °C arasında karışımın iyileşme oranının sıcaklığın artışı ile beraber önemli ölçüde arttığını tespit etmişlerdir. Gerek SBS miktarı gerekse kükürt miktarı karışımın vulkanizasyonuna etkili olmuştur. Bitüm 160 °C a kadar ısıtılmış ve karışım homojen oluncaya kadar 1 saat karıştırmaya devam edilmiştir. Sonra sıcaklık 120 °C a kadar düşürülmüş ve karışımın içerisine kükürt ilave edilmiştir. Düşük hızda 15 dakika karışım homojen oluncaya kadar karıştırmaya devam edilmiştir. Sonuçta kütlece % 5 kükürt, kütlece % 6 SBS, 180 °C da 4000 rpm karıştırma hızında 60 dakikalık karıştırmanın uygun olduğunu tespit etmişlerdir.

2.5. Biyokütlenin Sıvılaştırılması İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta (250-400°C), yüksek basınçta (≈ 150 bar) katalizör, hidrojen (H_2) veya karbon monoksit (CO) varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürünün elde edildiği bir süreçtir. Sıvılaştırmada asıl amaç, maksimum verim ve sıvı ürünün minimum oksijen içermesi için reaksiyon mekanizmasının ve reaksiyon hızının kontrolüdür.

Açıkalın ve ark. 2005'de yaptıkları çalışmada, biyokütle atık maddesi olan çam ağacı kabuklarının sıvılaştırılması sırasında sıcaklık, basınç, çözücü karışımı/çam ağacı kabuğu oranı ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının sıvılaştırma verimi üzerindeki etkisini istatistiksel olarak incelemişlerdir. 250 ml kapasiteli manyetik karıştırıcılı bir otoklav; çözücü olarak tetralin+kreozot yağı karışımı, ortam gazı olarak ise hidrojen kullanılarak bir saat gerçekleştirilen reaksiyonlar merkezi bileşik deneysel tasarıma uygun gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma sonucu oluşan sıvı ürünler Soxhlet ekstraksiyonu uygulanarak, yağ,

asfalten, preasfalten ve artık kesimlerine ayrılmıştır. Sıcaklık, basınç, çözücü karışımı/ağaç kabuğu oranı ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı parametrelerinin çalışma aralıkları sırasıyla 300-400°C, 10-50 atm, 1/1-5/1 ve 0/1-1/1 olarak alınmış ve elde edilen bulgular temelinde, yağ+gaz, asfalten ve preasfalten verimleri, toplam dönüşümler için model denklemler geliştirilerek optimizasyon çalışması yapılmıştır. Sonuç olarak sıcaklığın ve ilk hidrojen basıncının yağ+gaz verimi üzerinde en etkili parametreler olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca asfalten ve preasfalten üzerinde en etkili parametrelerin sıcaklık ve tetralin/çözücü karışımı olduğu ve toplam dönüşümün en çok sıcaklık ve çözücü karışımı/ağaç kabuğu oranından etkilendiğini saptamışlardır.

Angın ve Şensöz 2004'de yaptıkları çalışmada, aspir tohumu pres küspesinin piroliz deneylerini statik Heinze retortunda (400 cm³), 400-600°C sıcaklık aralığında, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirmişler, sıvı ürün verimini göz önüne alarak en uygun piroliz koşullarını araştırmışlardır. Deneysel çalışma sonunda, en yüksek sıvı ürün verimini (%33.82) 50°C/dk ısıtma hızında ve 500°C sıcaklıkta elde etmişlerdir.

Cao ve ark. 2004'de yaptıkları çalışmada, mısır koçanlarının azot gazı ortamında, 600°C'den düşük sıcaklıklarda, 30 K/dk ısıtma hızında ve 200 ml hacimli paslanmaz çelikten yapılmış boru tipi bir reaktörde pirolizini gerçekleştirmişler, sıvı ve gaz ürünlerin özelliklerini belirlemişlerdir. Piroliz sonunda %34-40.96 (ağ.) oranında sıvı, %27-40.96 oranında gaz ve %23.60-31.60 oranında katı ürün elde etmişlerdir. 350-400°C sıcaklık aralığında çalıştıklarında çıkan gaz ürünün %80-95'inin CO₂ ve CO'ten, geri kalanının ise H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ ve C₃H₈'den oluştuğunu gözlerken daha yüksek sıcaklıkta (450-500°C) çalıştıklarında CO₂ ve CO veriminin %50'ye düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Das ve Ganesh 2003'de yaptıkları çalışmada ceviz kabuklarının pirolizini 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda, 5 kPa vakum altında sıkıştırılmış yataklı vakum piroliz ünitesinde gerçekleştirmişler ve sıcaklığın ürün dağılımı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Piroliz sonunda oluşan toplam sıvı ürünün verimi 400°C'de %37 iken, 500-550°C aralığında maksimum değerine, yani %42'ye ulaşmış, 600°C'de ise %36'ya düşmüştür. 400-600°C aralığında %19-23 oranında kok (maksimum 400°C'de) oluşmuş, maksimum gaz ürün verimini (yaklaşık %14-20)

600°C’de elde etmişlerdir. Sonuç olarak, ceviz kabuklarından elde ettikleri sıvı yakıtın petrol türevi yakıtların özellikleri ile hemen hemen aynı olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca, sıvı ürünün ısı değeri 40 MJ/kg, kül içeriğinin %0,01 olduğunu ve su miktarının %3-3.5 (ağ.) arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

El-Gayar ve McAuliffe 1997’de yaptıkları çalışmada, selülozik numunelerin 350-400°C sıcaklık aralığında, 2 saat süre ile, 20 atm’lik çeşitli indirgeyici gaz ortamlarında, aromatik çözücü varlığında ve nikel katalizör kullanılarak sıvılaştırma işlemini incelemişlerdir. H₂ gaz ortamında, CO ve N₂’ye göre daha yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlandığını bildirmişlerdir. Sıcaklığın 350°C’den 400°C’ye çıkmasıyla toplam dönüşüm ve yağ veriminde az da olsa bir düşüş olduğunu, buna karşın gaz ürün veriminin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, artan sıcaklık ile yağdaki oksijen içeriğinin azaldığını gözlemlemişlerdir.

Kar 2008’de yaptığı çalışmada, çörekotu küspesinin piroliz yöntemi ile sıvı ürün (bio-oil)’e dönüştürülme olanaklarını araştırmıştır. Sıvı ürün bakımından optimum şartların (piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı, azot gazı akış hızı, alıkonma zamanı ve yoğunlaşma sıcaklığı) belirlenmesi amacıyla sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda belirlenen optimum şartlarda (450 °C, dp>850 µm, 35 °C/dak, 200 cm³ / dak, 30 dak ve -20 °C) yapılan piroliz deneyleri neticesinde % 44.37 verimle H/C=1.65 ve ısı değeri 38.22 MJ/kg olan bio-oil elde edilmiştir. Elde edilen bu değerin literatürde benzer sistemlerde farklı yağlı tohum pres küspesi ve diğer fabrika atıkları ile yapılan piroliz çalışmaları neticesinde elde edilen verimlerden yüksek olduğu gözlenmiştir.

Moghtaderi ve ark. 2004’de yaptıkları çalışmada, düşük (10°C/dk) ve yüksek (50°C/dk) ısıtma hızlarında, 200-400°C sıcaklıkları arasında çam kozalağı (0.09-0.125 mm) ile kömürün (0.045-0.063 mm) birlikte pirolizini incelemişlerdir. Düşük ısıtma hızında gerçekleşen piroliz için yatay boru tipi reaktör; yüksek ısıtma hızı deneyleri için düşey tipli elektrik ısıtıcılı bir tüp fırın kullanmışlardır. Düşük ısıtma hızında, kömürle %5, 10, 25, 50 ve 75 oranlarında; yüksek ısıtma hızında ise kömürle %5 ve 10 oranlarında karıştırılan çam kozalağının piroliz sonuçları, çam kozalağının karışımdaki miktarının arttıkça kok veriminin azaldığını, sıvı ve gaz veriminin de arttığını ortaya koymuştur.

Yamada ve Ono 1999'da yaptıkları çalışmada, odun ve selüloz numunelerinin sıvılaştırma işlemlerini 120-150°C'de etil karbonat ve propilen karbonat varlığında, katalizör olarak %97 H₂SO₄ kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Odun numunelerinin 120°C'de etilen karbonat varlığında 60 dakika içinde %10 (ağ) artık oluşturduğunu, selülozun ise 20 dakika sonunda neredeyse tamamen sıvılaştığını belirtmişlerdir.

Yılgin ve Pehlivan 2004'de yaptıkları çalışmada, kavak odununun, genellikle lignosellülozik materyallerin yüksek sıcaklıklardaki sulu ortamda sıvılaştırılmalarında katalizör olarak kullanılan, HCl, HCOOH ve Na₂CO₃ gibi bileşikler beraberinde oda sıcaklığında öğütülmesinin ve boyut küçültmenin sıvılaştırma prosesindeki sıvı ürün verimine etkisinin araştırılmasını amaçlamışlardır. Başlangıçtaki mekanik çözünürleştirmede mineral asidin (HCl) diğer katalizörlerden daha etkili olduğu bulunmuştur. Sıvılaştırma prosesi üzerine odun tane boyutunun etkilerini araştırmak için yapılan deneylerde, odun çamurunun talaş ve odun tozundan daha yüksek verimle sıvılaştırılabildiği gözlenmiştir. Odun çamurundan elde edilen yağ verimleri 300 ve 350°C'de sırası ile %48.5 ve %49.4 bulunmuştur. Sıvılaştırmada daha yüksek yağ verimini önceden odun tanelerine çözücü işleminin sağladığı sonucuna varılmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu numunesi bitümlü bağlayıcının modifikasyonunda kullanılarak, bitümlü bağlayıcının reolojik özelliklerindeki değişim belirlenecektir.

3.1. Materyal

3.1.1. Bitüm

Bu çalışmada bağlayıcı malzeme olarak İzmit rafinerisine ait 50/70 penetrasyonlu bitüm kullanılmıştır. Kullanılan bitümün şartname limitleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan bitümün şartname limitleri (KGM 2006)

SIRA NO	DENEY ADI	DENEY STANDARDI	B 50/70 BİTÜM SINIFI
1	PENETRASYON, (25 °C) 0.1 mm	TS 118 EN 1426	50-70
2	YUMUŞAMA NOKTASI °C	TS 120 EN 1427	46-54
3	İNCE FİLM HALİNDE ISITMA DENEYİ (163 °C’de 5 saat)	TS EN 12607-2	
3.1	KÜTLE DEĞİŞİMİ, % (maksimum)		0.5

3.1.2. Çörekotu

Çörekotu düğünçiçeğigiller (Ranunculaceae) familyasındandır, 20 den fazla türü vardır. Yaygın olarak bilinen üç türü; Mısır çörekotu, Şam çörekotu ve Kır çörekotudur. Şekil 3.1’de çörekotu bitkisi ve çiçeği, Şekil 3.2’de ise çörekotu gösterilmiştir (URL4).

Özellikle Doğu Akdeniz Ülkelerinde yaygın olan bu bitkinin, bu gün birçok ülkede (Kuzey Afrika, Hindistan, Mısır, Türkiye vb.) tarımı yapılmaktadır. Türkiye’de ise birçok yörede özellikle de Afyon, Burdur, Isparta ve Konya yörelerinde yetiştirilmektedir (Baytop 1999, Türker ve Bayrak 1997). Çizelge 3.2’de Türkiye’de çörekotu tohumu için 2001–2003 yılları arasında gerçekleşen ithalat-ihracat verileri ve döviz karşılıkları verilmiştir (Özgüven ve ark. 2005).

Çizelge 3.2. Türkiye’de çörekotu tohumu için 2001-2003 yılları arasında gerçekleşen ithalat-ihracat verileri ve döviz karşılıkları

İhracat – İthalat değerleri ve döviz karşılıkları								
Yıl	2001		2002		2003		Ortalama	
Birim	ton	1000 \$	ton	1000 \$	ton	1000 \$	ton	1000 \$
İhracat	160	244	102	142	112	149	125	178
İthalat	50	26	764	270	476	196	430	164

Çörekotunun; tohumu, yağı ve esansı (eterik yağı) olmak üzere üç ürünü bulunmaktadır.

Bitkinin ekimi ilkbahar aylarında gerçekleştirilir ve çiçeklenme zamanı iklim şartlarına bağlı olmakla birlikte, normal mevsim şartlarında Haziran-Temmuz aylarında çiçek açar. Hasat zamanı ise, kapsüller koyu kahverengi olunca (Ağustos-Eylül ayları arasında) gerçekleştirilir. Verim ise; yine iklim şartlarına, tarım tekniğine ve toprağın yapısına bağlı olarak değişmekle birlikte, ortalama olarak 170-240 kg tohum/dekar arasında gerçekleştiği belirtilmektedir (Ceylan 1987). Bu türün en büyük özelliklerinden biri de, bitkinin gelişimi çok hızlı olduğu için ikinci ürün olarak da tarımı yapılabilecek özelliktedir (Akçasu ve Kavalalı 1985).



Şekil 3.1. Çörekotu bitkisi ve çiçeği



Şekil.3.2.Çörekotu

3.1.2.1. Sıvılaştırılmış çörekotu küspesi

Deneyisel çalışmalarda katkı malzemesi olarak piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu küspesi kullanılmış ve bitüm içerisine % 3 ve % 6 oranlarında karıştırılarak sonuçlar incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi; Yüksek Kimya Mühendisi Dr. Yakup Kar'ın "Konya Yöresinde Yetişen Çörek Otu Tohumunun Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi" adlı doktora tez çalışmasında kullanmış olduğu, 300°C- 800°C arasındaki sıcaklıklarda ve değişik piroliz şartlarında elde edilen sıvı ürünlerin toplamıdır. Deneyde kullanılan optimum şartlarda elde edilen bio-oilin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Optimum şartlarda elde edilen bio-oilin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Kar 2008)

Özellikler	Değer
Yoğunluk (20 °C)	970.25 kg/ m ³
Viskozite (50 °C)	63.42 cSt
Özgül Ağırlık (20 °C)	0.97
Isıl değer (Üst ısı değer)	38.22 MJ/kg
Elementel analiz değerleri ve kaba formül	
C (%)	75.21
H (%)	10.35
N (%)	3.70
S (%)	0.20
O ^a (%)	10.54
H/C	1.65
O/C	0.14
Molar Gösterim	CH _{1.651} O _{0.105} N _{0.042} S _{0.001}

3.2. Metot

3.2.1. Yenilenebilir Enerji

Enerji; sanayinin, üretimin, gelişmenin ve kalkınmanın en temel girdisidir. Gerek dünyada ve gerekse ülkemizde nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere paralel olarak enerji tüketimi hızla artmaktadır. Dünya; enerji gereksiniminin %80'ini fosil yakıtlardan karşılarken halen kullanılan petrol ve fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olduğu bilinmektedir. Bir yandan fosil yakıt rezervlerinin

azalması, diğer yandan artan çevre kirliliği ve doğanın tahribi sebebiyle alternatif enerji kaynağı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir (URL3).

3.2.1.1. Dünya’da yenilenebilir enerji

Yeryüzünün üçte birini kaplayan ormanlar dünya biyokütle potansiyelinin % 70’ini oluşturmaktadır. Odunun enerji amaçlı kullanımı gelişmiş ülkelerde küçük oranlarda kalırken, dünya genelinde kesilen ağaçların yaklaşık % 50’si yakma amaçlı kullanılabilir. Ormancılık, orman alanlarının yaklaşık % 10’unda uygulanmaktadır. Kesilen ağaçların önemli bir kısmı ekonomik olmadığı için kullanılmadan ormanda çürümeye terk edilmektedir. Oysa sanayileşmiş ülkelerde hemen hemen tüm atık odunlar (dallar, kabuklar, ince çaplı odunlar) kullanılmaktadır. Örneğin Almanya’da ormanlarda ve odun endüstrisinde ortaya çıkan atıkların yıllık 3.5 - 4 milyon ton taşkömürü eşdeğeri olduğu tahmin edilmektedir (Demirbaş 2001b).

Avrupa Birliği temiz enerji kaynaklarının kullanımını desteklemektedir. Avrupa Birliği’ne üye ülkeler 2000 yılındaki enerji ihtiyaçlarının %6’sını yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlamışlardır. Biyokütle, bu kaynaklar içinde %55’lik bir paya sahiptir. AB ülkeleri, 27 Kasım 2001 tarihli yönergede (2001/77/EC) 2010 yılında toplam enerji tüketiminin %22’sini yenilenebilir kaynaklardan sağlamayı taahhüt etmiştir. Bu yönerge de 2010 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarının dağılımının,

Rüzgar enerjisi	: % 4
Jeotermal enerji	: % 3
Hidrolik enerji	: % 17
Güneş enerjisi	: % 2
Biyokütle enerjisi	: % 74

şeklinde olacağı tahmin edilmektedir. Görüldüğü gibi burada en büyük pay biyoyakıtlara yani biyokütle enerjisine aittir. AB’de, Kyoto Protokolü çerçevesinde CO₂ emisyonlarının azaltılması konusunda biyoyakıtlar özellikle biyomotorin özel bir yere sahiptir (Karaosmanoğlu 2003).

Dünya genelinde ülkeler, ekonomik, çevresel ve sosyal özellikleri nedeniyle yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma ve uygulama çalışmaları yapmaktadır. Çizelge 3.4.’de Dünya’da biyokütle enerji kullanımı verilmiştir.

Çizelge 3.4. Dünya’da biyokütle enerji kullanımı (Tetik 1997)

Ülkeler	Nüfus	Yüzölçümü (Mha)	Toplam Enerji Kullanımı (MTEP)	Biyokütle Enerji Kullanımı (MTEP)			
				Dünya Enerji Konseyi Verileri		Birleşmiş Milletler Verileri	Biyokütle Enerji Kullanıcıları Birliği Verileri
				Klasik	Modern		
Endüstrileşmiş Ülkeler							
Kuzey Amerika	276	1833	2277	38	19	96	-
Batı Avrupa	454	355	1379	20	10	32	-
Doğu Avrupa	389	2342	1637	20	10	44	-
Japonya ve Avusturya	144	827	503	4	10	1	-
TOPLAM	1263	5357	5796	92	7	173	132
Gelişmekte Olan Ülkeler							
Latin Amerika	448	2016	417	125	46	88	-
Ortadoğu ve Kuzey Afrika	271	1190	294	21	0	15	-
Orta Afrika	501	2363	291	141	5	180	-
Pasifik ve Güneydoğu Asya	1663	1281	1091	347	16	331	-
Güney Asya	1146	752	498	207	8	296	-
TOPLAM	4029	7602	2591	838	75	910	-
TOPLAM DÜNYA	5292	12959	8387	1051		1083	880

Türkiye ise sadece odun, bitki ve hayvan atık/artıklarından yakacak olarak ısınma ve pişirmede yararlanmakta ve maalesef dünyadaki modern biyokütle kullanım eğiliminin dışında kalmaktadır. 1995 yılı verilerine göre odun ve tezeğin enerji üretimi içindeki payı sırasıyla %30 ve %10 oranındadır. Türkiye’de her yıl yaklaşık olarak 250×10^6 ton kadar taze çiftlik gübresi elde edilmekte ve bu 20×10^6 milyon kadar büyükbaş hayvanın dışkılarından meydana gelmektedir. Bu miktarın ancak 15×10^6 tonu tezek olarak kullanılmaktadır (Akkoyunlu 2003). Ancak, son

yıllarda azalan ormanlar ve hayvancılıkta görülen gerileme ile doğal gaz ve kömür gibi ithal ürünlerin artması bu oranları daha da azaltmıştır. Oysa Türkiye’de 135 milyon ton yenilenebilir biyokütle enerji kaynağı olduğu bilinmektedir. Teknik bakımdan ise ülkemizde potansiyel biyokütle kaynağının 65 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Yorgun ve ark. 2001). Türkiye’nin hayvansal ve bitkisel atık miktarı 10.3 Mtep değerindedir ve bu değer, ülkemiz toplam enerji tüketiminin %13’üne karşılık gelmektedir.

Bunlar dikkate alındığında ülkemizde modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliğinin azalması açısından önem taşımaktadır.

3.2.1.2. Türkiye’de yenilenebilir enerji

Ülkemizde yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları açısından iyi bir potansiyel bulunmakta ve ülkemiz enerji tüketimi içinde hidroelektrik enerji dışındaki yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım payının %8.9 olduğu bilinmektedir. Bu kaynakların kendi içerisindeki dağılımları ise şöyledir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2003):

Odun	: %75.6
Hayvan ve bitki atıkları	: %21.4
Jeotermal	: %1.5
Güneş enerjisi	: %1.5

Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları açısından büyük bir potansiyele sahip olmasına karşın, yenilenebilir enerji kaynaklarının genel enerji üretimindeki payı oldukça düşüktür (Acaroğlu 2004).

Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri ve üretim değerleri Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli ve üretim değerleri (MTEP) (Acaroğlu 2004).

KAYNAK	Tahmini potansiyel	Teknik-ekonomik olarak mümkün	Kullanılan miktar	Türkiye’nin toplam enerji kullanımı içindeki payı (%)
Biyokütle	135	65	7.9	13
Güneş	1300	260	0.038	0.06
Rüzgar	200	20	---	---
Hidroelektrik	40	11	2.92	5
Jeotermal	26	6	0.037	0.06
Dalga	21	---	---	---
Enerji Tasarrufu	30	18	---	---
TOPLAM	1752	380	10.89	18.12

Ülkemizde mevcut yenilenebilir enerji kaynakları hidroelektrik, güneş, rüzgar, jeotermal, dalga, hidrojen ve biyokütledir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle enerjisi, toplam enerji üretimindeki payının oldukça yüksek olmasından dolayı ülkemiz için büyük bir öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli bir bölümünü %13 ile biyokütle enerjisi oluşturmaktadır (Acaroğlu 2004).

Biyokütle enerji teknolojisi kapsamında; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, haşhaş v.b.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar v.b.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir v.b.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday v.b.), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b.), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir. Biyokütle yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu, elektrik üretebilen, taşıtlar için

yakıt elde edilebilen stratejik bir enerji kaynağıdır. Biyokütle doğrudan yakılarak (klasik kullanım) veya çeşitli süreçler ile yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2003).

Ülkemizin 2001 yılı için yıllık biyokütle potansiyeli Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Türkiye yıllık biyokütle potansiyeli (2001 yılı için) (Demirbaş 2004b)

BİYOKÜTLE	Yıllık Potansiyel (Milyon ton)	Enerji Değeri (MTEP)
Yıllık saman	55	14.9
İki yıllık saman	16	4.1
Orman atıkları	18	5.4
Ziraat endüstrisi atıkları	10	3.0
Ağaç endüstrisi atıkları	6	1.8
Hayvan atıkları	7	1.5
Diğerleri	5	1.3
TOPLAM	117	32.0

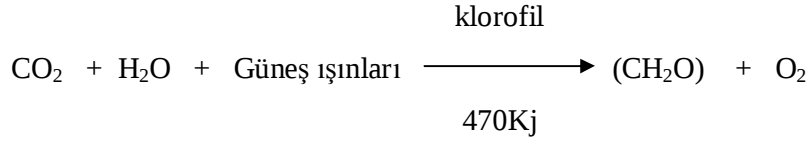
Biyokütlenin toplam enerji üretimindeki payı 1980 yılında %20 iken 2000 yılında %10'a düşmüştür. Ülkemizdeki toplam biyokütle enerjisi potansiyeli 16.92 MTEP olarak tahmin edilmektedir. Bu potansiyel içerisinde bitkisel atıklar, evsel atıklar, orman ve ağaç atıkları ve şehirseller atıklar bulunmaktadır. Diğer gelişmekte olan ülkeler ile karşılaştırıldığında Türkiye enerji ormanları açısından önemli bir alana sahiptir. Ülkemizde, 2000 yılında yaklaşık olarak 18 milyon m³ yakacak odun üretilmiştir. Ancak bu değer resmi ve özel sektörlerden alınan değerler olup, bu değer kadar tespit edilemeyen üretimin olduğu da tahmin edilmektedir (Kaygusuz 2004).

Türkiye’de klasik biyokütle, enerji üretiminde önemli rol oynamaktadır. Klasik biyokütle kaynakları içerisinde yer alan odun, hayvansal ve tarımsal atıklar ülkemizde çoğu kırsal bölgelerde doğrudan yakılmak suretiyle pişirme ve ısıtmada yıllardır kullanılırken, modern biyokütleden enerji üretimine yeni geçilmektedir. 2000 yılında gerçekleşen toplam 6.982 MTEP biyokütle üretiminin tamamına yakını klasik biyokütle kullanımı olmuştur. Bu dağılımın önümüzdeki yıllarda modern biyokütle kullanımına kayması ve 2030 yılında toplam biyokütle enerji üretiminde, modern yöntemlerin kullanımının %60'lara yükselmesi tahmin edilmektedir (Acaroğlu 2004).

Biyokütle kaynaklarından odun, insanoğlunun yüzyıllardır kullandığı bir enerji kaynağıdır. Ülkemiz 5 milyar hektar orman alanına sahiptir. Bu alanın 2.6 milyar hektar alanı verimli orman, kalan 2.4 milyar hektar alanı ise verimsiz (çalılık, maki v.b.) ormandır. Ayrıca ülkemizde önemli miktarlarda fındık kabuğu ve buğday samanı açığa çıkmaktadır. Öyle ki yıllık yaklaşık 2.7×10^7 ton buğday samanı, 3.5×10^5 ton fındık kabuğu üretilmekte ve bunların ısı değerlerinin en kaliteli kömürün ısı değerinin hemen hemen yarısına eşit olduğu bilinmektedir (Demirbaş 2004b).

3.2.2. Biyokütle

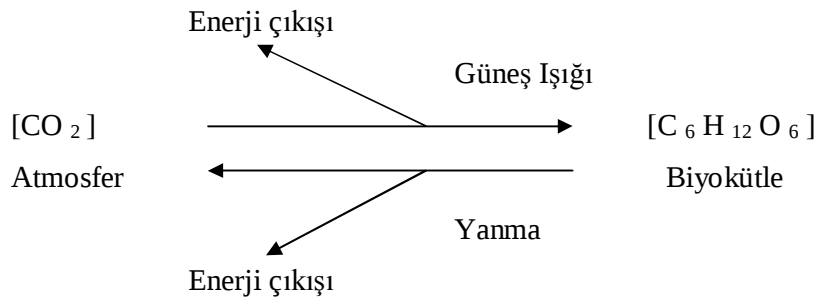
Biyokütle, fotosentez yoluyla bitkiler tarafından üretilen, yenilenebilen ve fosil kökenli olmayan organik maddeler olarak adlandırılmaktadır. 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları ve gübre, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik madde (Stout 1983) olarak da tanımlanmıştır. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşur (Sharma 1991).



Ağaçlar, tarımsal atıklar ve suda yaşayan bitkiler biyokütlenin temel kaynaklarını oluşturmakla birlikte, ürünün hasadından ve işlenmesinden sonra kalan kalıntılar, gıda endüstrisi atıkları, orman yan ürünleri, hayvan atıkları ve gübre ile şehirselle atıkları içeren organik maddeler biyokütlenin diğer kaynaklarını oluşturmaktadır.

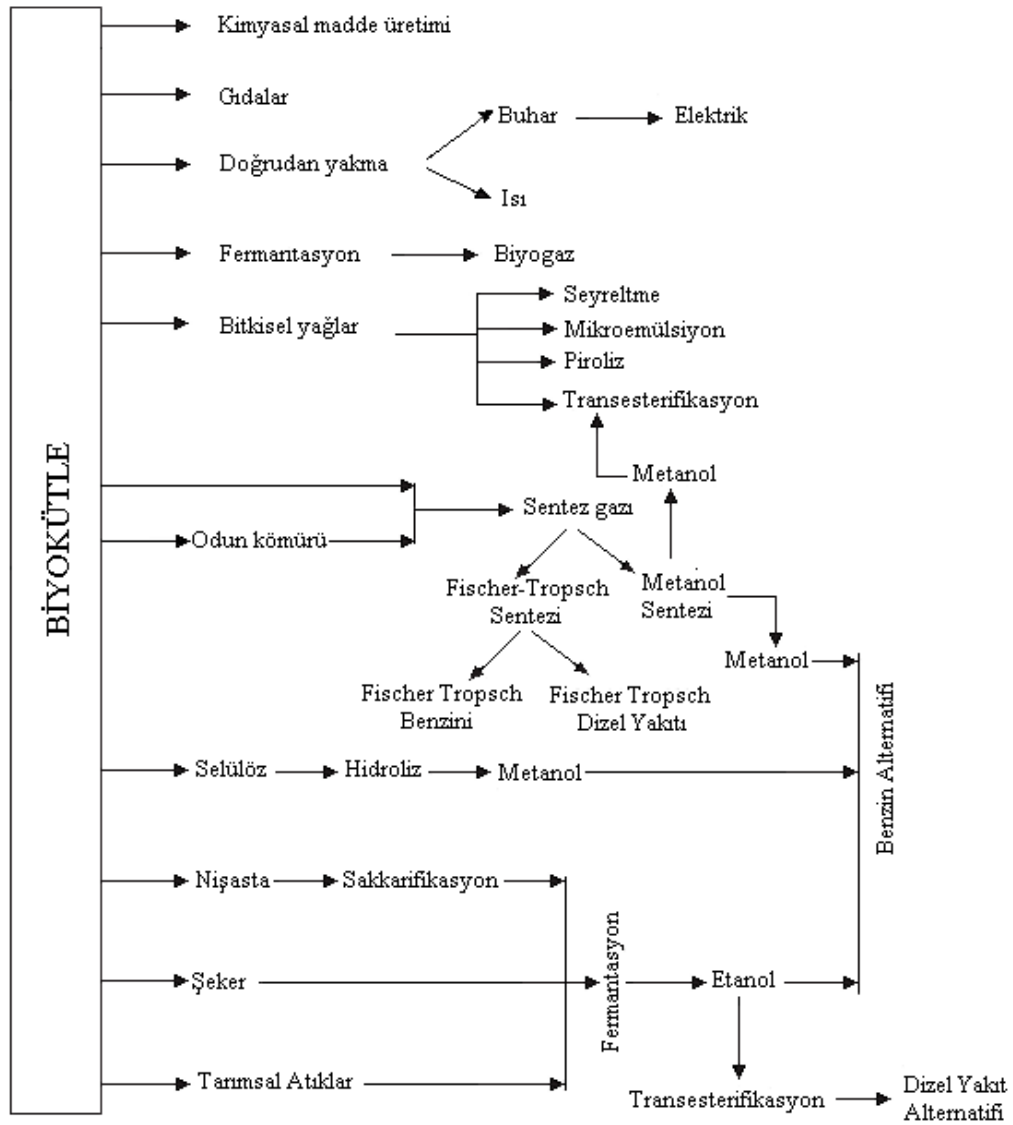
Fotosentez sonucu meydana gelen karbonhidratların, bir kısmı bitki tarafından solunumda kullanılırken, geri kalan kısmı da birtakım değişikliklere uğratarak ikincil ürünlere çevrilir ve depo maddesi olarak saklanır. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb. sayılabilir (Yakar ve Bilge 1996).

Biyokütleden enerji doğrudan yanmayla veya sıvı ya da gaz yakıtlara dönüşümüyle elde edilebilir. Bitki, güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksiti fotosentez sırasında glikoza çevirir. Biyokütle yandığında ise glikozun karbondioksite geri dönmesiyle enerji açığa çıkar. Fotosentez yapan her canlı bir enerji kaynağı aynı zamanda bir biyokütledir. Biyokütleden enerji üretimi Şekil 3.3' de verilmiştir (Wereko-Brobby ve Hagan 1996).



Şekil 3.3. Biyokütleden enerji üretimi

Bitki güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksiti fotosentez sırasında glikoza çevirmekte ve biyokütle yandığında ise glikozun karbondioksite geri dönmesi ile enerji açığı çıkmaktadır. Fotosentez ile kimyasal enerjiye çevrilen ışık enerjisi, karbonhidrat sentezine ve oksijenin serbest kalmasına yol açar. Kimyasal yönden fotosentez, enerji isteyen bir reaksiyonla suyun hidrojenini alarak oksijenin serbest bırakılması şeklinde özetlenebilir (Wereko-Brobby ve Hagan 1996). Şekil 3.4.' de biyokütlenin kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 3.4. Biyokütlenin kullanım alanları (Othmer 1980)

Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak 3×10^{21} J/yıl olan organik madde oluşmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir (Özçimen ve ark. 2000). Biyokütle oksijenle yakılırsa açığa çıkan ısı, yaklaşık 16 MJ/kg'dir. Biyokütleden ikincil yakıtlar elde edildiğinde, ısı değerler, örneğin etanol için 30 MJ/kg ve biyogaz için 20 MJ/kg olmaktadır (Türe 2001).

3.2.2.1. Biyokütle kaynakları

Bitkilerin ve canlı organizmaların yapı taşı olan biyokütle, güneş enerjisinin fotosentez yoluyla depolanması sonucu oluşmaktadır. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı ve bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır (Demirer ve ark. 2000).

Biyokütle içinde fosil yakıtlarda bulunan kanserojen madde ve kükürt olmadığı için çevreye zararı da son derece azdır. Bütün bunların ötesinde bitki yetiştirilmesi güneşin var olduğu sürece devam edeceği için biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır. Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde kolaylıkla yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Koçer ve Ünlü 2007).

Biyokütle kaynaklarını, karalardan denizlere kadar hemen her yerde bulmak olanaklıdır. Doğal olarak yetişen kaynakların yanı sıra, son yıllarda yalnız bu kaynağı elde etmeye yönelik çalışmalara başlanmıştır. Biyokütle kaynakları; odun ve odun atıkları, hayvansal atıklar, evsel ve endüstriyel atıklar, enerji bitkileri ve su bitkileri ile algleri içerir (Türe, 2001).

Biyokütle kaynaklarını aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür (Çağlar 2004).

Odunsu bitkiler: Bu gruptaki biyokütle türlerine odunsu ve otsu (mevsimlik) bitkiler dahil edilmektedir. Hem odun endüstrisinin hem de ormanların doğrudan işletilmesi sonucu oluşan atıkları da içine alır.

Tarımsal biyokütle: Bunlar genel olarak tarımsal alanlarda üretilen yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler ve nişastalı bitkiler olup bunların hem kendileri ve hem de atıkları biyokütle kaynakları olarak kullanılmaktadır. Şeker kamışı gibi yüksek nem içerikli biyoküteller yaş/sulu dönüşüm proseslerinde fermentasyon gibi biyolojik reaksiyonların verimini artırır ve biyokütleye uygulanan piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi proseslerin maliyetini azaltır. Bu gruba hayvansal dışkılar da girmektedir.

Sulu biyokütle: Deniz ve göllerde bulunan deniz otlarını yosunları, saz bitkilerini ve bazı mikroorganizmaları içerir. Çok yüksek nem içeriğiyle karakterize edilirler. Bunların biyokütle kaynağı olarak cazibesini artıran etkenlerin başında büyüme hızlarının çok yüksek olması gelir.

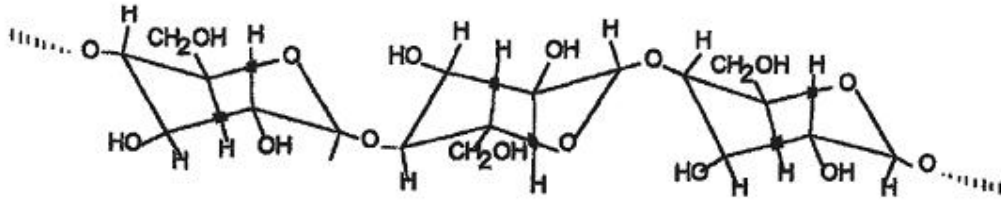
Endüstriyel atık kaynaklı biyokütle: Bunlar genel olarak gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıklarıdır. Şehirselle atıklar da bu gruba dahil edilmektedir. Bunlar sıvı (kanalizasyon) ve katı (çöpler) atıklar olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Bu atıklar genel olarak birçok farklı tür maddenin (yiyecek, metal, lastik, plastik, cam vb.) karışımından oluştuğu için kullanımda nispeten birtakım zorlukları da beraberlerinde getirmektedirler.

3.2.2.2. Biyokütlenin kimyasal yapısı

Biyokütle selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır. Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahip olup, % 40-50 selüloz, % 20-30 hemiselüloz, % 20-25 lignin ve geriye kalan kısım ise ekstraktiflerdir (Mckendry 2002a).

3.2.2.2.1. Selüloz

Selüloz fiberler odunun sağlamlığını artırır ve kuru odunun % 40-50'sini oluşturur. Selüloz yüksek molekül ağırlığına sahip C1 konfigürasyonu içinde glukopironiz birimlerinin lineer polimerleridir. Selüloz, anhidroselüloz ve levoglukonları oluşturmak için 240-250 °C arasında bozunur. Selülozun helyum altında 12 °C / dak ısıtma hızı ile pirolizi yapıldığında 335 °C' de başlayan ve 360 °C' de tamamlanan endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir (Dinesh ve ark. 2006). Şekil 3.5'de selülozun yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Selülozun Yapısı (İkizler 1993)

3.2.2.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz genellikle kuru odunda % 25-35, yumuşak odunda % 28 ve sert odunda % 35 oranında bulunmaktadır. Hemiselüloz glukoz, galaktoz, mannoz, arabinoz, gibi değişik polimerleşmiş monosakkaritlerin bir karışımıdır. Hemiselüloz, selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Sakkarit monomerlerinin tekrar sayısı selüloza kıyasla oldukça azdır. Hemiselüloz 200-260°C arasında bozunarak, selüloza göre daha uçucu olduğundan daha az katı ürün ve katran oluşturmaktadır. Yavaş pirolizde hemiselüloz kayıpları 130-194°C

sıcaklık aralığında ve bu kayıpların çoğu 180°C' nin üzerinde oluşmaktadır (Dinesh ve ark. 2006).

3.2.2.2.3. Lignin

Odunun üçüncü ana bileşeni olan lignin kütlece %23-33 yumuşak odunda, %16-25 oranında sert odunda bulunmaktadır. Lignin 280-500 °C arasında bozunmaktadır. Ligninin dehidrasyonu selüloz ve yarı selüloza göre daha zordur. DTA analizinde yavaş ısıtma hızında 290-389 °C de ekzotermik bir reaksiyon, bunu takiben 420 °C de ikinci ekzotermik bir reaksiyon gözlenmekte olup bu pik 500 °C' ye kadar devam etmektedir. Odunda ligninin bozunması 280 °C' de başlamakta, 350-450 °C arasında maksimum hıza ulaşmakta ve 450 - 500 °C' ye kadar devam etmektedir (Dinesh ve ark. 2006).

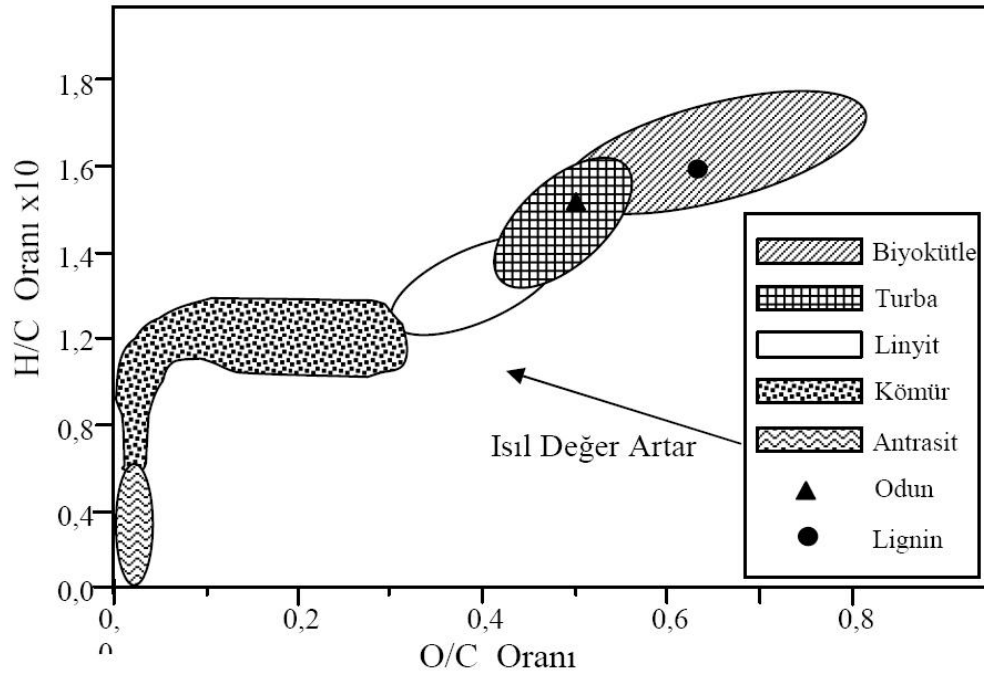
3.2.2.2.4. Organik ekstraktifler

Organik ekstraktifler, polar ve apolar çözücülerle odunun ekstraksiyonu sonucu elde edilmektedir. Ekstraktiflere örnek olarak yağlar, parafinler, proteinler, fenolikler, reçineler gösterilmektedir (Dinesh ve ark. 2006).

3.2.3. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri

Biyokütleyle uygulanacak dönüşüm sürecinin seçimini etkileyen faktörler; biyokütle kaynağının çeşidi, özellikleri, enerjinin kullanım şekli, kullanım ihtiyacı, çevresel ve ekonomik koşullar ile özel tasarım faktörleridir. Kullanılacak olan süreç genellikle biyokütlenin çeşidine ve özelliklerine bağlı olarak seçilmektedir (McKendry 2002b).

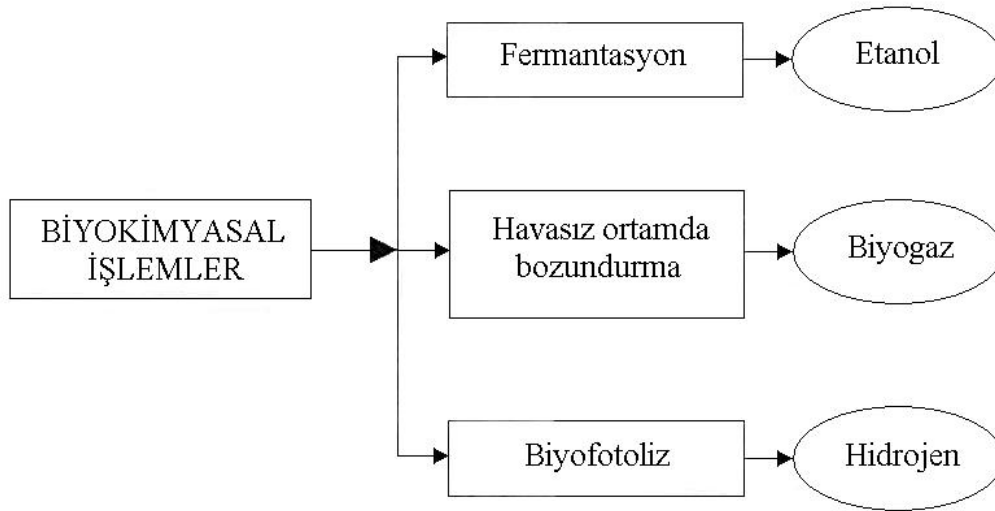
Biyokütleden elde edilen yakıtlar ile fosil yakıtlar karşılaştırılırken, Şekil 3.6'da verilen, O/C ve H/C oranlarına göre elde edilen Van Krevelen diyagramı kullanılmaktadır. Bu diyagrama göre oranlar azaldıkça maddenin enerji içeriği artmaktadır (McKendry 2002b).



Şekil 3.6. Katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı (McKendry 2002b)

3.2.3.1. Biyolojik ve biyokimyasal dönüşüm süreçleri

Biyokütleyle uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler; fermentasyon, havasız ortamda bozundurma ve biyofotoliz başlıkları altında, incelenebilir. Bu süreçler ve elde edilen ürünler Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Biyolojik ve biyokimyasal işlemler ve elde edilen ürünler (Sever 1998)

Fermentasyon, organik maddelerin mikro organizmalar yoluyla diğer maddelere dönüştürme işlemidir. Fermentasyon birçok ülkede genellikle şekerli (şeker kamışı, şeker pancarı vb. gibi) ve nişastalı (mısır, buğday gibi) bitkilerden etanol üretmek için kullanılır. Bu yöntem ile kuru bitkinin birim tonu başına yaklaşık 450 litre etanol üretebilmektedir. Fermentasyon işlemi sonucunda kalan katı atık, hayvan yemi olarak, kazanlarda yakıt olarak veya gazlaştırma işleminde hammadde olarak kullanılabilir (McKendry 2002b).

Havasız ortamda bozundurma (anaerobik) işleminde, biyokütle bakteriler yardımıyla metan, karbondioksit ve su olarak bozundurulmaktadır. Oluşan biyogaz

metanca zengin olup, biyokütle içerisindeki sülfürlü bileşikler hidrojen sülfide ve azotlu bileşikler ise amonyağa mikrobiyolojik olarak dönüşmektedir. Bozundurma işleminde iki tip bakteriden söz edilebilir. Mezofilik bakteriler 30-40°C ve termofilik bakteriler 50-55°C dolayında bir üretim yaparlar. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama içeride kalış süreleri 12-25 gün arasındadır. Havasız ortamında bozundurma yönteminde çevrim verimi, kullanılan biyokütle kaynağına, sistem büyüklüğüne, pH değerine ve sıcaklığına bağlı olarak %60 ila %70 arasında değişmektedir (Hagan 2005).

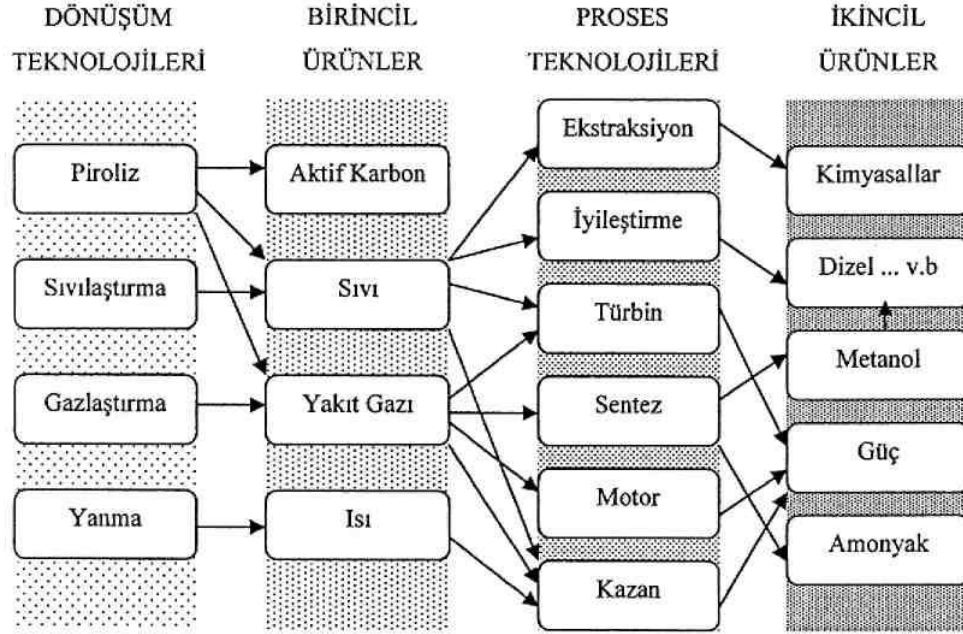
Biyofotoliz, bazı mikroskopik alglerden güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde etme işlemidir. Deniz suyu içindeki bu algler bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır. Önümüzdeki yirmi yıl içinde hidrojen enerjisi teknolojisini kullanmayı planlayan Japonya'da bu konu üzerinde yoğun araştırma yapılmaktadır (Türe 2001).

3.2.3.2. Termokimyasal (Isıl) dönüşüm süreçleri

Biyokütlede mevcut bulunan enerji direk yakılarak kullanılabilirdiği gibi, daha değerli ve kullanışlı gaz, sıvı, katı yakıtlara veya kimya endüstrisi için yüksek değerli ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Biyokütleyle uygulanan ısı dönüşüm süreçlerinde amaç, fosil yakıtlara alternatif, kararlı özelliklere sahip, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır (Bridgwater 1994).

Biyokütleyle uygulanan ısı dönüşüm süreçleri yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Her bir süreçte farklı tasarım ve çalışma koşulları kullanılır ve elde edilen ürünler farklıdır. Dönüşüm süreçlerinde ürün kalitesini, bileşimini ve verimini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; katalizör kullanımı, temas zamanı, besleme şekilleri, hammadde, ısıtma hızı, partikül boyutu, nem içeriği, basınç, reaktör tipi, reaktörde kalış zamanı ve sıcaklıktır (Bridgwater 1994).

Şekil 3.8’de biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri, elde edilen birincil ve ikincil ürünler gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Bridgwater ve Peacocke 2000).

3.2.3.2.1. Yanma

Biyokütlenin havada yakılması yani yanma, biyokütlede depolanan enerjinin dönüşümünün en geniş kullanım alanı olduğu bir süreçtir. Biyokütlenin yanmasıyla, fırınlar, ocaklar, kazanlar, buhar türbinleri, turbo jeneratörler v.b. sistemlerde kullanılabilen ısı, mekanik güç ya da elektrik üretilebilmektedir. Biyokütlenin direk olarak yanması özellikle kırsal alanlarda kullanılan bir süreçtir. Biyokütlenin yanması ile 800-1000 °C arasında sıcak gazlar üretilebilir. Direk yanma, nem içeriği %50’den daha düşük olan biyokütleyle uygulanmaktadır. Yüksek nem içeriğine sahip biyokütle için biyokimyasal dönüşüm süreçleri daha uygundur.

Yanma süreci ile elde edilen enerji, biyokütle kaynağına bağlı olarak 100-3000 MW arasında değişmektedir. Biyokütle ve kömürün birlikte yakılması, yüksek dönüşüm verimi nedeniyle oldukça sık kullanılan bir işlemdir. Biyokütlenin yanması ile net biyoenerji dönüşüm verimi %20-40 arasında değişmektedir. En yüksek dönüşüm verimlerine, 100 MW elektrik üreten sistemler ile biyokütle ve kömürün birlikte yakıldığı durumlarda ulaşılır (McKendry 2002b).

3.2.3.2.2. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta (250-400°C), yüksek basınçta (≈ 150 bar) katalizör, hidrojen (H_2) veya karbon monoksit (CO) varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürünün elde edildiği bir süreçtir. Kullanım alanları daha fazla olan piroliz ve gazlaştırma ile karşılaştırıldığında daha az tercih edilmektedir. Bunun başlıca nedenleri, yüksek basınçta çalışan sistemlerin oldukça pahalı olması, bulamaç halindeki sıvıların yüksek basınçta besleme sorunu ve taşıyıcı sıvı ağırlığının çok büyük olması gibi çözülemeyen teknik problemlerin varlığıdır (Bridgwater 1994).

Sıvılaştırmada asıl amaç, maksimum verim ve sıvı ürünün minimum oksijen içermesi için reaksiyon mekanizmasının ve reaksiyon hızının kontrolüdür. Bu süreç içerisinde hidrojenasyon ve hidro-de-oksidasyon reaksiyonları gerçekleştiği için piroliz sıvılarından daha yüksek kalitede sıvı ürün verir. Öyle ki sıvılaştırma işleminden elde edilen sıvı ürün ağırlıkça %15 oksijen içermekte ve ısı değeri 35-40 MJ/kg arasında değişmektedir. Piroliz sıvısında ise bu değerler sırasıyla %35 ve 20-25 MJ/kg'dır. Bu ürün kolaylıkla hidrojenlenebilmektedir ve hidrojen tüketimi düşük oksijen içeriği nedeniyle daha azdır. Bu proses sonucunda elde edilen sıvı ürün, flash piroliz sürecinden elde edilen sıvı ürün ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir viskoziteye sahiptir. Ayrıca flash piroliz sürecinde %80 olan sıvı ürün verimi, sıvılaştırmada %35 civarındadır (Bridgwater 1994).

3.2.3.2.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda kısmi oksidasyonu ile yanabilir gaz karışımına dönüşümüdür (McKendry 2002b).

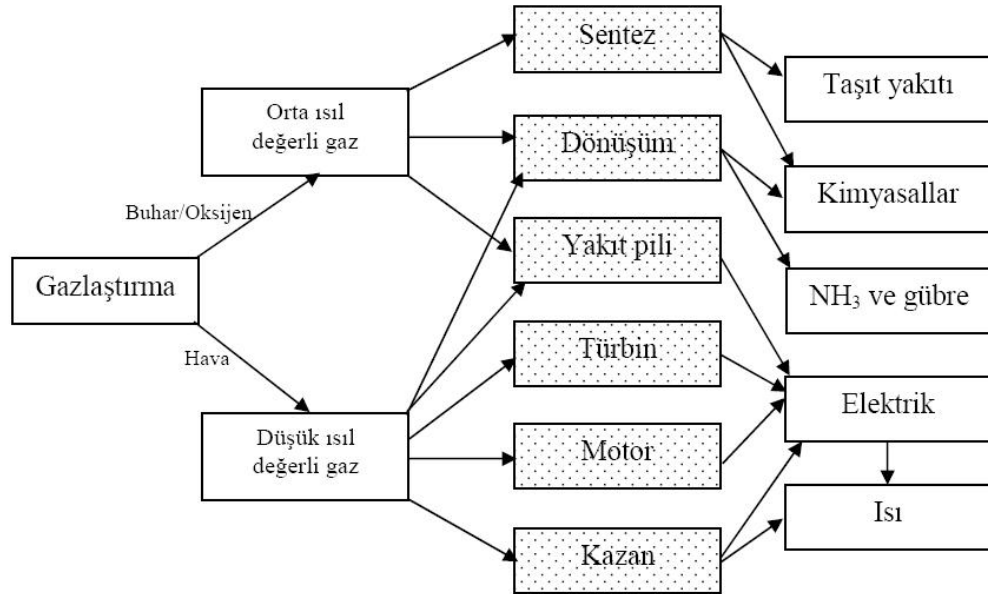
Gazlaştırma süreci sırasıyla;

Kurutma ile nemin uzaklaştırılması

Gazın pirolizi (katran ve katı ürün (char) eldesi)

Katı ürün, katran ve piroliz gazının kısmi oksidasyonu (gazlaştırılması)

aşamalarından oluşmaktadır (Bridgwater 2003). Gazlaştırma sürecinin akım şeması Şekil 3.9’de verilmiştir



Şekil 3.9. Gazlaştırma sürecinin akım şeması (Bridgwater 2003)

3.2.3.2.4. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere bozundurulmasıdır. Bu bozundurma işlemi, katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır.

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Piroliz genelde düşük sıcaklıkta 500-800 °C' de gerçekleşir. Sıvı ürün çıkışı 300 °C dolaylarında başlamakta ve 550-600 °C' ye kadar devam etmektedir. Gaz ürün çıkışı ise 900-1000 °C' ye kadar devam etmektedir (Özbay 1998).

3.2.4. Piroliz ve piroliz yöntemi

Piroliz sözcüğü Yunanca'da ortamda gaz (inert gaz, indirgen gaz veya yükseltgen gaz) olmaksızın gerçekleştirilen ısı bozundurma anlamına gelmektedir. Modern tanımı ile piroliz, biyokütlenin oksijensiz bir ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşümüdür. Bu ürünlerden her birinin özellikleri, ısıtma hızı, reaktör sıcaklığı, alıkonma süresi gibi parametrelere bağlıdır. Piroliz yönteminde, düşük sıcaklıkta ve uzun alıkonma sürelerinde katı ürün üretimi gerçekleşmekte, yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresinde biyokütlenin gaz ürüne dönüşümü artmaktadır. Orta sıcaklık ve kısa alıkonma süresinde ise sıvı ürün üretimi gerçekleşmektedir (Veringa 2005, Bridgwater 2003).

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz prosesleri; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı ve flash piroliz olmak üzere dört alt sınıfa ayrılır. Ayrıca vakum, ablative, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de mevcuttur. Çizelge 3.7'de Piroliz teknolojileri ve değişkenleri verilmiştir.

Çizelge 3.7. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Bridgwater 1990)

Teknoloji	Alıkonma süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	400	Katı
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Sıvı, katı, gaz
Hızlı	0.5-5 s	Çok yüksek	650	Biyoyakıt
Flash (sıvı)	< 1 s	Yüksek	< 650	Biyoyakıt
Flash (gaz)	< 1 s	Yüksek	< 650	Kimyasallar, gaz
Ultra	< 0.5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	< 500	Biyoyakıt
Metanoliz	< 10 s	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen birincil ürünlerin özellikleri, geleneksel dizel yakıtlara göre oldukça farklıdır. Bu özellikler Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Piroliz sıvısının görünümü genellikle koyu renktedir. Hammaddeye ve kullanılan piroliz teknolojisine bağlı olarak, siyah, koyu kahve, kırmızı ve yeşil olabilir. Piroliz sıvısında bulunan su oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitelerinin düşmesinde, pH’larında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olabilmektedir. Ortamdaki su, normal sıcaklıkta distilasyon ile veya 100°C dolaylarında buharlaştırma ile uzaklaştırılmaz. Çünkü 100°C ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerde, sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler olmaktadır. Piroliz sıvılarının oksijen içeriği çok olup, enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır (Bridgwater ve Cottom 1992, Bridgwater ve Bridge 1991, Esnouf ve ark.1990).

Piroliz sıvılarının yoğunluğu 1.2 kgl civarında olup oldukça yüksektir. Ham sıvı ürünün viskozitesi 10 cp’den 10000 cp’ye kadar değişebilir. Viskozite; su içeriği, proses koşulları, hammadde, depolama koşulları ve zamana bağlıdır (Bridgwater 2003).

Çizelge 3.8. Piroliz sıvıları ile geleneksel yakıtların özelliklerinin karşılaştırılması (Bridgwater ve ark 2002)

Özellikleri	Piroliz sıvısı	Dizel	Ağır fuel oil
Yoğunluk (kg / m ³ ; 15 °C)	1220	854	963
Bileşimi (% ağırlıkça)			
C	48.5	86.3	86.1
H	6.4	12.8	11.8
O	42.5	-	-
S	-	0.9	2.1
Viskozite (cSt; 50 °C)	13	0.9	2.1
Alevlenme noktası (°C)	66	70	100
Akma noktası (°C)	-27	-20	21
Kül (% ağırlıkça)	0.13	< 0.01	0.03
Kükürt (% ağırlıkça)	0	0.15	2.5
Su içeriği (% ağırlıkça)	20.5	0.1	0.1
Alt ısı değeri (MJ/kg)	17.5	42.9	40.7
Asitlik (pH)	3	-	-

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, katı ve sıvı üründür. Gaz ürün için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir (Bridgwater ve Cottom 1992, Bridge ve Bridgwater 1990). Geleneksel piroliz yüksek katı verimi için uygulanabilir (Encinar ve ark. 1998).

Flash piroliz genellikle 500°C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde (1s ya da 100ms) gerçekleşir. Maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık olarak ıslak temelde % 85, kuru temelde % 70'dir. Flash piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre,

oksijelenmiş hidrokarbonların çok kompleks bir karışımdır. Lignin, selüloz ve hemiselülozların bozunumu ile bu karışıklık daha da artar. Ürün bileşimi, sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisindeki kalma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden prosese son verme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle katran, biyoyakıt ya da biyo-hamyakıt olarak adlandırılır ve hidro karbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilir (Bridgwater 1994).

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen teknolojidir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılmasını (100°C/s 'den daha yüksek) gerektirmektedir. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması minimuma indirilir. Kuru biyokütlenin ağırlaştıkça % 75'i kadar sıvı ürün verimi elde edilir. Katı ürün verimi minimumdur. Gaz ürün orta ısı değerlidir. Elde edilen gaz ürün, proses ısısı elde etmek için kullanılabilirdiği gibi, taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilir. Ayrıca beslemeyi kurutmak için dışarıdan tekrar sisteme verilebilir. Sıvı ürün organik bileşiklerin homojen bir karışımıdır. Hızlı piroliz, piroliz sıcaklığına bağlı olarak ($650-1000^{\circ}\text{C}$) flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir (Bridgwater ve ark. 2002).

Vakum pirolizinde, biyokütle birçok fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Fırından çıkan buharların yoğunlaştırılmasına ve birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin verilmektedir. Vakum pirolizine örnek olarak Kanada'da gerçekleştirilen bir süreç verilebilir. Bu süreçte çeşitli atıkların, 450°C 'de vakumda, 25 kg madde/saat besleme hızı ile pirolizi yapılmaktadır. Pirolitik sıvı ısıtma amacı ile yakıt veya özel tip kimyasallar olarak değerlendirilmektedir. Süreçte çoklu fırın bir reaktör kullanılmaktadır. Sürecin ısı verimi %82, kuru ilkel madde temeline göre pirolitik yağ verimi %50, odun kömürü verimi ise %25'tir. Az uçucu bileşikler birinci soğutma ünitesinde yoğunlaştırılmaktadır. Soğutma ünitelerinde su fazı ve yağ fazı ayrıştırılmaktadır. Sıvı ürünler gaz sıvı kromatografisi ile tanımlanmaktadır (Bridgwater ve ark. 2002, Lemieux ve ark. 1987).

Hidropiroliz süreci hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen bir süreçtir. Biyokütlenin hidrokarbonlarca zenginleştirilmiş sıvılara dönüştürülmesinde yüksek

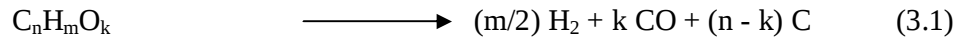
bir uygulama potansiyeline sahiptir (Barth 1999). Günümüzde yaygın olarak kullanılan piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması, elde edilen ürün dağılımı ve sıvı ürünün özellikleri Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması (Bridgwater 1990)

PİROLİZ TEKNOLOJİSİ	Klasik piroliz (Alten)	Hızlı piroliz (GIT)	Flash piroliz (Waterloo)
Sıcaklık (°C)	500	480	510
ÜRÜNLER (Ağırlıkça %, kkt)			
Gaz	32	---	10
Katran	21	59	66
Su	26	26	10
Katı	21	15	14
SIVI ÜRÜN ÖZELLİKLERİ			
Oksijen (Ağırlıkça %)	31.0	41.5	38.9
Su içeriği (Ağırlıkça %)	14.6	17	18
Char içeriği (Ağırlıkça %)	9.2	---	---
Kül içeriği (Ağırlıkça %)	1.5	---	---
Viskozite (cp, 40 °C)	300	220	40
Akma noktası (°C)	27	- 23	---
Yoğunluk(g/cm ³)	1.195	1.26	1.19
Asitlik (pH)	2	---	2.4
Üst ısı değeri (MJ/kg, Ham)	26.3	18.3	16.3
Üst ısı değeri (MJ/kg, Kuru)	---	22.1	---
ELEMENTEL ANALİZ (% Ağırlıkça, Kuru ürün)			
C	61.9	52.2	54.7
H	6.0	6.3	6.4
O	31.02	41.5	38.9
N	1.05	---	---
S	0.03	---	---
H/C Oranı	1.16	1.45	1.40
O/C Oranı	0.38	0.60	0.53

Katı atıkların pirolizi esnasında seri ve paralel olmak üzere çok çeşitli ve oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu karmaşık tepkimeler, biyokütlenin ara ürünlere ayrılması ya da rafinasyonu olarak da ifade edilebilir. Ana piroliz reaksiyonu ve kısmi reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Iwasaki 2003).

Ana piroliz reaksiyonu,



Kısmi reaksiyonlar,

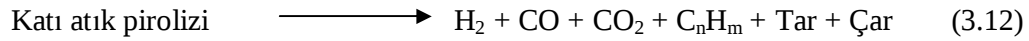


Biyokütleden piroliz ile hidrojen üretimi süreci basit olarak (3.8) nolu eşitlik ile ifade edilmektedir. Ancak ana reaksiyonun yanında bazı kısmi reaksiyonlar da aynı anda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Demirbaş 2001a).

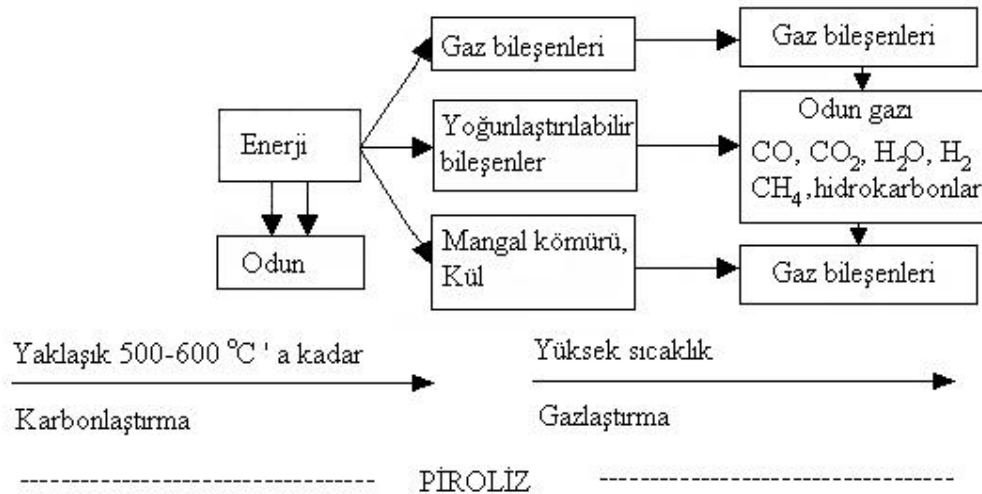


Normal reforming şartlarında, yüksek hidrokarbonların (C_nH_m) buhar reforming reaksiyonu [eşitlik (3.8)]; metan reformingi [eşitlik (3.10)] ve shift reaksiyonunun [eşitlik (3.11)] aksine tersinmezdir. Piroliz yöntemi ile büyük miktarlarda hidrokarbon buharından, H_2 gazı elde edilebilir [eşitlik (3.10) ve (3.11)].

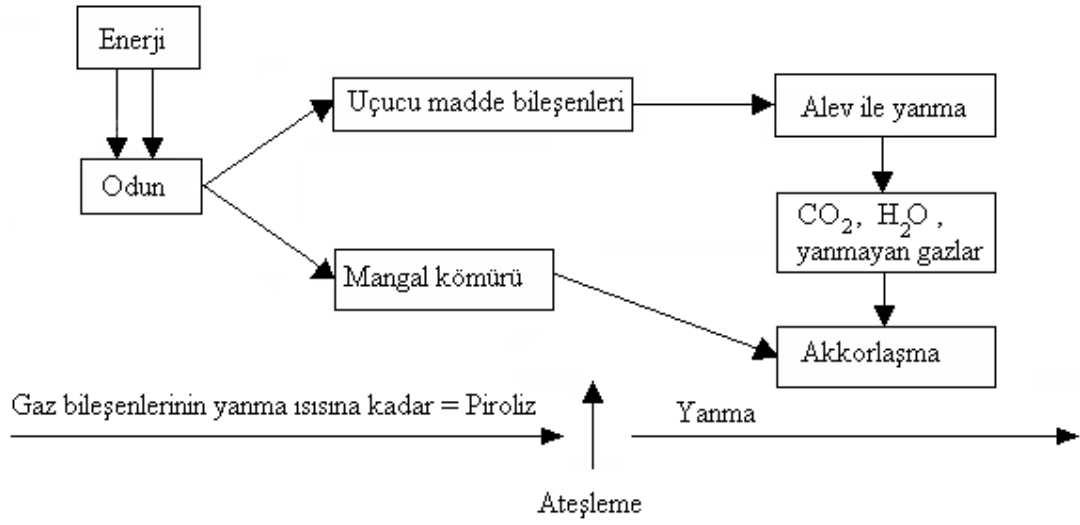
Organik atıklardan hidrojen üretimi reaksiyonları,



Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’da iki farklı oksijen ortamında odunun termal parçalanması görülmektedir. Oksijensiz ortamda 500-600°C’a kadar yapılan ısıtmada; gaz bileşenleri, uçucu yoğuşabilir maddeler, mangal kömürü ve kül açığa çıkar. Yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise gaz bileşenleri ve odun gazı açığa çıkar.



Şekil 3.10. Odunun oksijensiz ortamda pirolizi



Şekil 3.11. Odunun oksijen ortamında pirolizi

Lignoselülozik katı atıkların pirolizi sonucunda, sıvılaştırmaya benzer şekilde üç tane ana ürün elde edilmektedir. Bunlar yarı koklaşmış katı ürün (çar), yağ (oil) ve gazdır. Piroliz prosesi sayesinde, değerlendirilemeyen atıklar katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu ürünlerin bileşim ve oranları, büyük ölçüde girdi tipine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır.

3.2.4.1. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizi etkileyen başlıca faktörler; sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz ortamıdır.

Sıcaklığın Etkisi: Piroliz, ısıl bozundurma işlemi olduğuna göre sıcaklık önemli bir parametredir. Materyalin pirolizi sıcaklığın etkisi ile başlar ve devam eder. Genel olarak artan sıcaklık ile piroliz dönüşümünün arttığı katı veriminin azaldığı

görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığa dek ($\sim 500^{\circ}\text{C}$ civarı) artmakta daha sonra azalmaktadır. Artan sıcaklık ile hem piroliz dönüşümünün artmasına hem de belli bir sıcaklıktan sonra sıvı veriminin düşmesine paralel olarak gaz ürün verimi artar. Sıcaklığın ürün verimine etkisi olduğu gibi ürün bileşimine de etkisi vardır. Örneğin selülöz, 250 ila 270°C 'ye yavaşça ısıtıldığında büyük oranda CO , CO_2 içeren önemli miktarda gaz oluşur. Karbonoksitlerin, hidrokarbonların ve hidrojenin miktarı artan sıcaklıkla 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 (Klass 1998). Sonuç olarak uygulanan piroliz sıcaklığına göre ürün verimleri değiştiği gibi bileşimleri de değişmektedir.

Isıtma Hızı: Isıtma hızı açısından yavaş ve hızlı olmak üzere iki tür piroliz vardır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı $1-10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ mertebesinde iken hızlı pirolizde $102^{\circ}\text{C}/\text{sn}$ 'nin üzerindedir. Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızından dolayı kalma süresi de düşük olup saniye hatta mili saniye mertebesinde. Yavaş pirolizde ise kalma süresi uzun olup metalurjik kok üretiminde olduğu gibi gün mertebesine ulaşabilmektedir. Hızlı pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından biri de uçucu ürün veriminin yüksek olmasıdır. Çünkü yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler ikincil, üçüncül parçalanma reaksiyonları verebilmektedir. Hızlı pirolizin bir diğer avantajı ise bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü açısından olup yavaş ısıtma koşullarında bozunma ürünlerinin kontrolü güçtür (Erşahan ve Şara 1996).

Parçacık Boyutu: Pirolizde ısı ve kütle aktarımı olduğu göz önüne alınırsa parçacık büyüklüğünün etkili olacağı söylenebilir. Genellikle artan parçacık büyüklüğü ile ısı ve kütle aktarımına karşı dirençler artar bu da ürünlerin verimini ve bileşimlerini etkileyebilir. Parçacık büyüklüğünün bir diğer etkisi de kullanılan reaktöre bağlı olarak ortaya çıkar. Örneğin serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık büyüklüğü kalma süresini etkiler. Akışkan yataklı reaktörlerde ise parçacık büyüklüğü minimum akışkanlaşma hızına etki eder.

Piroliz Ortamı: Piroliz inert ortamda yapılan bir işlem olduğu için bu amaçla N_2 , He gibi gazlar eşliğinde yapılır. Bu gazlar hem inertliği sağlar, hem de oluşan uçucuların ortamdan uzaklaştırılmasını temin eder. Uçucuların bu şekilde ortamdan hızla uzaklaştırılması bunların ikincil bozunma reaksiyonlarına girmesini önleyerek sıvı ürün veriminin artmasını sağlayabilir. İnert ortam vakumla da sağlanabilir. Buna vakum pirolizi denir. Piroliz ortamı olarak inert gazların yanı sıra reaktif ortam da kullanılabilir. Örneğin reaktöre hidrojen gazı beslenebilir. Bu durumda işleme hidropiroliz denir.

3.2.5. Biyokütle Olarak Çörekotu Küspesi

3.2.5.1. Çörekotu

Çörekotu, Anadolu kökenli (*Nigella damascena*) bir bitkidir, buradan Suriye, Mısır ve diğer Afrika ülkeleri ile Hindistan'a yayılmıştır. Çörekotu bir yıllık otsu bir bitkidir, tohumlarından çoğalır. Tohumları 2-3 mm boyunda 3 yüzeyli mat olmayan siyah renklidir.

Mısır çörekotu 40-60 cm boyunda beyaz çiçeklidir. Anadolu kökenli olan Şam çörekotu 70-80 cm boyundadır, çiçekleri parlak mavi renklidir. Kır çörekotu 15-20 cm boyundadır, çiçekleri kirlili mavi yeşildir, yabani olarak kendiliğinden yetişir (URL4).

Bugüne kadar yapılan bilimsel çalışmalarla çörekotunun içinde 115 den fazla etkili madde olduğu belirlenmiştir. Bu maddeler şöyle gruplandırılabilir:

%21 Protein

%35 Şeker türevleri

%35-38 Yağ

%6-9 Madensel tuzlar ve diğer maddeler

3.2.5.2. Çörekotu küspe pirolizi

Bu çalışmada kullanılacak olan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi; Yüksek Kimya Mühendisi Dr. Yakup Kar'ın "Konya Yöresinde Yetişen Çörek Otu Tohumunun Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi" adlı doktora tez çalışmasında kullanmış olduğu, 300°C - 800°C arasındaki sıcaklıklarda ve değişik piroliz şartlarında elde edilen sıvı ürünlerin toplamıdır.

Bu çalışmada, sabit yataklı reaktörde sıvılaştırılmış olan çörekotu küspesinden elde edilen sıvı ürünün bitümün modifikasyonunda kullanılabilirliği araştırılacaktır. Bu amaçla 50/70 sınıfı bitüm içerisine ağırlıkça % 3 ve % 6 oranlarında sıvılaştırılmış numune ilave edilerek modifiye edilecek ve elde edilen sonuçlar üzerine bitüm özelliklerini belirlemede kullanılan deneyler uygulanacaktır.

Çörekotu küspesi piroliz ürünlerinin hem verimi ve bileşimi üzerine olan etkisinin incelenmesi hem de sıvı ürün bakımından uygulanması gereken optimum değişken değerlerinin belirlenmesi amacıyla, 300°C-800°C arasındaki sıcaklıklarda ve değişik piroliz şartlarında deneyler yapılmıştır. 300°C-800°C arasındaki sıcaklıklarda değişik piroliz şartlarında farklı miktarlarda piroliz ürünleri elde edilmiştir. Bitüm modifikasyonunda kullanılacak olan ürün, bu deneyler sonucunda ayrı ayrı elde edilen ürünlerin birleşimidir. Çizelge 3.10.'da çörekotu küspesinin elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.10. Çörekotu küspesinin elementel analiz sonuçları

Özellikler	Değer
C (%)	51.17
H (%)	7.95
N (%)	5.32
S (%)	0.45
O* (%)	35.11
Molar Gösterim	$\text{CH}_{1.864}\text{O}_{0.515}\text{N}_{0.089}\text{S}_{0.003}$
H/C	1.86
O/C	0.52

3.2.6. Bitümlü bağlayıcılar

Bitümlü karışımlar, şartnamelerde belirtilen standart agrega miktarının ve gerekli bitümlü bağlayıcıların karıştırılmasıyla imal edilirler. Bitümlü karışımların kohezyonu bitümlü malzemeler tarafından sağlanırken agrega ise karışımın içsel sürtünme direncinden ve stabilitesinden sorumludur. Ayrıca bitümlü bağlayıcılar agrega danelerini birbirine bağlayarak trafik yükleri altında dağılmalarını önlemekte, yarattıkları düzgün yüzeyler ile sürüş konforu sağlamakta, kohezyonları ile karışımın stabilitesini artırmakta ve karışımın boşluklarını doldurarak geçirimsizliğini sağlamaktadırlar. Bitümlü karışımlar ağırlıkça en fazla %5-7 ve hacimce en fazla %13-15 oranlarında bitümden oluşmaktadırlar (Tunç 2001).

3.2.6.1. Bağlayıcıların farklı tipleri

Kömürden (kömür katranı, zift v.b.) ve ham petrolden üretilen bağlayıcı maddeleri birbirinden ayırt etme konusunda halen birçok kafa karıştırıcı ayrımı mevcuttur. Asfalt terimi Avrupa’da her zaman, örneğin asfalt betonu, mastik asfalt vb. gibi, bitüm ve mineral agrega karışımı anlamında kullanılmıştır. Halbuki Kuzey Amerika’da ‘asfalt’ terimi bitüm anlamına gelmektedir (Whiteoak 2004). Aşağıda bitümlü bağlayıcılar ile ilgili başlıca terimler açıklanmıştır:

3.2.6.1.1. Bitüm

Bitüm ham petrolden elde edilir. Ham petrolün genelde deniz canlıları ve bitkisel madde kalıntılarının okyanus tabanındaki çamur ve kaya parçalarıyla karışmasından kaynaklandığı kabul edilmektedir (Whiteoak 2004).

Bitüm, siyah veya koyu kahverengi renkli, kuvvetli yapışma özelliği olan, karbondisülfürde çözülebilen, esasen hidrokarbonlar ve onların türevlerinden meydana gelen, ham petrolün damıtılmasından elde edilen veya doğal halde bulunan katı, yarı katı veya sıvı halde bulunabilen bir bağlayıcıdır. Bitüm kısaca, bitümlü kaplamaların yapımında kullanılmak üzere kıvamlılık ve kalitesi bakımından özel olarak hazırlanmış olan yumuşatılmış veya yumuşatılmamış bir bağlayıcı olarak tanımlanabilir (Çelik 2006).

3.2.6.1.2. Katran

Katran maden kömürünün karbonizasyonu sırasında çıkan buharın yoğunlaştırılması ile elde edilir. Katranı petrol kökenli ve doğal bitümlü bağlayıcılardan ayıran en önemli özellik özgül ağırlığının 1.25 t/m^3 olmasıdır. Petrol kökenli ve doğal bitümlü bağlayıcıların özgül ağırlığı $\cong 1.0 \text{ t/m}^3$ tür (Çelik 2006).

3.2.6.1.3. Asfalt

Renkleri siyahtan koyu kahverengiye kadar ve katılıkları katıdan yarı katıya kadar değişebilen, ısıtılarak veya çözücü katılarak sıvılaşabilen ve tabii halde veya petrolün damıtılmasından elde edilen bitümlü malzemelerdir.

3.2.6.1.3.1. Doğal asfaltlar

Doğal petrolün yeryüzüne çıkması ve zamanla destile olmasından yani bünyesindeki uçucu maddelerin uçması sonucu meydana gelen asfalttır.

Doğal asfaltlar doğada genellikle mineral maddelerle karışık halde bulunurlar. Doğal asfaltlar kaya asfaltı ve göl asfaltı gibi sınıflara ayrılırlar. Memleketimizde doğal asfalt Bolu, Eskişehir, Hatay ve Mardin civarında bulunur (Çelik 2006).

Doğal asfaltın türleri;

Göl Asfaltı: Göl asfaltının esas maddesi bitümdür. Mineral malzeme çok ince daneler halinde bu bitüm ortamı içinde yayılmış durumdadır. En çok bilinen göl asfaltı Trinidad göl asfaltıdır. Trinidad adasında mevcut bir asfalt gölünün derinliği takriben 100 m olup geniş bir alanı kaplamaktadır. Göldeki malzeme yarı katı bir bitüm ile ince mineral agreganın çok iyi bir karışımıdır. Buradan elde edilen asfalt tipik olarak aşağıdaki bileşime sahiptir:

Bağlayıcı madde	% 54
Mineral madde	% 36
Organik madde	% 10

Çok sert olduğu için uygun bir yumuşatıcı karıştırılarak yol yapımında kullanılabilir.

Kaya Asfaltı: Kaya asfaltı oldukça gözenekli kalkerin, daha seyrek olarak da kum taşının doğal olarak asfalt emmesinden oluşur. Mineral madde oranı genellikle malzemenin %90 ını oluşturur, bitüm oranı da %10 kadardır. Memleketimizde bulunan kaya asfaltları daha çok kum taşı, kalker, kil gibi mineral maddeler ile %2~12 civarında asfaltın karışımından oluşmaktadır (Çelik 2006).

3.2.6.1.3.2. Yapay bitümlü bağlayıcılar (Rafineri asfaltları)

Yapay bitümlü bağlayıcılar rafineride petrolün distilasyonu ile elde edilmekte olup, genel olarak aşağıdaki şekilde ayırmak mümkündür. Bunlar; katbek bitüm ve bitüm emülsiyonlarıdır.

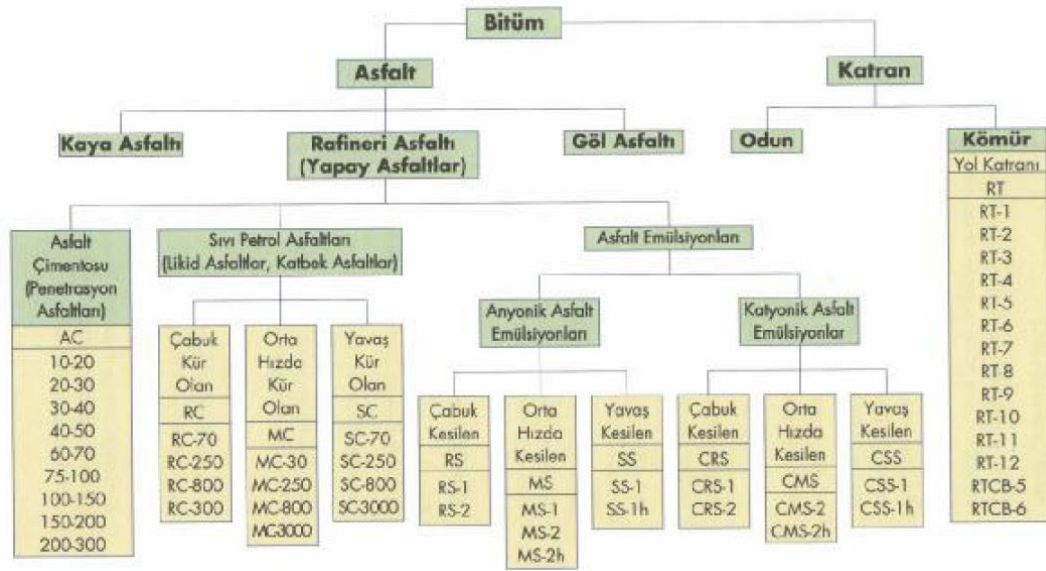
Katbek Bitüm (Sıvı Petrol Asfaltları): Katbek bitüm, ısıtılmış bitümlere benzin, gazyağı veya bakiye yağ karıştırılması ile üretilir. Benzin ilavesi ile çabuk kür olan (RC), gazyağı ilavesi ile orta hızda kür olan (MC), bakiye yağ ilavesi ile yavaş kür olan (SC) katbek bitüm elde edilir.

Katbek bitümler, yüzeysel kaplamalarda ve bitümlü makadamlarda kullanılmak üzere agrega ile soğuk halde veya agrega yüzeyindeki nemin kurummasına yetecek kadar sıcaklıkta karıştırılabilmesi mümkün olan bir akışkan bitüm elde etmek maksadıyla geliştirilmiştir. Yolda bağlayıcı olarak kullanılmalarının yanında astarlama işlerinde de kullanılırlar.

Her sınıfta kendi arasında kıvam derecesini belirten kinematik viskozite değerlerine göre de sınıflara ayrılır. RC, MC ve SC harflerinden sonra gelen sayılar o tipin kinematik viskozite alt sınırını gösterir. Bitümün viskozitesi yükseldikçe yani kıvamı arttıkça bu sayılar da büyür. Örneğin, MC-30 katbek asfaltı, MC-3000'e göre çok daha ince ve akıcıdır (TS 1083 2002).

Bitüm Emülsiyonları: Bitüm emülsiyonları, birkaç mikron çapındaki bitümlü bağlayıcı küreciklerinin birbirinden ayrı olarak su içerisinde dağılmasından elde edilirler. Bitümlü bağlayıcının su içerisinde dağılması karıştırma işlemi ile sağlanabilir. Fakat bu şekilde elde edilen emülsiyon uzun ömürlü olmaz ve kısa bir süre sonra bitüm kürecikleri birbirlerine yapışarak sudan ayrılırlar. Bu durumu önlemek amacıyla emülgatör adı verilen kimyasal katkı maddeleri kullanılır.

Emülgatörler kullanılarak bitüm küreciklerinin birbiri ile birleşmeleri önlenir ve emülgatör cinsine bağlı olarak anyonik ve katyonik bitüm emülsiyonları üretilir. Şekil 3.12'de bitümlü malzemelerin genel bir sınıflandırılması verilmiştir.

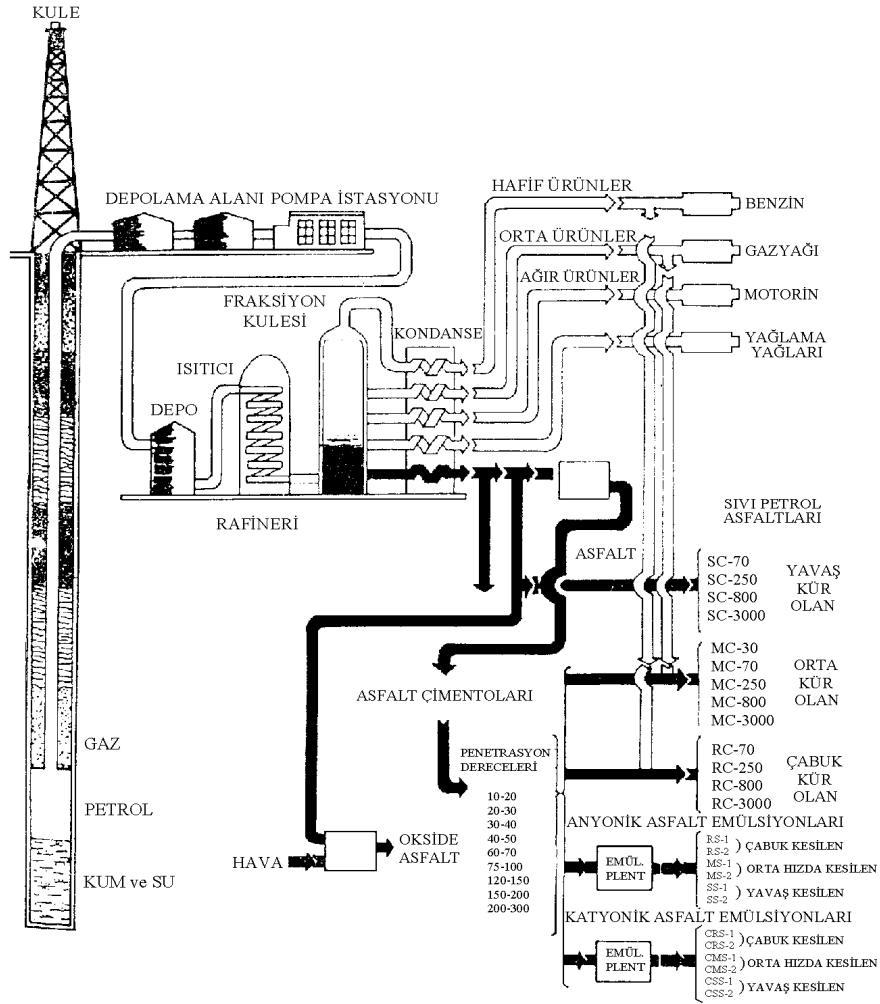


Şekil 3.12. Bitümlü malzemelerin genel bir sınıflandırılması

3.2.7. Bitüm

Bitüm, temel olarak hidrokarbonlar ve türevlerini içeren, trikloretilen içinde çözünebilen, uçucu olmayan ve ısıtıldığında gittikçe yumuşayan viskoz bir sıvı veya katı bir maddedir. Rengi siyah veya kahverengi olup su geçirmez ve yapışkandır (BS 3690 1989).

Bitümlü bağlayıcıyı kullanabilmek için mutlaka sıvılaştırmak gerekir. Sıvılaştıran bağlayıcı karışımındaki agregaları sarar ve sertleşerek bağlayıcılık görevini yerine getirir. Şekil 3.13’de ham petrolün işlenmesi ile bitümlü bağlayıcının elde edilişi görülmektedir (Çelik 2006).



Şekil 3.13. Petrolün işlenmesi ve bitümlü bağlayıcının elde edişi

3.2.7.1. Bitümün kimyasal yapısı

Bitüm, hidrokarbon molekülleri ile yapısal olarak benzer heterosiklik türler ve sülfür, nitrojen ve oksijen atomları içeren fonksiyonel grupların kompleks bir kimyasal karışımıdır. Bitüm aynı zamanda az miktarda inorganik tuzlar ve oksitler ya da kalsiyum, vanadyum, nikel, demir ve magnezyum gibi metaller de içerir.

Çeşitli ham petrollerden imal edilen bitümelerin analiz sonuçları, bu malzemelerden çoğunluğunun aşağıdaki elementleri içerdiğini göstermiştir:

Karbon	% 82 – 88
Hidrojen	% 8 – 11
Sülfür	% 0 – 6
Oksijen	% 0 – 1.5
Nitrojen	% 0 – 1

Bitümün kesin kompozisyonu, malzemenin elde edildiği ham petrolün kaynağına, daha sonra imalat sırasında yapılan değişime (hava üfleme ve diğer modifiye işlemleri) ve ardından kullanma süresince meydana gelen yaşlanmaya göre değişiklik arz etmektedir (Whiteoak 2004).

Bitümün kimyasal kompozisyonu oldukça karmaşık olduğundan malzemenin tam bir kimyasal analizi oldukça zahmetli incelemeler gerektirmekte ve sonuçta reolojik özelliklerle korelasyonu imkansız hale getirecek miktarda çok veri ortaya çıkmaktadır. Fakat bitümü asfaltenler ve maltenler olarak adlandırılan iki geniş kimyasal gruba ayırmak mümkündür. Maltenlerde ayrıca doymuşlar, aromatikler ve reçineler olarak alt gruplara ayrılır (Whiteoak 2004).

Asfaltenler: Asfaltenler, karbon ve hidrojenle oluşan ve bir miktar nitrojen, sülfür ve oksijen içeren, n-heptan içerisinde çözünmeyen siyah veya kahverengi amorf katılardır. Asfaltenler genel olarak, oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip, polar (elektriksel yüklere sahip) ve karmaşık aromatik maddelerdir.

Asfalten miktarının artırılması ile daha düşük penetrasyon ve daha yüksek yumuşama noktasına sahip, daha sert ve sonuç olarak daha yüksek viskoziteli bir bitüm elde edilmektedir. Asfaltenler bitümün % 5 ila % 25 ini oluşturmaktadır ve asfalten miktarı bitümün reolojik özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir.

Reçineler: Reçineler, asfaltenler gibi geniş oranda hidrojen ve karbondan oluşmakta ve az miktarda oksijen, sülfür ve nitrojen içermektedirler. Koyu kahve

renkte katı ya da yarı katı haldedirler. Elektriksel olarak oldukça yüklü olmaları reçinelerin güçlü bir yapışkan olmalarını sağlamaktadır.

Reçineler, asfaltlenleri ayıran ya da yayılmalarını sağlayan katkılardır. Reçinelerin asfaltlenlere oranı, bir dereceye kadar bitümün jelatin (GEL) tipi ya da çözelti (SOL) tipi olma özelliğini kontrol etmektedir.

Aromatikler: Aromatikler, bitüm içerisindeki en düşük molekül ağırlıklı naftanik aromatik bileşenlerden oluşmakta ve bitüm içerisine dağılmış asfaltlenlerin yayılımları için gereken ortamın büyük kısmını teşkil etmektedirler. Aromatikler, toplam bitümün %40 ila %65 ini oluşturan koyu kahverengi, viskoz sıvılardır.

Doygunlar: Doygunlar, saman rengi veya beyaz renkteki polar olmayan viskoz yağlardır. Doygunlar bitümün, %5 ila %20 sini oluşturmaktadır. Çizelge 3.11’da 100 pen. bitümden elde edilen yukarıdaki 4 grubun analiz sonuçları ayrıntılı bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 3.11. 100 pen. bitümün dört grubunun tipik element analizi (Chipperfield 1984)

	Bitümdeki oranı %w	Karbon %w	Hidrojen %w	Nitrojen %w	Sülfür %w	Oksijen %w	Atomik Oranı H/C	Moleküler ağırlık
Asfaltlenler (n-heptan)	5.7	82.0	7.3	1.0	7.8	0.8	1.1	11 300
Reçineler	19.8	81.6	9.1	1.0	5.2	-	1.4	1 270
Aromatikler	62.4	83.3	10.4	0.1	5.6	-	1.5	870
Doygunlar	9.6	85.6	13.2	0.05	0.3	-	1.8	835

3.2.7.2. Bitümün reolojisi

Reoloji; bir maddenin akma ve deformasyonunun basınç ve zaman içerisinde incelenmesidir. Bitüm reolojisi ise belirli bir sıcaklıkta malzemedeki hem hakim hidrokarbon moleküllerinin kimyasal bileşimi hem de fiziksel yapısı ile belirlenmektedir. Bileşim ve yapıda ya da her ikisinde meydana gelecek değişiklikler, reolojik yapıda da değişikliğe yol açacaktır. Dolayısıyla bitüm reolojisindeki değişiklikleri anlamak için, bitümün bileşim ve yapısının reolojiyi etkileyecek ne tür bir etkileşim içinde olduğunu bilmek gerekir (Whiteoak 2004).

Bitümlü karışımların davranışı bitümün reolojisi ile doğrudan ilişkilidir. Yükleme süresi ve sıcaklık reolojiyi etkileyen faktörlerdir. Bu nedenle, bitümün davranışı, üzerine uygulanan yüke, yükün uygulanma süresine ve bitümün bu esnadaki sıcaklığına bağlıdır.

Reoloji malzemelerin sıcaklık ve yüklemenin etkisiyle zaman içinde davranış değişimini inceleyen bilim dalıdır.

Bitümü oluşturan doygunlar, aromatikler, reçineler ve asfalten oranlarının sistemetik karışımı, bitümün reolojisinin yapısına bağlı olduğunu göstermiştir.

Asfalten içeriğini sabit tutarak diğerlerinin konsantrasyonu değiştirildiğinde aşağıdaki sonuçlar gözlemlenmiştir (Whiteoak 2004);

- Sabit bir doygun, reçine oranında aromatik içeriği artırıldığı zaman kayma mukavemetindeki küçük miktardaki bir azalmadan başka reolojilerinde bir etki oluşmaz.
- Reçine ve aromatiğin oranı sabit tutulup doygunların içeriği artırıldığında bitüm yumuşar.
- Reçine eklendiğinde bitüm sertleşir, penetrasyon endeksi azalır ancak viskozite yükselir.

Bitümün reolojik özelliklerinin bünyesindeki asfalten oranına, güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür. Sabit sıcaklıkta, maltenlerin içerisine karıştırılan asfalten konsantrasyonu artırıldığında, bitümün viskozitesi yükselmektedir.

3.2.8. Bitüm özelliklerinin belirlenmesinde uygulanan deneyler

Yol kaplamalarında kullanılan bitümlerin özelliklerini belirlemek için birçok reolojik deneyler uygulanmaktadır. Bu bölümde genel olarak bitümlü bağlayıcılara uygulanan ve çalışmada uygulanacak olan bazı deneyler kısaca açıklanmıştır.

3.2.8.1. Penetrasyon deneyi

Penetrasyon dereceli bitümlerin kıvamını ölçmekte kullanılan bu yöntemde, standart bir iğnenin, 100 g. yük ve 25 °C altında, 5 saniye süresince bitüm numunesi içerisine batmasına izin verilir. İğnenin desimilimetre (0.1 mm.) miktarında batma derinliği penetrasyon değerini belirler. Bu deney penetrasyon dereceli bitümlerin şartnamelerde belirtilen standart penetrasyon aralıklarına göre sınıflandırılmalarında temel oluşturur.

3.2.8.2. Yumuşama noktası deneyi

Penetrasyon dereceli bir bitümün kıvamı, penetrasyon miktarının yanı sıra yumuşama noktasının tayin edilmesiyle de ölçülmektedir. Bu deneyde, pirinç bir halka içerisinde bulunan bitüm üzerine 3.5 g ağırlığında çelik bir bilye yerleştirilir. Malzeme su banyosunda deney süresince askıda tutulur. Yumuşama noktası 80 °C' nin üzerinde olan bitümler için su yerine gliserin kullanılır. Banyo sıcaklığı dakikada 5 °C arttırılır ve bunun sonucunda bitüm yumuşar ve üzerindeki bilyenin ağırlığıyla deforme olmaya başlar. Bitüm ile bilyenin halkanın 25 mm altında bulunan bir plakaya değdiği anda, suyun sıcaklığı kaydedilir. Deney bir daha tekrarlanır ve ölçülen sıcaklık 0.2 °C göre kaydedilir. İki sonuç arasındaki fark 1 °C' den fazla ise deney tekrarlanır.

3.2.8.3. Frass kırılma noktası deneyi

Bitümlerin düşük sıcaklıklardaki davranışlarının yani çatlamaya başladığı sıcaklık değerini saptayan bir yöntemdir. Bu deneyde, 0.5 mm kalınlığında, bitümle kaplanmış 41 mm x 20 mm boyutlarındaki bir çelik plaka yavaşça bükülmekte ve serbest bırakılmaktadır. Plakanın sıcaklığı, bitüm kritik sertlik değerine ulaşp çatlamaya başlayıncaya dek dakikada 1 °C düşürülür. Numunenin çatlama yaptığı sıcaklık “kırılma noktası” olarak adlandırılır (Lav 2007).

3.2.8.4. Viskozite deneyi

Viskozite deneyi bitümlü bağlayıcıların kıvamlılığını tayin etmek için yapılmaktadır. Bitümlü bir bağlayıcının viskozite değeri yükseldikçe kıvamlılığı artmakta yarı katı hale geçmektedir.

Saybolt viskozitesi, standart bir tüp içine konan bitümlü bağlayıcının belirlenen deney sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra 60 cm³ hacmindeki toplama kabını doldurması için geçen zamanın saniye cinsinden değeridir.

Viskozite deneyi sırasında standart tüp olarak universal delikli tüp kullanılıyorsa “saybolt universal”, furol delikli tüp kullanılırsa “saybolt furol” viskozite adını alır. Furol viskozite yaklaşık olarak universal viskozitenin onda biridir.

$$\text{Universal viskozite} = 10 \times \text{Furol viskozite}$$

Akma zamanı 32 saniyeden fazla olan yağlar ve damıtılmamış petrol ürünlerinin viskozitesi saybolt universal ile tayin edilir. Saybolt furol viskozitesi ise akma zamanı 25 saniyeden daha fazla olan fuel-oil ve benzeri destilasyon ürünlerine uygulanır.

3.2.8.5. Düktilite deneyi

Düktilite bitümün, uzama veya çekilebilme özelliğini ifade etmektedir. Tanım olarak, bitümlü bağlayıcıdan yapılmış standart bir briketin, belirli sıcaklık ve hızda kopmadan çekilebildiği uzunluğun cm cinsinden ifadesi olarak tanımlanabilir (Orhan 2005). Bitümün bağlama yeteneği düktilitesine bağlı olup, düktilite değeri yüksek olan bitümlerin bağlayıcılık özellikleride yüksek olmaktadır. Ancak, çok yüksek düktilite değerine sahip bitümlerin ısıya karşı fazla duyarlılık gösterdiği belirtilmektedir (Özgan 2005).

Bitümlü bağlayıcıların düktiliteleri, düktilite deneyi ile tespit edilmektedir. Düktilite cihazı, içi 25 °C’de su ile dolu olan ve numuneyi belirli bir hızda (5 cm/min hız ile) yatay olarak çeken özel bir gerilme makinesidir. Numune briket kopuncaya kadar çekme işlemine devam edilir. Briket koptuğu anda düktilite cihazının kenarındaki cetvelden uzama miktarı cm cinsinden okunur. Düktilite cihazında aynı anda 3 numune test edilebilmektedir. Deneye tabi tutulan bitümlü bağlayıcının düktilitesi, bu üç numunenin düktilite sonuçlarının ortalaması olarak kabul edilir (TS EN 13398 2005).

3.2.8.6. Çözünürlük (bitüm yüzdesi) deneyi

Bu deney içerisinde mineral madde bulunmayan ya da çok az bulunan bağlayıcıların organik çözücüler içerisinde çözünürlüğünü belirlemek için yapılır. Bu organik çözücüler, trikloretilen, karbon sülfür, benzen gibi çözücülerdir. Bitümlü bağlayıcıların trikloretilende en az %99 çözünmesi gerekir (TS 1090 EN 12592 2002).

3.2.8.7. Depolanma stabilitesi deneyi

Bitüm emülsiyonlarının depolanma stabilitesi, bir bitüm emülsiyonunun belirli koşullar altında depolanması halinde dispersiyonunu homojen olarak korumasıdır. Bu deney, bir bitüm emülsiyonunun depolanma stabilitesini oldukça kısa bir sürede tespit etmek bakımından çok yararlıdır. Yöntem, dispersiyonun sürekliliğinin zaman ile bağlantısı için bir ölçektir, fakat emülsiyonun kullanışı ile ilgili diğer stabilite özellikleri için bir ölçek olarak kullanılamaz.

Bu deney ile, depolanma koşullarında 24 saat bekletilen malzemenin üstünden ve dibinden alınan numunelerin bitüm miktarları arasındaki fark belirlenir. Deney sonucu, üst ve alt seviyeler için hesaplanan bitüm kalıntı yüzdeleri arasındaki fark olarak belirtilir (TS 132).

3.2.8.8. Bitüm özelliklerinin belirlenmesinde SUPERPAVE bağlayıcı deneyleri

Amerika Stratejik Karayolu Araştırma Programı (SHRP), 1987 yılında Amerika'daki yolların performans ve durabilitesini arttırmak ayrıca yolları daha güvenli hale getirmek amacıyla, beş yıl süreli ve 150 milyon dolar bütçeli bir araştırma programı oluşturmuştur. Yüksek Performanslı Asfalt Kaplama (Superpave) sistemi, SHRP dahilinde bulunan bitüm araştırma grubunun çalışmaları sonucu ortaya çıkmıştır. Superpave sistemi; tekerlek izini, düşük sıcaklık ve yorulma çatlaklarını sınırlandırarak, uygulama bölgesindeki çevre koşullarını dikkate alarak kaplama performansını arttırmak amacıyla, kullanılacak malzemelerin performansa dayalı olarak incelenmesini içermektedir. Superpave'in üç ana bileşenini; bağlayıcı şartnamesi, karışım dizaynı ile analiz ve bilgisayar yazılım sistemleri oluşturmaktadır (Asphalt Institute 1996).

Superpave sisteminde bağlayıcıları belirli sıcaklıklarda yapılan deneylerle sınıflandırmak ve arazi şartlarını yansıtmayan deneylerle bağlayıcıların kullanılabilirliğini belirlemek yerine uygulama bölgesinin uzun süreli iklimsel

özellikleri ve coğrafi konumu dikkate alınmakta ve belirlenen sıcaklık değerlerinde uygulanan çeşitli deneylerle bağlayıcıların tekerlek izi, yorulma ve düşük ısı çatlaklarına karşı performansları belirlenmektedir. Superpave sisteminde bulunan bağlayıcı deneyleri ve kullanım amaçları Çizelge 3.12.'de verilmiştir (Mcgennis ve ark. 1994).

Sistemde bağlayıcıların yüksek sıcaklık performans seviyelerini belirlemek amacıyla dinamik kayma reometresi (DSR), düşük sıcaklık performans seviyelerini belirlemek amacıyla kırılgan eğilme reometresi (BBR) ve direk çekme deneyleri (DTT), işlenebilirlik için dönel viskozimetre (RV) ve yaşlanma özellikleri için dönel ince film halinde ısıtma deneyi (RTFOT) ve basınçlı yaşlandırma kabı (PAV) yöntemleri kullanılmaktadır.

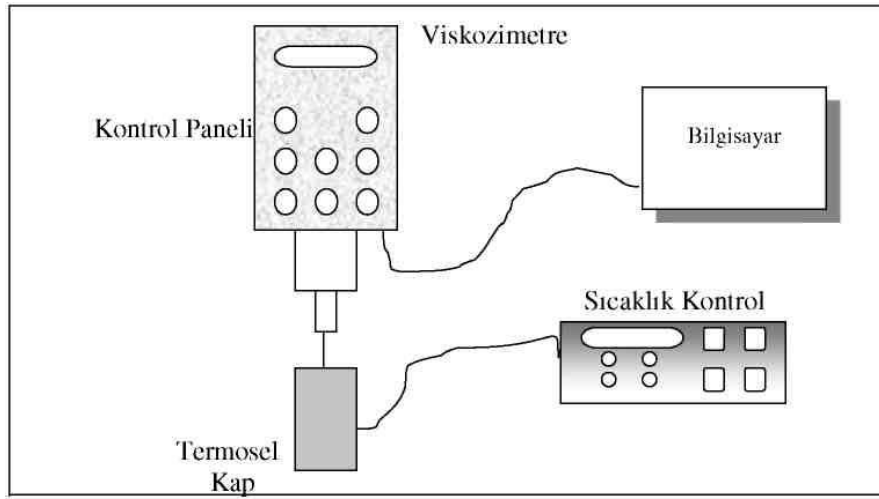
Çizelge 3.12. Superpave sisteminde bulunan bağlayıcı deneyleri ve kullanım amaçları

Deney Adı	Kullanım Amacı
Dönel İnce Film Halinde Isıtma (RTFOT) Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV)	Bitümlü bağlayıcıların sertleşme (yaşlanma) karakteristiklerini belirlemek
Dinamik Kayma Reometresi (DSR)	Bitümlü bağlayıcıların yüksek ve orta sıcaklık karakteristiklerini belirlemek
Rotasyonel Viskosmeter (RV)	Yüksek ısılarda bağlayıcının özelliklerini ölçmek
Kırılgan Eğilme Reometresi (BBR) Direkt Çekme Deneyi (DTT)	Bitümlü bağlayıcıların düşük sıcaklık karakteristiklerini belirlemek

Superpave sisteminde bitümlü bağlayıcıların kısa süreli yaşlanma özelliklerini belirlemek amacıyla RTFOT, uzun süreli yaşlanma karakteristiklerini belirlemek amacıyla PAV deneyleri kullanılmaktadır. DSR deneyi kullanılarak bağlayıcıların tekerlek izi oluşumu ve yorulma çatlaklarına karşı dayanımları belirlenirken RV deneyi ile bağlayıcıların pompalama ve plentte karıştırma sırasındaki işlenebilirliği tespit edilmektedir. Bağlayıcıların düşük ısı çatlaklarına karşı dayanımını tespit etmek amacıyla kırılgan eğilme reometresi deneyi ve ihtiyaç duyulması durumunda direkt çekme deneyi kullanılmaktadır.

3.2.8.8.1. Dönel viskozimetre (RV) deneyi

Dönel viskozimetre bitümün yüksek sıcaklıklardaki viskozitesi, ne derece pompalanabilirlik ve işlenebilirliğe sahip olduğunun tespiti için akış karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılır (Dinç 2000, Dinç ve Yazıcı 2000). Şekil 3.14.'de dönel viskozimetrenin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3.14. Dönel viskozimetrenin şematik görünümü

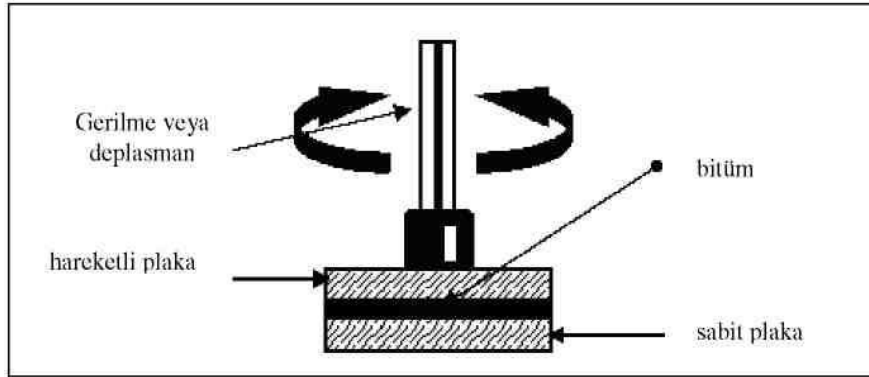
Dönel viskozite cihazında silindirik bir çubuk (spindle) sabit bir sıcaklıkta bitüm numunesi içine daldırılarak, kendi etrafında dönüş hızını sabit tutacak burulma kuvvetinin ölçülmesi ile belirlenir. Bitümün agrega ile karıştırılacak kıvamda olup olmadığını anlamak amacıyla yapılan bu deney ayrıca, karışım dizaynında kullanılacak karıştırma ve sıkıştırma sıcaklığının da tahmininde kullanılabilecek sıcaklık-viskozite eğrilerinin hazırlanmasını da sağlar (Dinç 2000).

3.2.8.8.2. Dinamik kesme reometresi (DSR) deneyi

Dinamik kesme reometresi (DSR) bitümlü bağlayıcıların yüksek ve orta derece ısılardaki kompleks kesme modülü (G^*) ve faz açısını (δ) ölçmek suretiyle hem viskoz hem de elastik davranışını belirlemek üzere kullanılır (Asphalt Institute 1994).

Gerilme ve yer değiştirme kontrollü olmak üzere iki çeşit dinamik kesme reometresi bulunmaktadır. Gerilme kontrollü reometrede uygulanan kuvvet sabit tutulur ve buna göre her salınımda yer değiştirme farklı olabilir. Yer değiştirme kontrollü reometrede ise bunun tersine sabit bir deplasmanı sağlayacak kuvvet her salınımında değişmektedir (Dinç 2000).

G^* malzemenin sürekli tekrar eden kesme gerilmelerine tabi tutulmasıyla deformasyona karşı gösterdiği toplam direncin bir ölçüsüdür. δ ise viskoz ve elastik deformasyonun bağıl miktarının göstergesidir. G^* ve δ değerlerinin ölçülmesi suretiyle DSR deneyi bitümlü üst yapının hizmet sıcaklığında nasıl bir sertlik özelliği taşıdığının tahminini mümkün kılar. Şekil 3.15.'de dinamik kesme reometresi işleyişi gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Dinamik kesme reometresi işleyişi (Dinç 2000)

Kompleks kesme modülü G^* , toplam kesme gerilmesinin ($\tau_{maks} - \tau_{min}$) toplam kesme açısına ($\gamma_{maks} - \gamma_{min}$) oranıdır.

$$G^* = \frac{(\tau_{maks} - \tau_{min})}{(\gamma_{maks} - \gamma_{min})} \quad (3.15)$$

Uygulanan gerilme ile meydana gelen yer değiştirme veya uygulanan yer değiştirme ve oluşan gerilme arasındaki gecikme zamanı kesme açısı γ ya bağlıdır. İyi bir elastik malzeme uygulanan yüke hemen karşılık verir ve bu da gecikme süresinin veya faz açısının sıfır olduğunu gösterir. Viskoz malzemelerde yükleme ve cevap verme arasında bir gecikme olur ve bu durumda açı 90° ye doğru yaklaşır. Bitüm davranışı ise bu iki durum arasındadır (Dinç 2000).

$$\tau = \frac{2T}{\pi.r^3} \quad (3.16)$$

$$\gamma = \frac{\theta.r}{h} \quad (3.17)$$

Burada;

T : Uygulanan maksimum burulma

θ : Dönme açısı

r : Numune yarıçapı (12.5 veya 4 mm)

h : Numune kalınlığı (1 veya 2 mm)

G^* ve δ nın iki şekli kullanılır. Kaplama deformasyonu $G^*/\sin\delta$ değeri deney sıcaklığında, orjinal bitüm için 1 kPa, RTFO işlemi görmüş bitüm için 2.20 kPa dan daha büyük değerlerle sınırlandırılmıştır. Yorulma çatlakları ise $\sin\delta.G^*$ değerinin deney sıcaklığında, PAV işlemi görmüş malzemelerde 5 000 kPa dan küçük değerlerle sınırlandırılmıştır.

3.2.8.8.3. Kiriş eğilme reometresi (BBR) deneyi

Eğilme deneyi ile düşük servis sıcaklıklarında oluşabilecek termal çatlakların derecesi hakkında fikir edinmek için bağlayıcının sünme rijitliği hesaplanmaktadır (Asphalt Institute 1994).

Deneyde bitümün, sabit yük altında gösterdiği sünme ve şekil değiştirme özellikleri belirlenmeye çalışılır. Deney sıcaklığı bitümün servis durumundaki karşılaşacağı en düşük sıcaklığa göre değişmektedir.

Küt uçlu bir mil basit destekli bitüm çubuğa ortasından yük uygular. Mile ağırlık takılarak yük altındaki sertlik tespit edilmeye çalışılır ve çubuğun ortasında oluşan yer değiştirme ölçülerek sünme sertliği (S) ve sünme oranı (m) hesaplanır.

$$S_{(t)} = \frac{PL^3}{4bh^3\delta_{(t)}} \quad (3.18)$$

Burada;

S(t) : t anında sünme sertliği (MPa)

P : Uygulanan sabit yük (N)

L : Mesnetler arası mesafe (102 mm)

b : Çubuk uzunluğu (15.5 mm)

h : Çubuk kalınlığı (6.25mm)

$\delta(t)$: t anındaki yer değiştirme (mm)

60 s için bu sertlik değeri 300 MPa dan büyük olmamalıdır. m değeri zamana karşı S(t) değerinin değişimini temsil eder. Bu değer de bilgisayar programı tarafından otomatik olarak hesaplanır. m değerini belirlemek için sertlik değişik yükleme zamanlarında ölçülür ve sertlik zaman eğrisinde belirli bir andaki teğetin eğimi m değerini verir. Bu değer 60 s için en az 0.300 olmalıdır (Dinç 2000).

3.2.8.8.4. İnce film halinde ısıtma deneyleri

İnce film halinde ısıtma deneyi (TFOT), bitüm tesislerinde agrega ile bitüm karıştırıldığı zaman meydana gelen yaşlanmayı temsil etmektedir. İnce film halinde ısıtma deneyinde, standart çaptaki küçük bir tepsinin içine yine standart kalınlıkta olacak miktarda numune konularak, tepsinin içine yayılması sağlanır. Belirli bir süreyle 163 °C sıcaklığa ısıtılan fırının içerisindeki taşıyıcılara yerleştirilir. Belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Sonra çıkarılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Isıtmadan önceki ve sonraki ağırlıkların 0.01 g duyarlılıkla tartılarak ağırlık kaybı saptanır (TS EN 12607-2 2003).

SUPERPAVE yöntemi ile hazırlanacak sıcak karışımda kullanılması düşünülen bitüme yaşlanmayı temsilen “Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT)” uygulanmaktadır. Deney sıcaklığı yine 163 °C’dır. Dönel ince film halinde ısıtma deneyleri iki amaca hizmet etmektedir; Birincisi, bitüm içerisinde buharlaşan kütle miktarının tayini ve ikincisi, fiziksel özellikler ile ilgili deneylere belli ölçüde yaşlanmış numune temin etmektir.

Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyinde kullanılan etüv dairesel, dikey ve kendi eksenini etrafında dönen numune şişelerin üzerine takılabileceği bir taşıyıcıya sahiptir. Şişeler taşıyıcı ile birlikte dönerken en alt konuma geldiklerinde hava üfleyici parça sıra ile her bir şişenin içerisine hava püskürtür. Deney sonrasında numuneler soğutulur ve 0.001 g hassasiyetler tartılır (Dinç 2000).

3.2.8.8.5. Basınçlı yaşlandırma kabı (PAV) deneyi

Silindir ince film fırın testi, sıcak asfalt karışımların hazırlanması ve inşası sırasında karışım ısısı nedeniyle oluşan sertleşme (yaşlanma) performansını belirlemek için yapılırken basınç yaşlandırma kabı testi ise bitümlü bağlayıcının kaplama ömrü boyunca maruz kalacağı uzun dönemli yaşlandırma etkilerini belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Bunun için, bitümlü bağlayıcı numunesi 20 saat

süreyle yüksek basınç ve ısı etkisine tabii tutularak uzun dönemde maruz kalacağı sertleşme etkisi yaratılır. Dolayısıyla uzun yıllarda oluşacak yaşlanma sadece 20 saate indirgenmiş olur. Bu test için içinde rafları olan ve istenilen ısıyı sağlayabilen bir fırın kabı gereklidir. Dışarıdan kabın içine 2070 kpa basınç uygulanabilmesi ve ısı 90°C, 100°C, veya 110°C'ye ayarlanabilmelidir.

Silindir ince film fırın testine tabii tutulup elde edilen numunelerden 50 gramlık bir kısmı bir tavaya alınır ve kabın rafına yerleştirilir. Numune 20 saat süreyle yukarıda bahsedilen ısı ve basınç altında sertleşmeye tabii tutulur. Bu deneyin sonunda elde edilen numune dinamik kesme, eğilme kırıışı ve direkt çekme testlerinde kullanılmak üzere saklanır (Tunç 2001).

Bitümlü bağlayıcının servis ömrü boyunca karşılaşacağı şartlar silindir ince film fırın ve basınçlı yaşlandırma kabı testleri uygulayarak sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen numunelere yukarıdaki testler tatbik edilerek bitümün fiziksel özellikleri saptanmaktadır. Dolayısıyla bu yeni test metotları daha gerçekçi yaklaşımlar sağlamaktadır.

4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada katkısız bitüm numunelerine ve sıvılaştırılmış çörekotu küspesi katkılı bitüm numunelerine olmak üzere iki seri deney yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmada 50/70 sınıfı bitüm kullanılmıştır. Deney için bitüm ağırlığının % 3 ve % 6 'sı oranlarında piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren iki ayrı karışım hazırlanmış ve sonuçlar saf bitüm değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Deney için 500 gr. katkısız bitüm içerisine % 3 için 15 gr. sıvılaştırılmış çörekotu küspesi, % 6 için ise 30 gr. sıvılaştırılmış çörekotu küspesi 125 ± 5 °C de ilave edilmiş ve 5 dakika karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminin başlangıcında duman etkisi görülmüş, ancak daha sonra bu etki karışımın ilerleyen aşamalarında görülmemiştir.

4.2. Penetrasyon Deney Sonuçları

Penetrasyon dereceli bitümlerin kıvamını ölçmekte kullanılan bu yöntemde, standart bir iğnenin, 100 g. yük ve 25 °C altında, 5 saniye süresince bitüm numunesi içerisine batmasına izin verilir. İğnenin desimilimetre (0.1 mm.) miktarında batma derinliği penetrasyon değerini belirler. Bu deney penetrasyon dereceli bitümlerin şartnamelerde belirtilen standart penetrasyon aralıklarına göre sınıflandırılmalarında temel oluşturur. Penetrasyon Deneyi Selçuk Üniversitesi Laboratuvarlarında yapılmıştır. Penetrasyon deney aleti Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Penetrasyon deney düzeneği

Bitümlü bağlayıcının kıvamını belirten Penetrasyon deneyi standartlara uygun olarak yapılmıştır. Penetrasyon deneyi için bitüm içerisine karıştırılan farklı oranlardaki sıvılaştırılmış çörekotu küspesi miktarı yüzde cinsinden verilmiş, her bir oran için 4 okuma yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Elde edilen penetrasyon değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Deney sonucunda elde edilen penetrasyon değerlerine ait grafik ise Şekil 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bitümlü bağlayıcılar üzerine yapılan penetrasyon deney sonuçları

Bağlayıcı içerisindeki madde (sıvılaştırılmış çörekotu küspesi) oranı	% 0	% 3	% 6
Penetrasyon (1/10 mm)	71.5	98.375	167.5



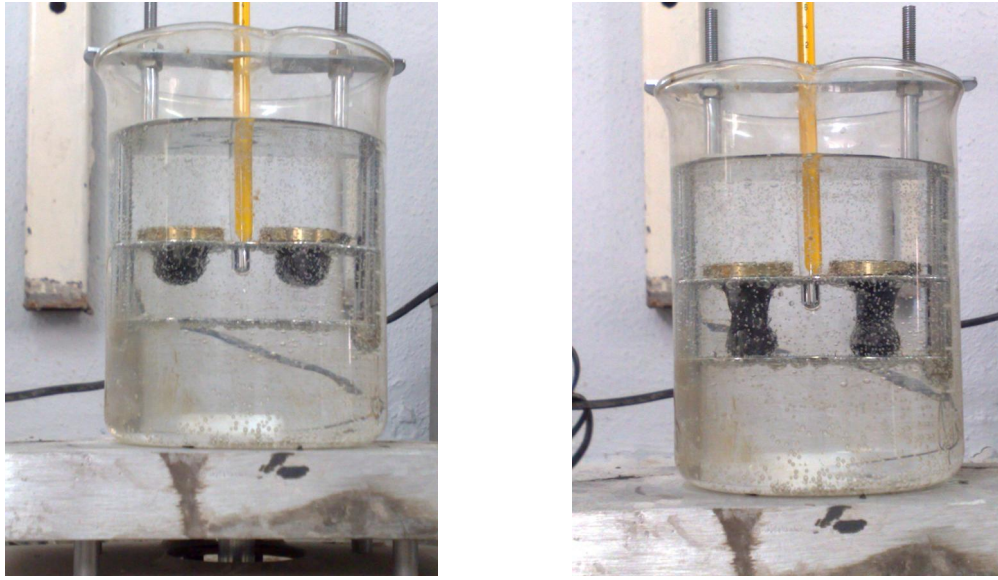
Şekil 4.2. Bitümlü bağlayıcı içerisine karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu miktarının penetrasyon değerindeki değişimi

Hazırlanan katkısız 50/70 pen. bitüm numunesinin ve ağırlıkça % 3 ve % 6 oranlardaki sıvılaştırılmış çörekotu küspesi katkıli modifiye bitümler üzerinde yapılan deneyler sonucunda, katkı olarak kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin bağlayıcının penetrasyon değerini arttırdığı görülmektedir. Penetrasyon değerinin artması bitümün daha yumuşak bir kıvam alması demektir. Dolayısıyla, katkı maddesi olarak kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin bitümü yumuşattığı ve esneklik kazandırdığı görülmektedir.

4.3. Yumuşama Noktası Deney Sonuçları

Penetrasyon dereceli bir bitümün kıvamı, penetrasyon miktarının yanı sıra yumuşama noktasının tayin edilmesiyle de ölçülmektedir. Bu deneyde, pirinç bir halka içerisinde bulunan bitüm üzerine 3.5 g ağırlığında çelik bir bilye yerleştirilir. Malzeme su banyosunda deney süresince askıda tutulur. Yumuşama noktası 80 °C' nin üzerinde olan bitümler için su yerine gliserin kullanılır. Banyo sıcaklığı

dakikada 5 °C arttırılır ve bunun sonucunda bitüm yumuşar ve üzerindeki bilyenin ağırlığıyla deforme olmaya başlar. Bitüm ile bilyenin halkanın 25 mm altında bulunan bir plakaya değdiği anda, suyun sıcaklığı kaydedilir. Deney bir daha tekrarlanır ve ölçülen sıcaklık 0.2 °C göre kaydedilir. İki sonuç arasındaki fark 1 °C' den fazla ise deney tekrarlanır. Yumuşama Noktası deney düzeneği Şekil 4.3.'de gösterilmiştir.

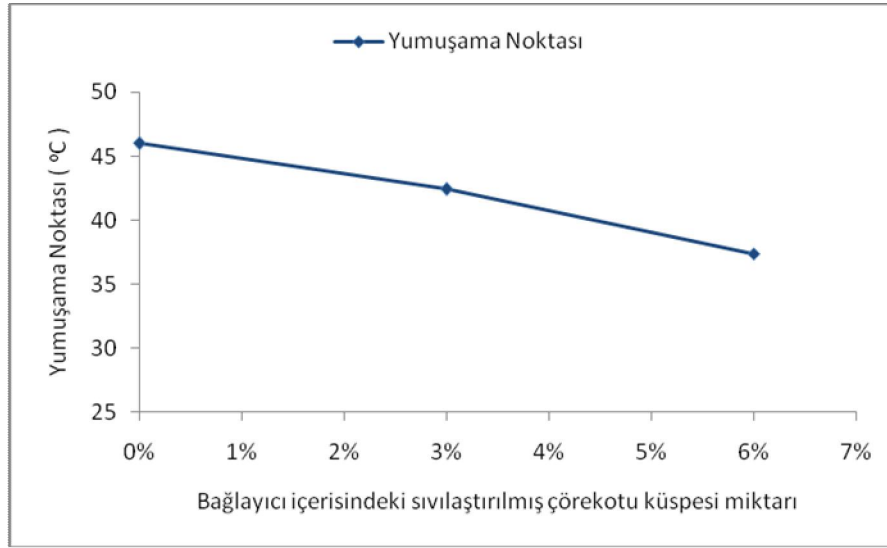


Şekil 4.3. Yumuşama noktası deney düzeneği

Bitümlü bağlayıcının kıvamını belirten diğer bir deney olan Yumuşama Noktası deneyi standartlara uygun olarak yapılmıştır. Yumuşama Noktası deneyi için bitüm içerisine karıştırılan farklı oranlardaki sıvılaştırılmış çörekotu küspesi miktarı yüzde cinsinden verilmiştir. Elde edilen yumuşama noktası değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir. Deney sonucunda elde edilen yumuşama noktası değerlerine ait grafik Şekil 4.4.'de verilmiştir. Yumuşama Noktası Deneyi Selçuk Üniversitesi Laboratuarlarında yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Bitümlü bağlayıcılar üzerine yapılan yumuşama noktası deney sonuçları

Bağlayıcı içerisindeki madde (sıvılaştırılmış çörekotu küspesi) oranı	% 0	% 3	% 6
Yumuşama Noktası (°C)	46	42.4	37.4



Şekil 4.4. Bitümlü bağlayıcı içerisine karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu miktarının yumuşama noktası değerindeki değişimi

Hazırlanan katkısız 50/70 pen. bitüm numunesinin ve ağırlıkça % 3 ve % 6 oranlardaki sıvılaştırılmış çörekotu küspesi katkıli modifiye bitümler üzerinde yapılan deneyler sonucunda, katkı olarak kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin bağlayıcının yumuşama noktası değerini azalttığı görülmektedir. Dolayısıyla katkı maddesi olarak kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi, bitümü yumuşatmakta ve esneklik kazandırmaktadır.

4.4. Superpave Deney Sonuçları

Superpave sisteminde bitümlü bağlayıcıların kısa süreli yaşlanma özelliklerini belirlemek amacıyla dönel ince film halinde ısıtma deneyi (RTFOT) deneyi kullanılmaktadır. Dinamik kesme reometresi (DSR) deneyi kullanılarak bağlayıcıların tekerlek izi oluşumuna karşı dayanımları belirlenirken bağlayıcıların düşük ısı çatlaklarına karşı dayanımını tespit etmek amacıyla kiriş eğilme reometresi (BBR) deneyi kullanılmaktadır.

Bitümlü sıcak karışım tabakalarında uygun bağlayıcı kullanılmaması sonucu yüksek sıcaklıklarda başlıca tekerlek izi olmak üzere birçok bozulma meydana gelmektedir.

Bu çalışmada bitüm modifikasyonunda kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin katkı maddesi olarak bitümlü bağlayıcının reolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. İki farklı oranda (%3 ve %6) sıvılaştırılmış çörekotu küspesi, 50/70 penetrasyonlu bitüme ilave edilerek modifiye bağlayıcılar elde edilmiştir. Saf ve modifiye bağlayıcılar dönel ince film halinde ısıtma deneyi (RTFOT) yöntemi ile yaşlandırılmıştır. Bağlayıcılara yaşlandırma işleminden önce ve sonra dinamik kesme reometresi (DSR) deneyi uygulanarak bağlayıcıların Superpave sistemine göre yüksek sıcaklık performans seviyeleri belirlenmiştir. Düşük sıcaklık performans seviyelerini belirlemek amacıyla kiriş eğilme reometresi (BBR) deneyi uygulanmıştır. Ayrıca bağlayıcılarda kısa süreli yaşlanma sonucu oluşan kütle kayıpları belirlenmiştir. Superpave deney aletleri Selçuk Üniversitesi Laboratuvarlarında bulunmadığından, Superpave deneyleri Karayolları Genel Müdürlüğü Bitümlü Karışımlar Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Uygulanan Superpave Deneylerine ait sonuçlar Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çörekotu Küspesi ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcının Superpave deney sonuçları

	Katkı oran / katkı tipi				Katkısız Bitüm	% 3.0	% 6.0
						Çörekotu	Çörekotu
Orijinal Bitüm	DSR (G*/sinδ > 1kpa)	Fail Temp			64.8	63.3	57.7
		Grade			64	58	52
RTFOT	Kütle Kaybı		%		0.11	1.0	1.7
	DSR (G*/sinδ > 2.2 kpa)	Fail Temp			64.4	63.8	61.4
		Grade			64	58	58
	Eğilme - Sünme Rijitliği Tayini (BBR) (S ≤ 300 Mpa m ≥ 0.300)	Sıcaklık	-12 °C	S	193*	70.9	55.4
				m	0.320*	0.419	0.452
			-18 °C	S	345*	199	164
				m	0.259*	0.326	0.332
			-24 °C	S	-	436	355
m				-	0.255	0.251	

* PAV deneyi sonrasında uygulanan BBR deneyi için elde edilen değerler

4.4.1. Dinamik kesme reometresi (DSR) deney sonuçları

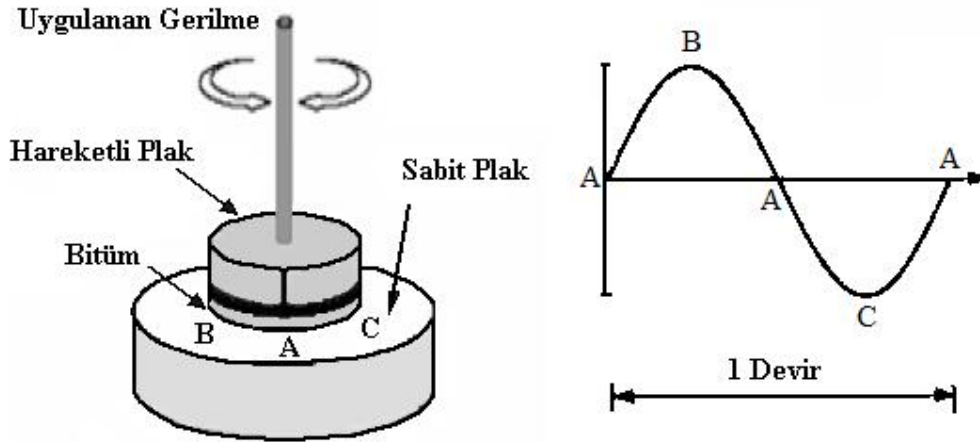
Dinamik Kesme Reometresi deneyi, bağlayıcıların yüksek sıcaklıklarda tekerlek izi oluşumuna ve normal sıcaklıklarda yorulmaya karşı dayanımını tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. Bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi oluşumuna karşı dayanımlarını belirlemek amacıyla işlem görmemiş (yaşlandırılmamış) ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcılar kullanılır. DSR deneyi Karayolları Genel Müdürlüğü Bitümlü Karışımlar Laboratuvarı'nda yapılmıştır. DSR deney aleti Şekil 4.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. DSR deney aleti

Superpave sisteminde bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi oluşumuna karşı dayanımını belirlemek amacıyla performans seviyesi yüksek sıcaklık değerinde 25 mm.lik plaklar kullanılarak 1 mm. kalınlığında numunelere Dinamik Kayma Reometresi deneyi uygulanmaktadır.

Bağlayıcılar Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi sabit alt plak ve hareketli üst plak arasına yerleştirilmektedir. Hareketli üst plaktaki A noktası, B noktasına gitmekte geri dönerek tekrar A noktasına geldikten sonra C noktasına gitmektedir. Daha sonrada tekrar A noktasına ulaşmaktadır. Bu döngüye bir devir denilmektedir ve deney boyunca tekrarlanmaktadır. Deneyde dönme frekansı ise yaklaşık 1.59 devir/saniye'dir. Deneyde ortam şartlarını yansıtmayı amacıyla ön koşullandırma yapılmakta ve daha sonra 10 devirlik standart deney uygulanmaktadır (Zaniewski ve Pumphrey 2004, McGennis ve ark. 1994).

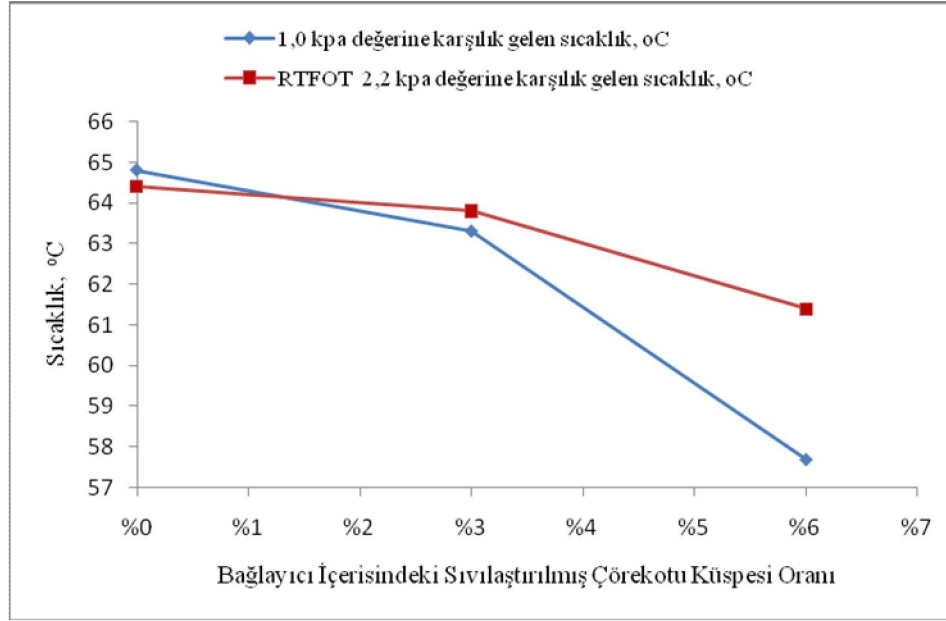


Şekil 4.6. DSR deneyinde deformasyon yönleri (Zaniewski ve Pumphrey 2004)

İşlem görmemiş ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcılara uygulanan DSR deneyleri sonucunda tekerlek izi dayanım parametresi olan $G^*/\sin\delta$ değerinin işlem görmemiş bağlayıcılar için en az 1.0 kPa, RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcılarda ise en az 2.20 kPa olması istenmektedir. Çizelge 4.4’ de yaşlandırılmamış bağlayıcıların ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların $G^*/\sin\delta$ sınırındaki sıcaklık değerleri verilmiştir. Şekil 4.7’ de ise yaşlandırılmamış bağlayıcıların ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların $G^*/\sin\delta$ sınırındaki sıcaklık değerleri grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Yaşlandırılmamış bağlayıcıların ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların $G^*/\sin\delta$ sınırındaki sıcaklık değerleri

Bağlayıcı Türü	Katkısız Bitüm (50/70 pen.)	%3 Çörekotu küspesi katkılı bitüm	%6 Çörekotu küspesi katkılı bitüm
1.0 kpa değerine karşılık gelen sıcaklık, °C	64.8	63.3	57.7
RTFOT 2.2 kpa değerine karşılık gelen sıcaklık, °C	64.4	63.8	61.4



Şekil 4.7. Yaşlandırılmamış bağlayıcıların ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların $G^*/\sin\delta$ sınırındaki sıcaklık değerleri grafiksel olarak gösterimi

DSR sonuçlarından, 50/70 pen. bitüm içerisinde kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeriği arttıkça tekerlek izine karşı dayanımın azalacağı görülmektedir.

Yaşlandırılmadan önce katkısız bitümün 64.8 °C’de, %3 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün 63.3 °C ve %6 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün 57.7 °C sıcaklıkta Superpave şartnamelerini sağladığı tespit edilmiştir.

Yaşlandırılmadan sonra ise katkısız bitümün 64.4 °C’de, %3 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün 63.8 °C ve %6 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün 61.4 °C sıcaklıkta Superpave şartname değerlerini sağladığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.7.’de verilen grafik incelendiğinde yaşlandırma sonrası katkısız bitümün sıcaklık dayanımında % 0.62 oranında düşüş gözlenirken, %3 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün sıcaklık dayanımında

% 0.79 artış ve % 6 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün sıcaklık dayanımında ise % 6.412 oranında artış görülmüştür.

Yani deney sonuçlarından elde edilen veriler, yaşlandırma sonrasında elde edilen malzemenin orijinal malzemeye göre daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Dolayısıyla bitüm içerisindeki sıvılaştırılmış çörekotu miktarı arttıkça yaşlanma etkileri azalmakta, sıvılaştırılmış çörekotu katkısı bitümü gençleştirmektedir.

4.4.2. Kiriş eğilme reometresi (BBR) deney sonuçları

Bu deneyde RTFOT deneyi ile yaşlandırılmış numuneler kullanılmıştır. Böylece servis durumundaki veya karışım ve serme sırasındaki bitümün durumu deneyde temsil edilmiş olur. Deney bilgisayar kontrollü yapılmış ve yine bilgisayar tarafından anlık zaman-deformasyon ile zaman-sünme sertliği grafikleri çizilerek 60 sn sonundaki sünme sertliği “S” ve sünme oranı “m” hesaplanmıştır. RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların S ve m değerleri Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5. RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların S ve m değerleri

Katkı oran / katkı tipi				Katkısız Bitüm	% 3.0 Çörekotu	% 6.0 Çörekotu
Eğilme - Sünme Rijitliği Tayini (BBR) ($S \leq 300$ Mpa $m \geq 0.300$)	Sıcaklık	-12 °C	S	193*	70.9	55.4
			m	0.320*	0.419	0.452
		-18 °C	S	345*	199	164
			m	0.259*	0.326	0.332
		-24 °C	S	-	436	355
			m	-	0.255	0.251

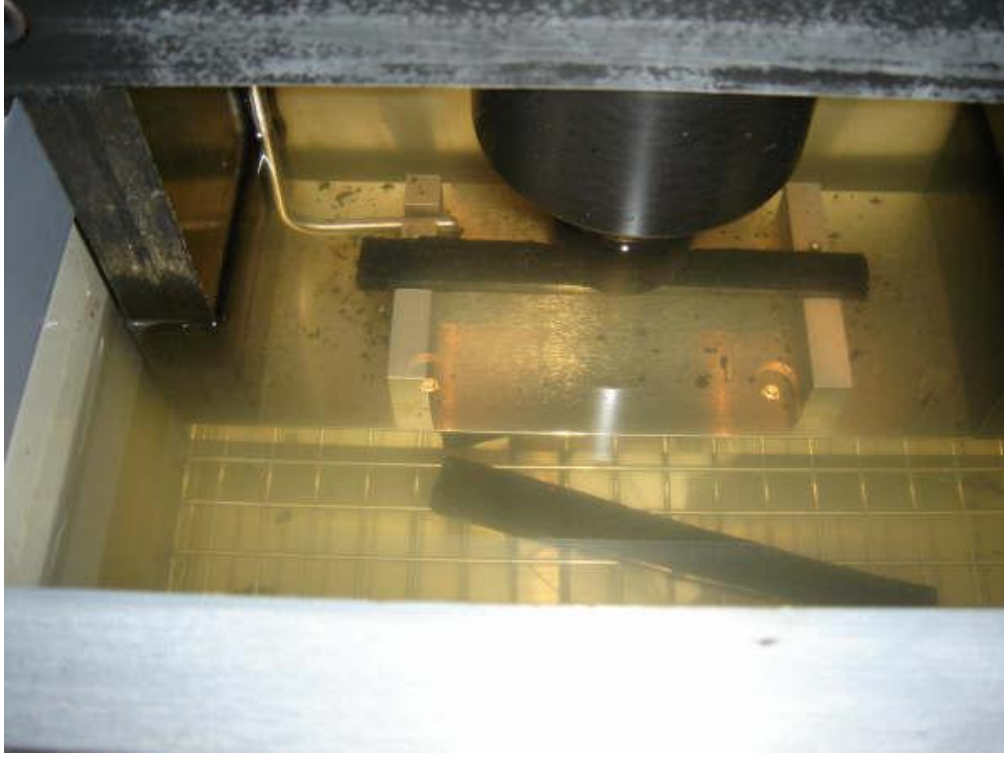
* PAV deneyi sonrasında uygulanan BBR deneyi için elde edilen değerler

Sünme sertliği S, bitümün sünme yüklerine karşı gösterdiği direnç olup, m değeri yükleme süresi boyunca bitüm sertliğindeki değişimi ifade etmektedir. BBR deneyi Karayolları Genel Müdürlüğü Bitümlü Karışımlar Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Şekil 4.8.'de BBR deney aleti, Şekil 4.9.'da ise BBR deneyi kırış numunesi gösterilmiştir.



Şekil 4.8. BBR deney aleti

Termal çatlakları tahmin etmek için uygulanan ve sünme sertliğinin ölçüldüğü BBR deneyinde sünme sertliği Superpave Şartnamesinde maksimum 300 MPa olarak sınırlandırılmıştır. Zamana karşı sünme sertliğinin değişimini ifade eden m değerleri ise şartnamede minimum 0.300 olarak sınırlandırılmıştır.



Şekil 4.9. BBR deneyi kiriş numunesi

Deney genellikle sıfırın altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve sabit yük uygulanan kiriş şeklindeki bitüm çubuğunun, bu yük altında zaman içindeki sehimini izlenir. Deney sıcaklığı, bitümün servis durumundaki karşılaşılabilecek en düşük sıcaklığa göre değişir.

RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcıların deney sonuçlarından, bitüm içerisine % 3 oranında karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi için -12, -18 ve -24 °C’ de S değerleri sırasıyla 70.9, 199 ve 436 olarak belirlenmiştir. Bitüm içerisine % 6 oranında karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi için ise -12, -18 ve -24 °C’ de S değerleri sırasıyla 55.4, 164 ve 355 olarak belirlenmiştir. Bu durum sıcaklık düştükçe modifiye bitümün sünme sertliğinin arttığının ve bitümün kırılgan bir davranış sergilediğinin göstergesidir.

Yine elde edilen deney sonuçlarından bitüm içerisine % 3 oranında karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi için -12, -18 ve -24 °C’ de m değerleri sırasıyla 0.419, 0.326 ve 0.255 olarak belirlenmiştir. Bitüm içerisine % 6 oranında

kariştırılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi için -12, -18 ve -24 °C' de m değerleri ise sırasıyla 0.452, 0.332 ve 0.251 olarak belirlenmiştir. Bu durum sıcaklık düştükçe modifiye bitümün sünme oranının azaldığını göstermektedir. m değerleri azaldıkça bağlayıcıda daha fazla sertleşme görülür. Sertlikteki bu artış bitümlü kaplama bünyesinde daha çok çekme gerilmelerinin oluşmasını sağlar ve bu nedenle de termal çatlamalar oluşmasına neden olur.

4.4.3. Dönel ince film halinde ısıtma (RTFOT) deney sonuçları

Kariştırma süresince bağlayıcının yaşlanması, laboratuarda RTFOT (dönel ince film halinde ısıtma deneyi) ile elde edilmektedir. Bu deneyde, asfalt hazırlama tesislerinde kariştırma sırasında bitümlü bağlayıcının maruz kaldığı sertleşmeyi temsil edecek şekilde, ince bir film halinde hareket eden bitümlerin veya bitümlü bağlayıcıların üzerinde, sıcaklık ve havanın birleşik etkisi değerlendirilmektedir. RTFOT yöntemi ile bağlayıcıların ısıtma sonucu uçucu madde kaybı belirlenebilmekte ayrıca sıcaklık ve havanın etkisiyle bitümlü malzemelerin fiziksel özelliklerindeki değişimi tespit etmek amacıyla gerekli malzeme elde edilebilmektedir. TS EN 12607-1'de belirtilen bu deney, 163°C sıcaklığa sahip etüve yerleştirilen 8 adet şişe kullanılarak yapılmaktadır. RTFOT deneyi Karayolları Genel Müdürlüğü Bitümlü Karişımlar Laboratuvarı'nda yapılmıştır. RTFO deney aleti şekil 4.10.'da verilmiştir.

Deneyde, her bir şişeye 35 gram bitüm doldurulup düşey ekseninde dakikada 15 devir yapacak şekilde 75 dakika süreyle döndürölmektedir. Dönme esnasında deney aletinin tabanında bulunan bir hava üfleyici yardımıyla şişelere, akışı 4000 ± 200 mL/dak olacak şekilde hava verilmektedir.



Şekil 4.10. RTFO deney aleti

Sıcaklığın etkisiyle bitüm, şişeleri tam olarak kaplayarak ince bir film tabakası oluşturmakta ve bu sayede yaşlanmanın meydana gelişi kolaylaştırılmaktadır. Bu sürenin sonunda iki numune kütle kaybını tayin etmek için, geri kalan altı şişe ise bitümlü malzemelerin yaşlandıktan sonraki fiziksel özelliklerini tespit etmek için kullanılmaktadır. Kütle kaybı formül (4.1) kullanılarak belirlenmektedir. Denklemden M_1 yaşlanmadan önceki ağırlığı, M_2 ise yaşlanmadan sonraki ağırlığı ifade etmektedir.

$$\text{Kütle Kaybı, \%} = [(M_1 - M_2) / M_1] * 100 \quad (4.1)$$

Bitümlü bağlayıcılarda oluşan kısa süreli yaşlanmayı laboratuvar ortamına taşımak amacıyla RTFOT yöntemi kullanılmıştır. Deneyde kullanılan 8 şişeden 2'si kütle kaybının tespitinde 6'sı ise deneylerde kullanılacak malzemelerin temininde kullanılmıştır. Formül (4.1) kullanılarak kütle kaybı belirlenmiştir. Saf ve modifiye bağlayıcılarda meydana gelen kütle kaybı değerleri Çizelge 4.6' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, sıvılaştırılmış çörekotu küspesi oranı arttıkça kütle kayıplarının arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6. Bağlayıcılarda RTFOT yöntemiyle yaşlandırılma sonrasında meydana gelen kütle kayıpları

Bağlayıcı Türü	Kütle Kaybı (%)
Katkısız 50/70 pen. Bitüm	0.11
% 3.0 Sıvılaştırılmış Çörekotu Küspesi Katkılı Bitüm	1.0
% 6.0 Sıvılaştırılmış Çörekotu Küspesi Katkılı Bitüm	1.7

Bitümün karıştırma ve serme sırasında bir miktar buharlaşma olayına maruz kaldığından, kütle kaybına uğramasının da sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, AASHTO T240 standardına uygun olarak yapılan RTFOT deneyi sonucunda herhangi bir bitüm için kütle kaybı %1.00 den fazla olmamalıdır.

Deney sonuçlarından bitüm içerisine % 6 oranında karıştırılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi ile elde edilen modifiye bağlayıcı için kütle kaybı % 1.7 olarak bulunmuş ve şartname sınırlarını aşmıştır.

4.5. PG Sınıfının Belirlenmesi

Yüksek Performanslı Asfalt Kaplama (SUPERPAVE) yönteminde bitümler, sıcaklık koşullarında gösterdikleri performanslara göre sınıflandırılmıştır. Bu nedenle bu tür bitümlü bağlayıcılara “Performans Sınıfı (Performance Grade)” bitüm adı verilmiş ve PG simgesi ile tanımlanmıştır. Sistemde, bitümün tanımlanması için yapılan deneylerde bitümden beklenen özellikler aynıdır. Ancak bu özelliklerin beklendiği sıcaklıklar farklılık gösterir. Yani, performans sınıfı bitümlerde fiziksel özellikler sabit kalır ancak, bu özelliklerin elde edileceği sıcaklıklar bitümün kullanılacağı yerdeki iklim şartlarına göre farklılık gösterir (Öztürk ve Çubuk 2004).

Performans sınıfı bitümlerde fiziksel özelliklerin elde edileceği sıcaklıklar bitümün kullanılacağı yerdeki iklim şartlarına göre farklılık gösterir. Bu çalışmada RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış %3 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün performans sınıfı PG 58-28 , %6 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün performans sınıfı ise PG 52-28 olarak belirlenmiştir.

Yani PG 58-28 olarak adlandırılan modifiye bitümde; 58 °C ve -28 °C’lerde beklenen performans, PG 52-28 olarak adlandırılan modifiye bitüm için 52 °C ve -28 °C’lerde beklenir.

Termal çatlama yönünden, katkısız bitüm -22 °C’ye kadar direnç gösterirken, %3 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitüm ve %6 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitüm -28 °C’ye kadar direnç gösterebilmektedir. Çizelge 4.7.’de katkısız bitüm ve sıvılaştırılmış çörekotu katkılı bitüm için belirlenen PG sınıflandırması verilmiştir.

PG simgesini takip eden rakamlar, bitümün hizmet vereceği yerdeki en yüksek ve en düşük hava sıcaklıkları ile ilgilidir.

Çizelge 4.7. Katkısız bitüm ve sıvılaştırılmış çörekotu katkılı bitüm için belirlenen PG sınıflandırması

BİTÜM		Orijinal Bitüm Deneyleri				RTFOT Sonrası Bitüm Deneyleri			SINIFI
Rafinerisi	Sınıfı	Penetrasyon	Yumuşama Noktası, °C	DSR (G* /sinδ>1kpa)		Kütle Kaybı, %	DSR (G* / sinδ>2.2kpa)		
				Yenilme Sıcaklığı °C	Sınıfı		Yenilme Sıcaklığı °C	Sınıfı	
İzmit	B 50/70	71.50	46	64.8	64	0.11	64.4	64	PG 64-22
%3 Sıvılaştırılmış Çörekotu Küspesi		98.38	42.4	63.3	58	1.00	63.8	58	PG 58-28
%6 Sıvılaştırılmış Çörekotu Küspesi		167.50	37.4	57.7	52	1.70	61.4	58	PG 52-28

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada bitüm modifikasyonuna yeni bir bakış açısı getirdiği düşünülen sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin katkı maddesi olarak değerlendirilmesi ve bitümlerin performansları üzerindeki etkisinin incelenmesiyle bağlayıcıların performansı araştırılmıştır.

Bu amaçla katkısız 50/70 pen. bitüm numunesinin ve ağırlıkça % 3 ve % 6 oranlardaki sıvılaştırılmış çörekotu küspesi katkılı modifiye bitümlerin yumuşama noktası, penetrasyon, yaşlandırmadan önce ve sonra dinamik kesme reometresi, dönel ince film halinde ısıtma deneyi, kırış eğilme reometresi deneyi sonuçları incelenmiştir.

Hazırlanan katkısız 50/70 pen. bitüm numunesinin ve ağırlıkça % 3 ve % 6 oranlardaki sıvılaştırılmış çörekotu küspesi katkılı modifiye bitümler üzerinde yapılan deneyler sonucunda, katkı olarak kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin, bağlayıcının penetrasyon değerini arttırdığı, yumuşama noktası değerini ise azalttığı görülmektedir. Dolayısıyla katkı maddesi olarak kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi, bitümü yumuşatmakta ve esneklik kazandırmaktadır.

DSR deney sonuçlarından, 50/70 pen. bitüm içerisinde kullanılan sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeriği arttıkça tekerlek izine karşı dayanımın azaldığı sonucu çıkmaktadır.

Bitümlü bağlayıcılarda oluşan kısa süreli yaşlanmayı laboratuvar ortamına taşımak amacıyla RTFOT yöntemi kullanılmıştır. Saf ve modifiye bağlayıcılarda meydana gelen kütle kaybı değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, sıvılaştırılmış çörekotu küspesi oranı arttıkça kütle kayıplarının arttığı tespit edilmiştir.

Katkısız 50/70 pen. bitüm numunesinin ve ağırlıkça % 3 ve % 6 oranlardaki sıvılaştırılmış çörekotu küspesi katkılı modifiye bitümler üzerinde yapılan deneyler sonucunda, katkısız bitümün performans sınıfı PG 64-22, %3 sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün performans sınıfı PG 58-28 ve %6

sıvılaştırılmış çörekotu küspesi içeren modifiye bitümün performans sınıfı ise PG 52-28 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle sıvılaştırılmış çörekotu küspesi katkılı modifiye bitümlerin soğuk iklimli bölgelerde kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin bitümün modifikasyonunda alternatif katkı maddesi olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Bitkinin tarımı için en uygun yöre ve tarımsal faktörlerin belirlenmesi için daha detaylı çalışmaların yapılması aynı zamanda endüstriyel kullanım alan çeşitliliğinin artırılması üzerine yapılacak olan detaylı çalışmalar hem ülke ekonomisine hem de tarımın yapıldığı yörelerin sosyo-ekonomik açıdan kalkınmasına büyük katkı sağlayacaktır.

Çevre kirliliği yaratan atık malzemelerin kullanılmasının çevresel yönden faydaları göz önüne alındığında bu çalışmanın önemi bir kat daha artmaktadır. Bu ürünün çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak değerlendirilmesi sonucunda önemli miktarda oluşacak küspe (yan ürün) materyali, direkt hayvan yemi olarak kullanılamadığı (Atta 2003) için, bitüm modifikasyonunda değerlendirilmesi hem çevre kirliliğini azaltacağı hem de ülkenin doğal kaynaklarının korunmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmada katkı malzemesi olarak kullanılan piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu küspesi 50/70 bitüm içerisine % 3 ve % 6 oranlarında karıştırılarak bitümün reolojik özelliklerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Reolojik özellikler üzerindeki etkiler penetrasyon, yumuşama noktası, dinamik kesme reometresi (DSR), dönel ince film halinde ısıtma deneyi (RTFOT), ve kiriş eğilme reometresi deneyi (BBR) ile belirlenmiştir. İleride yapılacak olan çalışmalarda modifiye edilmiş bitüm üzerinde diğer performans deneyleri yapılmalıdır. Ayrıca modifiye bitüm agrega ile karıştırılarak oluşturulan karışımlara Nicholson soyulma deneyi uygulanarak adezyon performansları ve Marshall yöntemiyle stabilitelerinin belirlenmesi önerilmektedir.

Bu çalışmada katkı malzemesi olarak kullanılan piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmış çörekotu küspesi 50/70 bitüm içerisine % 3 ve % 6 oranlarında karıştırılmıştır. Ancak, bu katkı malzemesinin % 1 veya % 2 gibi daha düşük oranlarda karıştırılması ile nasıl bir sonuç elde edileceği bilinmemektedir. Bu

nedenle ileride, sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin bitüm içerisinde farklı oranlarda karıştırılması sonucu elde edilecek olan bitümlü bağlayıcıların performansının araştırılması önerilmektedir.

Trinidad Gölündeki malzeme yarı katı bir bitüm ile ince mineral agreganın çok iyi bir karışımıdır. Bu malzeme çok sert olduğu için uygun bir yumuşatıcı karıştırılarak yol yapımında kullanılabilir. Bu malzeme ile sıvılaştırılmış çörekotu küspesinin farklı oranlarda karıştırılarak elde edilen bitümlü bağlayıcının nasıl bir performans göstereceği bilinmemektedir. Bu nedenle bu katkı maddesinin doğal asfalt ve diğer penetrasyon dereceli bitümler ile farklı oranlarda karıştırılması sonucu elde edilecek olan bitümlü bağlayıcıların performansının araştırılması önerilmektedir.

Yapılan bu çalışmada biyokütle olarak çörekotu küspesi kullanılmış ve 50/70 pen. bitüm içerisine karıştırıldığında elde edilen modifiye bitümün performansı araştırılmıştır. Bitüm içerisinde kullanılmak üzere, çeşitli biyokütle maddelerinin sıvılaştırılarak kullanılması sonucunda elde edilecek bitümlü bağlayıcının performansı bilinmemektedir. Bu nedenle çeşitli biyokütle maddelerinin sıvılaştırılarak bitüm içerisinde kullanılması sonucu elde edilecek olan bitümlü bağlayıcıların performanslarının araştırılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- AASHTO, 1986. Guide for Design of Pavement Structures, Washington.
- Acaroğlu, M. 2004. Türkiye’de Biyokütle enerjisi uygulamaları gelecek senaryoları ve beklentiler, Biyoenerji Sempozyumu, İzmir, 76-86.
- Açıkalın, K., Karaca, F. ve Bolat, E. 2005. Central composite rotatable design for liquefaction of pine barks, Fuel Processing Technology, 87:17-24.
- Akçasu, A., Kavalalı, G. 1985. Studies on fatty acids of *Nigella damascena* L. seed oil. İstanbul Üniversitesi, Tıp Fakültesi Yay., pp. 67-71.
- Akkoyunlu, A. 2003. Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Çevreye Etkileri, Boğaziçi Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü.
- Al-Abdul-Wahhab, H., and Al Amri, G. 1991. Laboratory Evaluation of Reclaimed Rubber Asphaltic Concrete Mixes. Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, Vol.3, No.3, pp.189-203.
- Albayrak, A. 1975. Beton Asfalt Karışımlarının Deformasyona Karşı Dirençlerine Etkiyen Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karayolları Araştırma Fen Heyeti Müdürlüğü, Ankara.
- Alı, N., Chan, J.S., Simms, S., Bushman, R., Bergan A.T. 1996. Mechanistic Evaluation of Fly Ash Asphalt Concrete Mixtures. Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, Vol.8, No.1, pp. 19-25.
- Angın, D. ve Şensöz, S. 2004. Aspir (*Carthamus Tinctorius* L.) Tohumu Pres Küspesinden Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi ve Sıvı Ürün (Katran) Karakterizasyonu. 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul, 439-448.
- Artok, L. ve Schobert, H.H. 2000. Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions: 1. Under hydrogen atmosphere. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 54:235-246.
- Asphalt Institute. 1994. Performance Graded Asphalt Binder Specification and Testing, Superpave Series No. 1. SP-1. Kentucky.
- Asphalt Institute, 1996.. Superpave Mix Design. Superpave Series No. 2. SP-2. Kentucky.

- Atta, M.B. 2003. Some characteristics of nigella (*nigella sativa* L.) seed cultivated in Egypt and its lipid profile. *Food Chemistry* 83: 63-68.
- Barth, T. 1999. Similarities and differences in hydropyrolysis and source rocks. *Organic Geochemistry* 30: 1495-1507.
- Baytop, B. 1999. Türkiye’de bitkiler ile tedavi. Nobel Tıp Kitapevleri Ltd.Şti, 2. Baskı, ISBN: 975-420-021-1, pp. 189-190, İstanbul.
- Bridge, S.A. and Bridgwater, A. V. 1990. The principles of flash pyrolysis for liquid fuels production, *Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and Dos Santos (eds.), Elsevier Applied. Sci., London.
- Bridgwater, A.V. 1990. Biomass pyrolysis technology, *Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (eds.), Elsevier Applied. Sci., London and New York, 2, 489-496.
- Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A. 1991. A.V. Bridgwater (ed.), *Pyrolysis liquids upgrading and utilization*, Elsevier Applied Science, 12, 145-165.
- Bridgwater, A.V. ve Cottom, L.M. 1992. Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Energy & Fuels*, 6, 113-120.
- Bridgwater, A.V. 1994. Catalysis in thermal biomass conversion, *Applied Catalysis, A General*, 116, 5-47.
- Bridgwater, A.V. and Peacocke, G.V.C. 2000. Fast pyrolysis process for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G. 2002. A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.
- Bridgwater, A.V. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- BS 3690, 1989. Bitumens for building and civil engineering. Part 1. Specification for bitumens for road purposes.
- Cao, Q., Xie, K., Bao, W. ve Shen, S. 2004. Pyrolytic Behavior of Waste Corn Cob. *Bioresource Technology*, 94:1:83-89.
- Ceylan, A. 1987. Tıbbi bitkiler (Uçucu yağ içerenler). Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No:481, İzmir.

- Chipperfield, E. H. 1984. Bitumen production, properties and uses in relation to occupational exposures. IARC review on bitumen carcinogenicity Institute of Petroleum, Report IP 84- 006.
- Çağlar, A. 2004. Çay atığının katalitik prolizi: sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi, Kastamonu Eğitim Dergisi, 12(2), 385-392.
- Çelik, O.N. 2000. Öğütülmüş Atık Otomobil Lastiğiyle Modifiye edilmiş Bitümler İle Yapılan Asfalt Betonunun Yorulma Davranışı. Turk J Engin Environ Sci, Tübitak, 487-495.
- Çelik, O.N. 2003. Otomobil Lastiğiyle Modifiye Edilmiş Bitümlü Bağlayıcıların Sıcaklık Hassasiyeti ve Viskozite-Penetrasyon Arasındaki İlişki. 16. Teknik Kongre.
- Çelik, O.N. 2006. Karayolu Ders Notları. Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Konya.
- Çelik, O.N., Yonar, F., Ceylan, S. 2007. Bitümlü Sıcak Karışımların Performansına Filler Etkisi. 7. Ulaştırma Programı, İstanbul.
- Çetin, A. 1997. Endüstriyel Atıkların Asfalt Beton Kaplama Karışımında Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F. 2003. Türkiye enerji profili ve hidrojen, II. Ulusal Hidrojen Kongresi, Ankara, 25-40.
- Das, P. ve Ganesh, A. 2003. Bio-oil from Pyrolysis of Cashew Nut Shell-A Near Fuel. Biomass and Bioenergy, 25:1:113-117.
- Demirbaş, A. 2001a. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. Fuel, 80, 1885-1891.
- Demirbaş, A. 2001b. Biomass and the other renewable and sustainable energy options for Turkey in the twenty-first century, Energy Sources, 23, 177-187.
- Demirbaş, A. 2001c. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. Energy Conversion and Management, 42:1357-1378.
- Demirbaş, A. 2004a. Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels. Progress in Energy and Combustion Science, 30:219-230.

- Demirbaş, A. 2004b. The importance of biomass, *Energy Sources*, 26, 361-366.
- Demirer, G.N., Duran, M., Güven, E., Uğurlu, Ö., Ergüder, T.H., Tezel, U., Şen, S., Korkusuz, E.A., Varolan, N., Demirci, G., Çapar, G., Acuner, E. Ve Şanıkaya, E. 2000. Biyokütle enerjisine bir örnek: Anaerobik yöntemlerle organik atıklardan biyogaz eldesi, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 467-474.
- Dinç, E. 2000. Superpave. TCK 16. Bölge Müdürlüğü, Sivas, 11-31.
- Dinç, E., Yazıcı, A. 2000. Superpave bitüm deneyleri ve agrega gradasyonu. 3. Asfalt Sempozyumu, Ankara, 161-172.
- Dinesh, M., Charles, U., Pittman, Jr ve Philip, H. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil. A Critical Review, *Steele Energy Fuels*, 20, 848-889.
- El-Gayar, M. S. Ve McAuliffe, C.A. 1997. Shellsol as a Processing Liquid in Biomass Liquefaction. *Energy Sources*, 19: 665-676.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A. and Gonzales, J.F. 1998. Pyrolysis/Gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: Influence of variables, *Fuel Processing Technology*, 55, 219-233.
- Erşahan, H., Şara, O.N. 1996. Kömürlerin flash pirolizi ve kullanılan deneysel teknikler, *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9:2; 53-68.
- Ertekin, S. B. 2003. Polyefin katkıların asfaltın kıvamı ve yumuşama noktasına etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 19-52.
- Esnouf, C., François, O. And Churn, E. 1990. A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels, *Biomass for energy and industry*, V. E.C Conference, Elsevier Applied Science, London and New York, 2, 482-489.
- Fortier, R., and Vinson, T. S. 1998. Low-temperature cracking and aging performance of modified asphalt concrete specimens. *Transportation Research Record* Vol. 1630, pp. 77 - 86.
- Francken, L. 1998. Bituminous Binders And Mixes, *Rilem Repts*, pp. 1-33.

- Hagan, M. 2005. Adding gas from biomass to the gas grid, GasTech Contract No: 1030/Z/99-412, Sweden, 70-115.
- Heitzman, M.A. 1992. State of Practice- Design and Construction of Asphalt Paving Materials with Crumb Rubber Modifier. Fed. Highway Admin. Report, FHWA-SA-92-022, U.S. Dept. Of Transp., Washigton, D.c.
- Hımslıoğlu, S., Ağar, E. 2003. Use of Waste High Density Polyethylene as Bitumen Modifier in Asphalt Concrete Mix. Material Letters, Elsevier Science 26.
- Iwasaki, W. 2003. A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass. International Journal of Hydrogen Energy, 28, 939-944.
- İkizler, A. 1993. Organik Kimyaya Giriş, 3. Baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi basımevi, Trabzon.
- Kar, Y. 2008. Konya Yöresinde Yetişen Çörek Otu Tohumunun Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Karaosmanoğlu, F. 2003. Yenilenebilir enerji kaynakları ve Türkiye.
- Kaygusuz, K. 2004. The role of renewables in future energy directions of Turkey, Energy Sources, 26, 1131-1140.
- KGM Yayınları, 2006. Karayolları Genel Müdürlüğü, Karayolu teknik şartnamesi Ankara.
- Khedaywi, T.S., Tamimi, A.R., Al-Masaied, H.S., and Khamaiseh, K. 1994. Laboratory Investigation of Properties Asphalt-Rubber Concrete Mixtures. Transportation Research Record 1417, TRB, National Research Council, Washington, D.C., pp 216-225.
- Klass, D.L. 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press New York.
- Koçer(Nacar), N., Ünlü A. 2007. Doğu Anadolu Bölgesinin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi.Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları,175-181.
- Kuloğlu, N. 2000. Bitüm ve bitümlü sıcak karışımların rijitliğine etki eden parametreler. Tübitak,61-67.s.
- Lav, A.2007. Bitümlü Bağlayıcılar (Türleri, Temel Özellikleri, Yapıları, Uygulanan Deneyler ve İlgili Şartnameler). 106'ncı Eğitim Semineri Asfalt Günleri, Konya.

- Lemieux, R., Roy, C., Caumia, B.D. and Blanchette, D. 1987. Preliminary engineering data for scale up of a biomass vacuum pyrolysis reactor: Production analysis and upgrading of oil from biomass, K.S. Vorres (ed.), Ame. Chem. Soc. Div. Of Chem., Washington, 32, 12-20.
- McGennis, R.B., Shuler, S., Bahia, H.U. 1994. Background of Superpave Asphalt Binder Test Methods. No. FHWA-SA-94-069, pp. 104.
- McKendry, P. 2002a. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresouce Tech., 83, 37-46.
- McKendry, P. 2002b. Energy production from biomass II: Conversion Technologies, Bioresource Technology, 83, 47-54.
- Moghtaderi, B., Meesri, C. Ve Wall, T.F. 2004. "Pyrolytic Characteristics of Blended Coal and Woody Biomass", Fuel, 83:745-750.
- Nicholls, C. 1998. Asphalt Surfacing, E & FN Spon, pp. 68-79.
- Orhan, F. 2005. Bitümlü Karışımlar Laboratuvarı Çalışmaları. Karayolları Genel Müdürlüğü, Ankara, 10-24.
- Othmer, K. 1980. Encyclopedia of Chemical Engineering, John Wiley and Sons Inc., New York, Vol. 1, 995.
- Özbay, N. 1998. Pamuk çigidi pres küspesinin pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 170s.
- Özçimen, D., Kardaşlar, D., Çucuoğlu, E. ve Karaosmanoğlu, F. 2000. Biyomotorin nedir, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İzmir, 615-623.
- Özgan, E., Kap, T. 2005. Asfalt çimentolarında bekleme süresi ve ortam sıcaklığının düktüliteye etkisi. SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9 (1):43-47.
- Özgüven, M., Sekin, S., Gürbüz, B., Şekeroğlu, N., Ayanoğlu, F., Ekren, S. 2005. Tütün, tıbbi ve aromatik bitkiler üretimi ve ticareti. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Tarım Teknik Kongresi, bildiriler kitabı, cilt 1, pp.481-501, 3-7 Ocak, Ankara.
- Öztürk, E. ve Çubuk, M. K. 2004. Karayolu Esnek Üstyapı Tasarımında Yeni Bir Yöntem: Yüksek Performanslı Asfalt Kaplama Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 19, No 2, 175-184.

- Roberts, F.L., and Lytton, R.L., 1987. FAA Mixture Dizayn Procedure for Asphalt-Rubber Concrete. In Transportation Research Record 1115, TRB, National Research Council, Washington, D.C., pp.216-225.
- Sever, A. 1998. Kolza sap samanı piroliz katı ürününün (char) eldesi ve tanımlanması, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi , 80-83.
- Sharma, R.K., ve Bakshi, N.N. 1991. Catalytic Upgrading of Biomass- Derived Oils to Transportation Fuels and Chemicals, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69, 1071-1081.
- Stout, B.A. 1983. Biomass energy profiles. FAO Agricultural Services, Bulletin 54.
- Stuart, K. D. 1993. Asphalt mixtures containing chemically modified binders. Transportatiton Research Record Vol. 1417, pp. 74 - 83.
- Şengöz, B. and Topal, A. 2004. Use of Asphalt Roofing Shingle Waste in HMA. Construction and Building Materials, Elsevier Science, Article in press.
- Tayfur, S., Özen, H., Aksoy, A. 2007. Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers. Construction and Building Materials, 21 (2): 328-337
- Tetik, E. 1997. Kolza Sap-Samanının Pirolizi. Yüksek Lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-8.
- TS 118 EN 1426, 1998. Petrol Ürünleri-Bitümler ve Bitümlü Bağlayıcılar İğne Penetrasyonu Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 120 EN 1427, 1998. Petrol Ürünleri-Bitümler ve Bitümlü Bağlayıcılar Yumuşama Noktası Tayini-Halka-Bilya Metodu. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 132, 1978. Asfalt Emülsiyonlarının Deney Metotları. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 1083 EN 12591, 2002. Bitümler ve Bitümlü Bağlayıcılar-Kaplama Sınıfı Bitümler-Özellikler. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 1090 EN 12592, 2002. Bitümlü ve Bitümlü Bağlayıcılar-Çözünürlük Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

- TS EN 12607-1, 2003. Bitümler ve bitümlü bağlayıcılar–Sıcaklık ve havanın etkisiyle sertleşmeye karşı direncin tayini – Bölüm 1: RTFOT (Etüvde hareket halinde ince film deneyi) yöntemi. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12607-2, 2003. Bitümlü ve Bitümlü Bağlayıcılar–Sıcaklık ve Havanın Etkisiyle Sertleşmeye Karşı Direncin Tayini–Bölüm 2: TFOT (Etüvde İnce Film Deneyi) Yöntemi. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 13398, 2005. Bitümlü Maddelerin Düktülite Deneyi İçin Metod. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tunç, A. 2001. Yol malzemeleri ve uygulamaları, Atlas Yayın, İstanbul.
- Türe, S. 2001. Biyokütle Enerjisi, Temiz Enerji Vakfı Yayınları, No:7, pp. 1-26, Ankara.
- Türker, L., Bayrak, A. 1997. Çörekotu(*nigella sativa* L.)’nun sabit ve uçucu yağ kompozisyonunun araştırılması. Standart, Ekim Sayısı: 128-137.
- Veringa, H.J. 2005. Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste, ECN Biomass, 1-7.
- Wen, G., Zhang, Y., Sun, K., Chen, Z. 2001. Vulcanization characteristics of asphalt/SBS blends in the presence of sulfur. Journal of Applied Polymer science, 82: 989-996.
- Wereko-Brobby, C.Y., ve Hagan, E.B. 1996. Biomass Conversion and Technology, John Wiley and Sons, Sussex, 203.
- Whiteoak, D. 2004. Shell Bitüm El Kitabı. Editörleri, Abdullah Hilmi Lav, M. Aysen Lav, İstanbul Büyükşehir Belediyesi İstanbul Asfalt Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul.
- Yakar, N. ve Bilge, E. 1996. Genel Botanik, 230.
- Yamada, T. ve Ono, H. 1999. Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate, Bioresource Technology, 70:61-67.
- Yılgin, M. ve Pehlivan, D. 2004. “Solvolysis of poplar wood with different catalysts and liquefaction in batch reactor”, F.Ü.Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(1):97-104.

Yorgun, S., Ensöz, S. and Koçkar, Ö.M. 2001. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. Biomass and Bioenergy, 20, 141-148.

Zaniewski, J. P., Pumphrey, M. E. 2004. "Evaluation of performance graded asphalt binder equipment and testing protocol", Asphalt Technology Program, p. 107.

URL1: www.asmud.org.tr/050302dunya.html

URL2: <http://www.karalim.com/asvalt/asvalt.htm>

URL3: <http://www.mmo.org.tr/etkinlikler/gunesenerji/index.php?etkinlikkod=108>

URL4: http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87%C3%B6rek_otu