



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ ATIK LASTİKLERİN YENİ KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

ELİFCAN YOZCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ ATIK LASTİKLERİN YENİ
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

ELİFCAN YOZCU

Bu tez,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Elifcan YOZCU tarafından hazırlanan “Ömrünü Tamamlamış Atık Lastiklerin Yeni Kullanım Alanlarının Araştırılması” adlı bu tez, jürimiz tarafından 17/09/2019 tarihinde oy birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. M. Hakan MORCALI (DANIŞMAN)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş

Dr.Öğr.Üyesi Alaaddin GÜNDEŞ (ÜYE)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş

Doç. Dr. Süleyman KERLİ (ÜYE)

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Kahramanmaraş

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Mustafa YAZICI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Elifcan YOZCU



Bu çalışma KSÜ Bilimsel araştırma Projeleri fonu tarafından BAP Projesi kapsamında desteklenmiştir.

BAP Proje No: 2019/1-4 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ ATIK LASTİKLERİN YENİ KULLANIM
ALANLARININ ARAŞTIRILMASI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

ELİFCAN YOZCU

ÖZET

Bu tez çalışmasında, atık lastiklerden çevre dostu bir geri dönüşüm yöntemi olan piroliz yöntemiyle bir dizi çalışma yapılmış ve ticari bir ürün olan aktif karbon üretimi sağlanmıştır. Aktif karbon üretiminde; kesiciler yardımıyla granüleştirilmiş atık lastiklerdeki çelik şeritler bir mıknatıs vasıtasıyla ayrılmaktadır. Daha sonra, aktif karbon üretimini etkileyen parametreler atmosfer koşullarında incelenmiştir. Bütün piroliz deneylerinde 25 gr numune kullanılmıştır. Piroliz deneyleri atmosfer koşulları altında 350, 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyinde reaktör sıcaklığı istenilen piroliz sıcaklığına kadar 15°C /dk'lık bir ısıtma oranı ile arttırılarak istenilen sıcaklıkta 30, 60, 90 dk bekletilmiştir. Çalışmada 550°C'ye kadar farklı piroliz sürelerinde sıcaklık artışları yapılmıştır. Piroliz işlemi uygulanan atık lastik numuneleri FT-IR, TG/DTA/DTG, BET, XRD ve XRF teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en iyi katı verimi 350°C sıcaklık değerinde ve 30 dk piroliz süresinde elde edilmiştir. Ancak, elde edilen aktif karbonların BET analiz sonucu incelendiğinde en yüksek yüzey alanı 500°C 30 dk'lık piroliz koşullarında 44,006 m²/gr olarak bulunmuştur. Bunun nedeni aktif karbonların yüzey alanlarının üzerinde etkili olan sıcaklık parametresidir.

XRF analizi sonucunda atık lastik külünde; (% 21,39) ZnO, (% 17,11) CaO, (% 13,65) SiO₂, (% 8,92) Fe₂O₃, (% 2,47) SO₃, (% 2,25) Al₂O₃, (% 1,08) MgO ve eser miktarda P₂O₅, CuO, TiO₂, K₂O, MnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃, BaO, SrO, NiO, As₂O₃, ZrO₂ oksitli yapılar tespit edilmiştir. Ürünlerin dağılım ve özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma, atık lastiğin farklı parçalarının birlikte pirolizinin daha spesifik uygulamalar için ve aktif karbon üretimi için umut verici bir yaklaşım olduğu ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Atık lastikler, Karbon siyahı, Aktif karbon, Piroliz

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eylül / 2019

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Hakan MORCALI
Sayfa Sayısı: 56

**EVULATION OF SPENT AUTOMOBILE TIRES AND INVESTIGATION OF NEW
APPLICATION AREA
(M.Sc. THESIS)**

ELİFCAN YOZCU

ABSTRACT

In this thesis, a series of studies were carried out to obtain commercially used activated carbon from waste tires by using environmentally friendly pyrolysis method. In the production of activated carbon; the steel strips in the waste tires granulated by means of cutters were separated by a magnet. Afterward, the parameters influencing the production of activated carbon were examined under inert atmosphere conditions. 25 g of sample was used in each pyrolysis experiment. These pyrolysis experiments were carried out under inert conditions at temperatures of 350°C, 400°C, 450°C, 500°C and 550°C. In the pyrolysis experiment, the reactor temperature was increased to the desired pyrolysis temperature with the ramp rate of 15°C/min and kept at the desired temperature for 30, 60, 90 minutes. In this study, temperature increases in different pyrolysis times up to 550°C were made. Pyrolysed waste tire samples were characterized by using FT-IR, TG/DTA/DTG, BET, XRD and XRF techniques. As a result of the experiments, the highest solid yield was obtained at 350°C temperature and 30 min. However, based on the BET analysis, the highest surface area of the activated carbon was found to be 44,006 m²/g under pyrolysis conditions of 500°C and 30 min time. This is due to the temperature parameter acting on the surface areas of the activated carbon.

As a result of XRF analysis in waste rubber ash; (21.39 %) ZnO, (17.11 %) CaO, (13.65 %) SiO₂, (8.92 %) Fe₂O₃, (2.47 %) SO₃, (2.25 %) Al₂O₃, (1.08 %) MgO and trace amounts of P₂O₅, CuO, TiO₂, K₂O, MnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃, BaO, SrO, NiO, As₂O₃, ZrO₂ oxide structures were determined. Distribution and properties of the products were examined. This study demonstrated that the combined pyrolysis of different parts of waste tire is a promising approach for more spesific applications and production of activated carbon.

Keywords: Waste tires, Carbon black, Activated carbon, Pyrolysis

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Environmental Engineering, September / 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Hakan MORCALI

Page number: 56

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında engin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, benden yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Hakan MORCALI'ya,

Çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Mustafa DOLAZ'a,

Ayrıca tez konumda görüş ve önerilerinden faydalandığım Uzm. Biy. Ferudun KOÇER'e, yüksek lisans tez çalışmamda benden yardımlarını esirgemeyen Merve AKSU'ya,

Her daim bana destek olan değerli arkadaşım Muhammed Furkan ARAS'a,

Bütün hayatım ve Yüksek lisans çalışmam boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni her konuda cesaretlendiren değerli anneme, babama ve abime,

Bu çalışma için maddi destek sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Kauçuk ve Türleri.....	4
1.1.1. Doğal kauçuk (NR)	4
1.1.2. Sentetik kauçuk	5
1.2. Kauçuk Araç Lastikleri.....	6
1.2.1. Araç lastiklerinin yapısal özellikleri	6
1.3. Ömrünü Tamamlamış Lastikler	8
1.3.1. Atık lastik sorunu	10
1.3.2. Dünyada ve ülkemizde atık lastik	11
1.3.3. Atık lastiklerin geri kazanım yöntemleri	14
1.3.4. Doğrudan geri kazanım	15
1.3.5. Isıl bozundurma işlemi.....	16
1.3.6. Hammadde olarak geri kazanım	16
1.4. Piroliz.....	17
1.4.1. Piroliz ürünleri	18
1.4.2. Pirolizi etkileyen faktörler	20
2. KONU İLE İLGİLİ BİLİMSEL VE ENDÜSTRİYEL ÇALIŞMALAR	21
3. MATERYAL VE METOT.....	24
3.1. Kullanım Ömrü Bitmiş Atık Lastik Numuneleri	24
3.2. Analitik Yöntemler	25
3.2.1. Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektrometresi	25
3.2.2. X-Işını kırınım yöntemi (XRD)	25
3.2.3. X-ışını floresans spektrometresi (XRF)	25
3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA/DTA)	25
3.2.5. Yüzey alan Ölçümü (Brunauer, Emmett ve Teller -BET)	26
3.2.6. Nem (rutubet) tayini.....	29
3.2.7. Kül tayini/ASTM D3 174-04:.....	30
3.2.8. Uçucu karbon/ASTM D3175-07.....	30

Sayfa No

3.2.9. LOI (Kızdırma Kaybı)	30
3.2.10. Piroliz işlemleri	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. ÖTL Analiz Bulguları.....	34
4.2. Piroliz Deney Bulguları	36
4.3. Piroliz Deneyinde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi	39
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1. 1. Atık lastik içerisindeki maddelerin yüzdesel dağılımı.....	9
Çizelge 3. 1. Elek analiz sonuçları	28
Çizelge 3.2. Atık lastik numunelerine uygulanan piroliz çalışma koşulları.....	33
Çizelge 4.1. Atık lastik numunesinde elde edilen parametrelere ait değerler	34
Çizelge 4.2. Piroliz deney koşulları ve reaksiyon sonrası bazı parametrelerdeki değişimler ..	38
Çizelge 4.3. Piroliz sonucu elde edilen karbon siyahlarının BET analiz sonuçları.....	46



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. Doğal kauçuk ağacı-Doğal kauçuk kimyasal formülü (İzoprenin yapısı)	5
Şekil 1. 2. Stiren bütadien kauçuk ve kimyasal formülü.....	5
Şekil 1. 3. Araç lastiğinin yapısı	6
Şekil 1. 4. Radyal ve çapraz katlı yapı	8
Şekil 1. 5. Atık lastikler.....	9
Şekil 1.6. İspanyanın Toledo şehrinde yaşanan atık lastik yangını.....	10
Şekil 1. 7. Rastgele bırakılmış atık lastikler	11
Şekil 1.8. Era Çevre Teknolojileri Aş./Erzincan ÖTL geri dönüşüm tesisi	13
Şekil 1. 9. Atık lastiklerin geri kazanım yöntemleri.....	14
Şekil 1. 10. Atık lastiklerin çeşitlikullanım alanları.....	15
Şekil 1. 11. Tayland’da atık lastiklerden yapılmış bir oyun parkı	15
Şekil 1. 12. Piroliz sonucunda elde edilen ürünler	18
Şekil 1. 13. Karbon siyahının yapısı	19
Şekil 3. 1. Granül atık lastiklerin elenme öncesi ve eleme sonrası görüntüleri	24
Şekil 3. 2. Deneysel çalışma akış diyagramı	26
Şekil 3.3. Elek analizi işlemi	27
Şekil 3. 4. Numuneleri yıkama-kurutma-torbalama işlemleri.....	29
Şekil 3. 5. Kullanılan sabit yataklı piroliz reaktörü.....	31
Şekil 4.1. Arta kalan küle ait XRF analizi sonucunda belirlenen oksitli yapıların %’si	35
Şekil 4.2. Arta kalan küle ait XRD analiz sonucu.....	35
Şekil 4.3. TG/DTA grafiği	36
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda atık araç lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının değişimi	39
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda atık araç lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının yüzdesel değişim	40

Şekil 4.6. Reaksiyon sonrası kalan madde miktarının kütleli kayıp yüzdesi	41
Şekil 4.7. Piroliz deneyi sonucunda elde edilen katı verimi	41
Şekil 4.8. Ham atık lastik numunesinin FT-IR analiz sonuçları	43
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda ve 30 dk piroliz süresinde FT-IR analiz sonuçları	44
Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda ve 60 dk piroliz süresinde FT-IR analiz sonuçları	44
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda ve 90 dk piroliz süresinde FT-IR analiz sonuçları	45
Şekil 4.12. 350°C sıcaklık ve 30 dk piroliz süresinde elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	47
Şekil 4.13. 400°C sıcaklık ve 30 dk piroliz süresinde elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	48
Şekil 4. 14. 500°C sıcaklık ve 30 dk piroliz süresinde elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ark.	: Arkadaşları
Å	: Ångström
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
Al₂O₃	: Alüminyum Oksit
ASTM	: Amerika Test Ve Malzeme Kurumu Standardı (American Society for Testing and Materials)
BET	: Yüzey Alan Ölçümü (Brunauer, Emmett ve Teller)
°C	: Santigrat Derece
CaO	: Kalsiyum Oksit
cm	: Santimetre
cm³	: Santimetreküp
CO₂	: Karbon Dioksit
dk	: Dakika
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
Fe₂O₃	: Demir (III) Oksit
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
gr	: Gram
H₂	: Hidrojen
K	: Kelvin
L	: Litre
LASDER	: Lastik Sanayicileri Derneği
m	: Metre
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
N₂	: Azot

nm	: Nanometre
NR	: Doğal Kauçuk (Natural Rubber)
O₂	: Oksijen
ODD	: Otomotiv Distribütörleri Derneği
ÖTL	: Ömrünü Tamamlamış Lastik
P	: Fosfor
Pa	: Pascal
S	: Kükürt
SBR	: Stiren-Bütadien Kauçuğu (Stiren-Bütadien Rubber)
SiO₂	: Silisyum Dioksit
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
vb.	: Ve benzeri
XRD	: X-ışını Difraksiyonu
XRF	: X-ışını Floresans Spektrometresi
ZnO	: Çinko Oksit

1. GİRİŞ

İnsanlığın varoluşundan bu yana gelen süreçte doğal kaynaklar hızla tüketilmektedir. Bu oluşan hızlı ve kontrolsüz tüketim doğanın dengesini bozmaktadır. Küresel ısınmaya bağlı olarak yaşanan mevsimsel değişiklikler, sera gazı etkisi, karbon salınımları, su kaynaklarının azalması gibi birçok çevresel sorunlar yaşanmaktadır. Doğa; geri dönüşü olmayan tahribatlara sürüklenmektedir. Bu tahribat 18.yy. da yaşanan sanayi devrimiyle birlikte artıp günümüzde ivmelenerek artmaya devam etmektedir. Sanayi devriminin olmasıyla birlikte yeni üretim yöntemleri, enerji modelleri geliştirilmiştir. Sanayileşmenin artması mevcut toplumun yaşam kalitesi ve ekonomik durumunun güncellenmesine neden olmuştur. Örneğin; sanayileşmenin olduğu kentlerde insanlar köylerden kente göç ederek çarpık kentleşme ile birlikte kontrolsüz şehirleşme gibi birçok çevresel soruna sebep olmuştur.

Endüstri bölgelerine kurulan fabrikaların artması her ne kadar üretimin artmasını sağladıysa da sürekli artan nüfus ne yazık ki, beraberinde tüketimde aynı hızda arttırmıştır. Çünkü üretim ve tüketim birbirlerini değiştiren ve geliştiren ayrılmaz bir ikiliden farksızdır. Sürekli artan tüketim aynı oranda artan bir atık sorununu oluşturmaktadır. Endüstri devrimini ilk yaşayan ülkeler atıkların bertarafı ve geri kazanımı noktasında sorunlar yaşamıştır. Bu sorunlar, bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte giderek çözüme kavuşturulmaya çalışılmıştır. Günümüzde, atık oluşumu ve çevresel sorunlara verilen önem gün geçtikçe artmaktadır. Doğanın dengesini korumak ve oluşan çevre kirliliklerini önlemek için geri dönüşüm yöntemleri oldukça önemlidir. Geri dönüşüm işlemleri hem çevreye hemde ekonomiye katkı sağlamaktadır. Geri dönüşüm konusunda kendini geliştiren ülkeler ekonomilerine de ciddi boyutta değer katmıştır.

Dünyada yaşanan endüstrileşme, teknolojik gelişmeler ve her geçen gün hızlı bir gidişat gösteren nüfus, enerji ihtiyacını arttırmıştır. Günümüzde bir ülkenin refah seviyesi, o milletin kişi başında düşen enerji tüketim miktarına bağlı olarak ifade edilmektedir.

Gelişmekte olan ülkeler enerji sorunlarını çözmek için çeşitli alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir. Şüphesiz petrol ve petrol türevli kaynaklar ülkelerin enerji dengesini oluşturan en önemli etkenlerden biridir. Ayrıca; petrol kaynakları olan ülkelerin hızla zenginleştiği ve ekonomisine bu kaynaktan önemli katkılar sağladığı görülmektedir. Genellikle ulaşımın karayoluyla sağlandığı bir çok ülkede petrol ve petrol kaynaklı ürünler otomotiv sektörünün öncü maddelerindendir.

Otomotiv sektörü dünyada gelişimin önemli bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Otomotiv sektörü ülkemizde de çok rağbet gören bir sektördür. Bu yüzden her sene otomobil üreticileri yeni modellerde otomobiller üretmektedir. Otomobil üretimi arttıkça yıllık üretilen otomobil lastiği miktarı da artmaktadır. Üretilen lastiklerin otomotiv sektöründe kullanımı atık lastik oluşumunun en önemli çıkış noktası olduğunun kanıtıdır. Atık lastiklerin, doğada kendiliğinden çözünmesi oldukça uzun süreçlerde gerçekleşmektedir. Geri dönüşümü yapılmadan doğaya bırakılan atık lastikler hem çevreyi hemde insan sağlığını tehdit etmektedir. Kullanım ömrünü tamamlayan lastikler herhangi bir yere bırakıldığında oluşan atık lastik yığınları içerisinde sivrisinekler, fareler gibi haşerelerin üremesine olanak sağlayabilmektedir. Burada üreyen haşereler salgın hastalıkların yayılmasına neden olarak insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, gelişigüzel atılan lastikler yüksek kalorifik içeriğinden dolayı söndürülmesi güç yangınlara, hava kirliliklerine ve çevrede bulunan su kaynaklarının kirlenmesi gibi birçok çevresel soruna neden olmaktadır.

Uzun kullanımlar sonucunda otomobil lastikleri yıpranarak deformasyona uğramaktadır. Lastiklerde en çok hasar gören kısım lastik dış derinliği olmaktadır. Bir lastiğin dış derinliği 1,6 mm'nin altına düştüğü zaman dış yüzeyiyle aynı boyuta geldiği için sürüş güvenliğini tehlikeye sokmaktadır. Bu dış derinliği seviyesinin altına düşen lastikler güvenilirliğini kaybederek atık lastik durumuna gelmektedir. Bu tez çalışması boyunca, ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL) olarak ifade edilecektir. Gün geçtikçe teknoloji ilerlemekte ve insan gücünün yerini teknolojik makineler almaktadır. Kullanılan teknolojik araçlar da ulaşım ve altyapının daha hızlı gelişmesini sağlamaktadır. Yapılan köprülerle şehirler birbirine bağlanmakta ve artık ulaşım için kullanılan yolların miktarı da giderek çoğalmaktadır. Kullanılan yolların çoğalmasıyla beraber, araçlar daha uzun mesafeleri daha kısa sürede gidebilmektedir.

Günümüzde kişi başına yapılan kilometre miktarı hızla artmaktadır. Bu hızlı artışlar otomobil lastiklerinin daha kısa sürede yıpranmasına ve eskimesine sebep olmaktadır. Lastikler deformasyona uğradığında mutlaka değiştirilmelidir. Çünkü eskiyen lastikler sürüş güvenliğini tehdit etmektedir (Atık Sahası, 2014). Bu yüzden her geçen gün oluşan atık lastik miktarı da artmaktadır. Dünyada her sene 1,5 milyar lastik üretildiği tahmin edilmektedir ve yaklaşık 4,0 milyar lastik çevre için potansiyel bir tehlike oluşturan katı atık akışlarına neden olmaktadır (Loloie ve diğ., 2017).

Atık lastik, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozulmalara çok uygundur. Bu yüzden uygun biçimde atılmadan, lastik atıkları 100 yıla kadar bir ortamda kalabilmektedir (Labaki ve Jeguirim., 2017).

Atık lastiklerin, geri kazanımı için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Son zamanlarda bu yöntemlerden en ilgi çekici ve umut verici olanı piroliz yöntemidir. Piroliz; (pyrolyse) yunanca ısı anlamına gelen “pyro” ve parçalanmak anlamına gelen “lyse” kelimelerinden oluşmaktadır. Piroliz; yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda organik maddelerin termal kırılmaya uğradığı termo kimyasal sürecin adı olarak tanımlanmaktadır. Piroliz işlemi sonucunda organik maddelerin içerisinde bulunan sabit karbon ve uçucu madde ayrılmaktadır. Uçucu maddenin yoğunlaştırılması ile sıvı ve gaz halde iki ayrı yakıt ürün olarak elde edilmektedir. Piroliz genel olarak, büyük moleküllerin daha küçük katı, sıvı ve gaz moleküllerine dönüşmesidir (Enoven, 2005). Hem çevre açısından hem de ekonomiye katkı sağladığından piroliz yöntemiyle atık lastik bertarafı önemli bir yöntemdir.

Atık lastiklerin geri kazanımı gün geçtikçe artan enerji gereksiniminin karşılanmasında önemli bir kaynak oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu geri kazanım işlemi ile doğaya ciddi bir katkı sağlanacaktır. Atık lastikler farklı geri kazanım yöntemleri kullanılarak değerlendirilmektedir. Ülkemizde kullanım ömrü tükenmiş atık lastikler; doğrudan, malzeme olarak, termik işlemlerle ve ham madde olarak değerlendirme gibi yöntemlerle geri kazanılmaktadır. Bu değerlendirme yöntemlerinin arasında kullanılan en popüler ve en iyi yöntem piroliz yöntemidir. Çevre dostu sürdürülebilir bir yöntem olan piroliz ile bir atık yeni kullanılabilir ham maddelere dönüştürülebilmektedir. Atık lastiklerin pirolizi sonucunda oluşan en önemli ürünlerden biri karbon siyahıdır. Piyasa değeri olan aktif karbon eldesinde kullanılan en verimli yöntemlerdendir. Aktif karbon, içerisinde yüksek miktarda karbon ihtiva eden, uygulanan aktivasyon işlemleriyle iç yüzey alanı ve gözenek hacmi fazlasıyla genişletilebilen önemli bir adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Birçok kullanım alanına sahip, ticari ve ekonomik değeri olan bir maddedir.

Bu çalışmada, piroliz yöntemi uygulanarak kullanım ömrü bitmiş atık lastiklerden katı ürün olarak elde edilen karbon siyahından aktif karbon üretimi için deney parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. Kara Zümrüt Kauçuk (Adana) firmasından temin edilen granül atık lastik ham maddeleri ön fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda belirli boyut aralığına getirildikten sonra farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır.

Elde edilen yeni ürün piyasadaki ticari ürünlere karşı performansları sistematik olarak karşılaştırılarak sonuçlar bilimsel literatüre kazandırılmıştır. Sonuç olarak eski lastik atıklarının zararlarını asgariye indirmek ve tekrardan bir girdi ham maddesi olabilecek aktif karbonun kullanımını sağlamak bu tez çalışmasının ana hedefidir. Bu tez çalışması ile eski lastik atıklar için yeni bir bakış açısı ortaya konulmaya çalışılmıştır. Halihazırda oldukça bol ve nispeten ucuz olan bu atık maddelerden ekonomik yeni ürünlerin üretilebilmesine dair yeni fikirlerin oluşmasına önderlik edecektir.

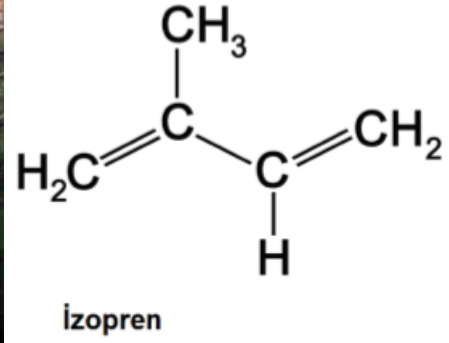
Araç lastiğinin yapısını oluşturan esas malzemeler; doğal ve sentetik kauçuk, karbon siyahı maddesi, çelik, kullanılan dolgu malzemeleri ve kimyasal maddelerdir. Araç lastiğinin içerisindeki kimyasal maddeler; ZnO, CaO, SiO₂, Fe₂O₃ ve Al₂O₃ gibi oksitli yapılardan oluşmaktadır. Araç lastiğinin % 70'ini kauçuk oluşturmaktadır. En önemli kauçuk çeşitleri ise doğal ve sentetik kauçuktur.

1.1. Kauçuk ve Türleri

Kauçuk malzemesi genellikle lastik üretiminde kullanılmaktadır. Kauçuk maddesi kökeni Brezilya'ya dayanan tropikal bir ağaçtan oluşmaktadır. Bu ağaç kauçuk ağacı olarak adlandırılmaktadır. 20-30 metre uzuluğunda olan yuvarlak gövdeli kauçuk ağacı humus bakımından zengin yağ topraklarda yetişmektedir. 1940'lı yıllarda kauçuk malzemesini hayatımıza girdiren kişi Jonhson Goodyear'dır.

1.1.1. Doğal kauçuk (NR)

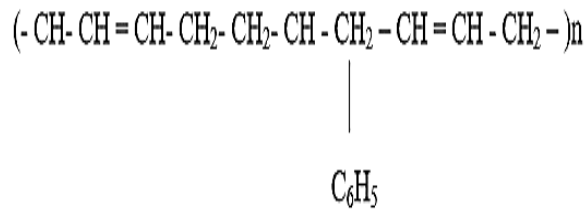
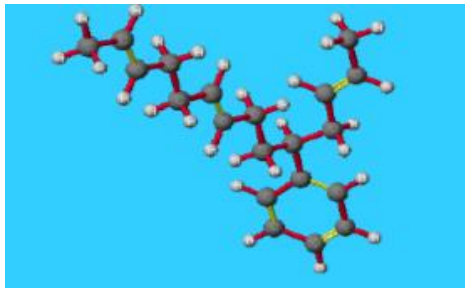
Genel formülü (C₅H₈)_n olan doğal kauçuk maddesi bir hidrokarbon çeşitidir. Doğal kauçuk, kauçuk ağacından oluşan sütümsü bir akışkan sıvıdan üretilebilmektedir. Hevea Brasiliensis bitkisi ekonomik bir değere sahiptir. Bu yüzden kauçuk üretiminde genellikle bu bitki kullanılmaktadır. Doğal kauçuk içerisinde % 30-40 oranında lastik, % 2 reçine, % 60-65 su ve % 2-5 oranında yağ ve protein ihtiva ettiği literatürde belirtilmektedir (Gönüllü, 2004). Doğal kauçuk ilk kez 1826 yılında Michealle Faraday tarafından (C₅H₈)_n olarak tanımlanmıştır.



Şekil 1.1. Doğal kauçuk ağacı- Doğal kauçuk kimyasal formülü (İzoprenin yapısı). (Mahidol University Sitesi, 2009)

1.1.2. Sentetik kauçuk

Günümüzde, özellikle sanayi sektöründe en çok kullanılan yapay kauçuk çeşitleri şu şekildedir; Stiren Bütadien kauçuk (SBR-Stiren Bütadien Rubber), Bütadien kauçuk (BR-Bütadien Rubber), Butil kauçuk (IIR-Isobutylene-Isoprene Rubber), Etilen-Propilen kauçuk (EPM ve EPDM- Ethylene Propylene Rubber), Kloropren kauçuk (CR- Chloroprene Rubber), Akrilonitril-Bütadien kauçuk (NBR- Acrylonitrile-Butadiene Rubber) ve Polisülfid (PTR- Polysulfide Rubber) kauçuktur (Vahapoğlu, 2006). Dünyada üretimi yapılan sentetik kauçuğun çoğunluğunu SBR kauçuğu oluşturmaktadır ve SBR kauçuğu petrol ve petrol türevli malzemelerden elde edilmektedir. Bu kauçuk türü, sentetik kauçukların üretim ve tüketim kısmının yaklaşık olarak % 60'ını oluşturmaktadır. SBR kauçuk çeşidi stiren ve bütadien kopolimeridir. SBR kauçuğu emülsiyon ve polimerizasyon yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Ancak, % 87'lik bir oran ile çoğunlukla emülsiyon polimerizasyon üretim yöntemi kullanılmaktadır. Mekanik nitelik ve yüksek esneklik gerektiren yerlerde kullanılmaktadır.



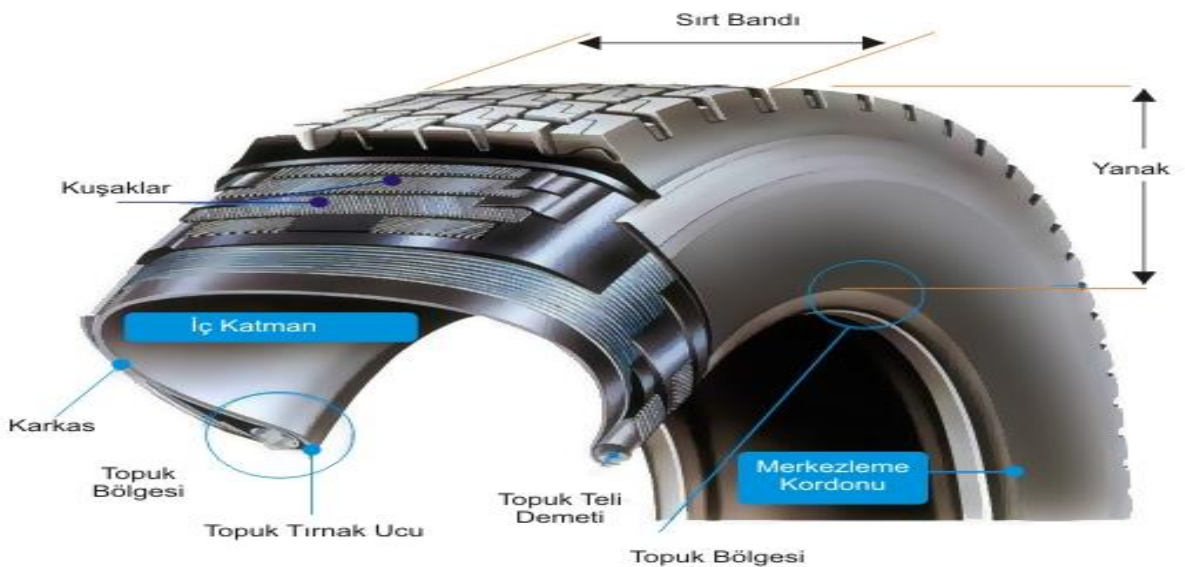
Şekil 1.2. Stiren bütadien kauçuk ve kimyasal formülü (Gönüllü, 2004)

1.2. Kauçuk Araç Lastikleri

Lastik, içinde basınçlı havayı tutabilecek biçimde dizayn edilmiş, janta monte edilerek aracın zemin ile temasını, araçların hızını arttırmasını ve durmasını sağlayan önemli bir malzemedir. Uzaktan bakıldığında basit bir yapıya sahip gibi durmasına karşın, içerisinde birçok malzeme ihtiva etmektedir. Lastikler çoğunlukla kauçuk, çelik teller, kord bezi ve birçok kimyasal içeren kompozit yapıları malzemelerdir. İleri teknoloji yöntemleri kullanılarak üretilmektedir ve bir aracın sürüş güvenliği için gerekli olan en önemli parçalardandır. Lastik içerisinde bulunan kord bezi maddesi, yüksek dayanım özelliklerine sahip çelik tellerden oluşan bir malzemedir. 18.yy. da ortaya çıkan kauçuk Avrupa’da ilk defa silgi, yapışkan ve hortum yapımında kullanılmıştır. Günümüzde ise doğal kauçuk özellikle otomobil parçalarında, lastiklerinde ve günlük yaşamdaki birçok araç-gereçte kullanılmaktadır. Bitki ve ağaçlardan sıvı olarak elde edilen doğal kauçuk maddesi pıhtılaştırma işlemi uygulandıktan sonra farklı proseslerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmektedir. Sentetik kauçuk ise, petrolden elde edilen kimyasal maddelerle yapılan kauçuktur (White, J.R., 2001; Vahapoğlu, V., 2005).

1.2.1. Araç lastiklerinin yapısal özellikleri

Günümüzde, gelişmiş araç lastikleri sağlam ve mukavemeti yüksek malzemelerden üretilmektedir. Aşağıda herhangi bir araç lastiğinin temelini oluşturan ana kısımlar açıklanmıştır.



Şekil 1.3. Araç lastiğinin yapısı (Konlas Otomotiv Lastik Sanayi, 2010)

Sırt : Bu kısım lastiğin yer ile temasa geçen kısmını oluşturmaktadır. Lastiğin yola yapışmasını ve çekiş gücünü sağlayan kanal ve bloklardan meydana gelen kauçuk kısımdır.

Omuz: Lastiğin sırt kısımdan, yanak tarafına geçtiği kalın kauçuk yapılı üst yanak kısmıdır.

Yanak: Lastiğin topuk ve omuz bölgesi arasındaki kısımdır.

Topuk: Lastiğin jant ile temas ettiği ve sıkıca bağlanmasına yarayan kısımdır.

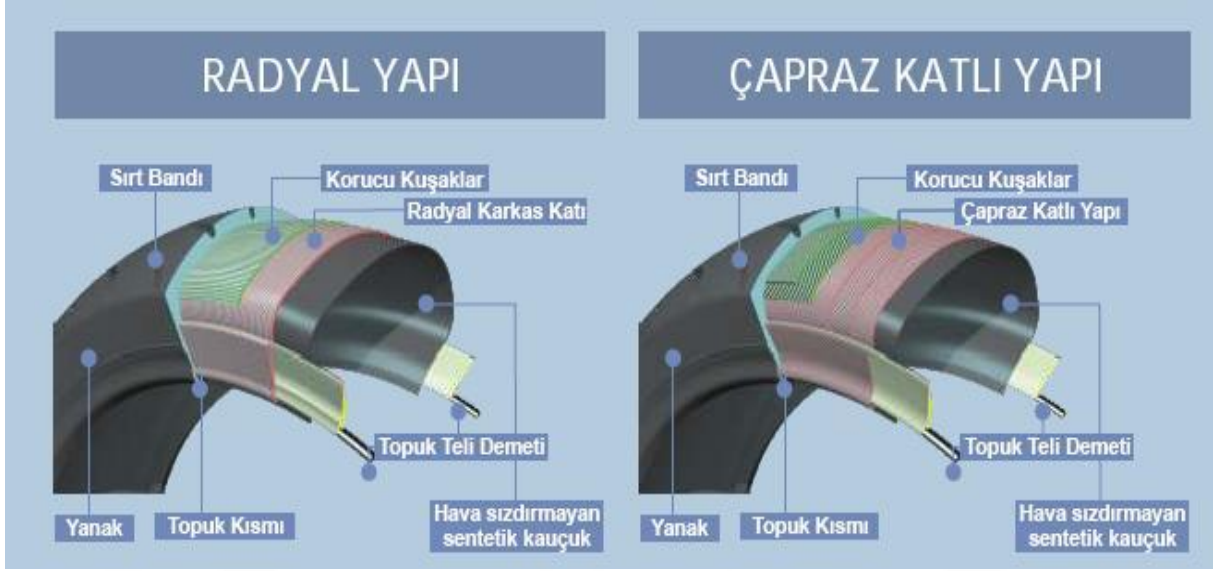
Ceyfir: Damak telinin dış kısmına yerleştirilmiştir. Bu kısım jantın uç kısmına yeterli esneklik sağlamak için konulmuştur. Karkas bölgesinin, jant tarafından tahrip edilmesini ve korozyona neden olmasını önlemektedir.

Karkas: Lastiğin alt ucundaki bir damak telinden diğerine uzanan destek bölümüdür. Damak telinin etrafını dolaşarak lastiğe bağlanmaktadır. Polyester kord bezinden üretilen karkas yapıdaki uzunlamasına lifler yükü taşımaktadır. Yatay lifler ise yapıyı bir arada tutmaktadır.

Kuşaklar: Lastik sırt deseninin altında uzanan dar katmanlara kuşak adı verilmektedir. Çelik ve bez olmak üzere iki çeşittir. Bu kuşaklar karkas yapıyı sıkıştırmaktadır.

Astar: Lastiğin iç yüzeyindeki ince bir kauçuk katmanı olan astar hava sızdırmazlığını sağlamaktadır. Lastiğin içine sıkıştırılmış basınçlı havanın dışarı çıkmasını önlemektedir (Lindenmuth, 2006).

Lastikler yapılarına göre ikiye ayrılır. Bunlar radyal yapı ve konvansiyonel (çapraz) yapıdır. Bu ayrım, lastiğin karkas kısmında bulunan kord bezinin geometrik şeklinden kaynaklanmaktadır. Çapraz yapılı lastiklerde bez iplikler bir topuktan diğerine 30°-40° açılarla uzanmaktadır. Radyal lastiklerde ise, çelik veya bez iplikler bir topuktan diğerine lastiğin dönme eksenine göre 90°'lik açı ile uzanmaktadır ve katlar birbirleriyle paralel olup çaprazlama kesmemektedir. Katların üzerinde performansı arttırmak amacıyla zorunlu olarak 15°-20° açılı tekstil veya çelik kuşaklar bulunmaktadır (Batır, 2002).



Şekil 1.4. Radyal ve çapraz katlı yapı (Art Lastik, 2017)

1.3. Ömrünü Tamamlamış Lastikler

Kullanım ömrü tükenmiş atık araç lastiklerinin kesinlikle geri kazanımı yapılması gerekmektedir. Çünkü, içerisinde bulunan kauçuk maddesinden dolayı önemli bir ham madde kaynağıdır. Ömrünü tamamlamış lastikler , Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın yayınladığı ve 2007 yılında yürürlüğe giren yönetmelikte “faydalı ömrünü tamamladığı belirlenerek araçtan sökülen orijinal veya kaplanmış, bir daha araç üzerinde lastik olarak kullanılamayacak durumda olan ve üretim esnasında ortaya çıkan ıskarta lastikler” biçimde tanımlanmaktadır (Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin (ÖTL) Kontrolü Yönetmeliği, 2006).

Dünyada her sene tahmini olarak 1,5 milyar lastik üretilmektedir. Avrupa ülkelerinde atık lastiklerin kontrolü için yasalar her ne kadar sıkı olsa da yığın lastikler ve kayıt dışı rakamlarla birlikte yaklaşık 4 milyar atık lastik çevre için olumsuz tehdit oluşturmaktadır. Ülkemizde ise Lastik Sanayicileri Derneği (LASDER) verilerine göre; yılda yaklaşık 300 bin tonun üzerinde atık lastik oluşmaktadır. Atık lastiklerin yaklaşık 50 bin tonu lastik yenileme piyasasında kullanılmaktadır. Geriye kalan 250 bin ton atık lastik ise ÖTL olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 1.5. Atık lastikler (Eldan Recycling, 2019)

Oluşan bu ÖTL’lerin geri kazanımı ekonomi ve çevre açısından oldukça önemlidir. Bir ömrünü tamamlamış lastik; kauçuk, şerit teller, lif ve diğer atıklardan oluşmaktadır. Atık lastik bileşim dağılımı Çizelge 1.1’de gösterilmektedir. ÖTL’ler petrol türevli malzemeler oldukları için alternatif yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca, atık lastiklerin içerisinde yüksek oranda bulunan kauçuk maddesinden geri kazanım yöntemleriyle aktif karbon üretilmektedir.

Çizelge 1.1. Atık lastik içerisindeki maddelerin yüzdesel dağılımı (TUİK, 2009).

Bileşim Ağırlıkça; %	Araç Lastiği İçeriği	Kamyon Lastiği İçeriği
Kauçuk	70	70
Çelik Şerit Teller	27	15
Lif Ve Diğer Atıklar	3	15

1.3.1. Atık lastik sorunu

Ülkemizde, endüstrileşmenin ve doğal kaynakların kontrolsüzce kullanımı sonucu ortaya çıkan çevre kirliliğinin olumsuz etkileri gün geçtikçe daha çok hissedilmeye başlanmıştır. Motorlu taşıt kullanımının artmasıyla birlikte aynı oranda ömrünü tamamlamış lastikler de artmaktadır. Dolayısıyla atık araç lastiğinden kaynaklanan çevre kirliliği de hızlı bir artış göstermektedir. Bu çevresel sorun ülkemiz gibi tüm dünya içinde önemli bir çevresel tehdit olarak kendini göstermektedir ve bu konuda ciddi çözümler aranmaktadır. Bir tane araç lastiğinin üretiminin yapılabilmesi için yarım varil işlenmemiş petrol gerekmektedir. Petrol çok önemli bir fosil yakıttır ve günümüzde petrol savaşları yaşanmaktadır. Geri dönüşüm yöntemleriyle enerji kazanımları bu noktada ciddi bir öneme sahiptir.

Atık lastikler petrol türevli malzemler oldukları için enerji değerleri kaliteli bir kömürün enerji değerine denk gelmektedir. Hızla tükenen fosil yakıt kaynaklarına ek olarak atık lastikler alternatif bir yakıt kaynağı oluşturmaktadır. Atık lastikler yüksek enerji içeriklerinden dolayı herhangi bir atık lastik yığnında yangın çıkması durumunda söndürülmesi oldukça güç yangınlara sebep olabilmektedir. Dahası yangın çıkan bölgelerdeki bitki ve hayvan yaşamını, insan sağlığını olumsuz etkilemekte ve bazı canlıların ölümüne neden olmaktadır. Lastiklerin yanması sonucunda zaten küresel ısınmayla mücadele eden dünyamıza, bu yangınlar atmosfere zehirli gazların salınmasına sebep olmaktadır. Yangınları söndürmek için kullanılan su sarfiyatıda da ekstra olumsuz bir sorundur. Şekil 1.6'da İspanyanın Toledo şehrinin Sesena bölgesinde içerisinde 100 bin tondan fazla atık lastik bulunan atık lastik çöplüğünde çıkan yangın gösterilmektedir.



Şekil 1.6. İspanyanın Toledo şehrinde yaşanan atık lastik yangını (Caitlin Hu, 2016)



Şekil 1. 7. Rastgele bırakılmış atık lastikler (Riverkeeper, 2009)

Atık lastikler rastgele ortamlara bırakıldığında, atık lastiklerin sivrisineklerin ortamda bulunmasına ve çoğalmasına olanak sağlaması neticesinde sivrisineklerden salgın hastalıklar bulaşabilmektedir. Bu hastalıklar etrafa dağıldığında ve zararlı böcek larvaları üreyip çevreye yayılarak ciddi çocuk hastalıklarına sebep olmaktadır.

Kullanım ömrünü tamamlamış ürünlerin yönetimi konusunda bütün devletler çeşitli politika ve yöntemler geliştirmektedir. Atık yönetimi konusu, ekonomisi gelişen ve gelişmekte olan bütün ülkelerde popüler tartışma konularındandır. Çünkü yaşanan iklimsel değişiklikler, küresel ısınma ve küresel ısınmanın neden olduğu çevresel sorunlardan açık bir şekilde endişe edilmektedir.

Atık lastiklerin kendiliğinden parçalanması oldukça uzun zamanlarda gerçekleşmektedir. Bu sebeple ekonomisi güçlü ülkeler, atık lastiklerin zararlı çevresel etkilerini önlemek için bir dizi önlemler almaya ihtiyaç duymuştur. Bu çevresel olumsuz etkileri önlemek ve atık yönetimini sağlamak için en önemli seçeneğin geri kazanım yapmak olduğu görülmüştür.

1.3.2. Dünyada ve ülkemizde atık lastik

Atık lastiklerin sayısı, hızlı ekonomik büyüme ve otomotiv endüstrisinin gelişmesi sonucunda artmaktadır (Wang ve ark., 2016). Dünya çapında yaklaşık 3 milyar lastik üretilmektedir. Hızla artan bu üretim aslında lastik tüketiminin sonucunda oluşmaktadır (Li ve ark., 2004).

Kuzey Amerika, Avrupa ve Asya ülkeleri yüksek miktarda atık lastik üretmektedir. Bu ülkelerin atık lastik üretimi, küresel lastik üretiminin neredeyse %90'ını oluşturmaktadır (Osayi ve ark., 2014).

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2018 yılı aralık ayı verilerine göre; ülkemizde trafiğe kayıtlı 22 milyon 815 bin 921 adet taşıt bulunmaktadır. Bu miktarın % 54,2'sini otomobil taşıtları oluşturmaktadır. Otomotiv Distribütörleri Derneği (ODD) verilerine göre; ülkemizde bin kişi başına düşen araç miktarı 164 iken, bu oran ABD'de 923 olarak belirlenmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki (ABD) trafiğe kayıtlı araç sayısına baktığımızda yaklaşık 239 milyon kayıtlı araç bulunmaktadır. Bu araçlardaki lastik sayısı ise yaklaşık 1 milyardır. ABD' de her sene yaklaşık 300 milyon lastik kullanım dışı kalmaktadır ve bu lastiklerin 250 milyonu ÖTL olarak tanımlanmaktadır. Bu kullanım ömrü bitmiş lastiklerin % 85'ini araç lastiği, % 15'ini kamyon lastiği oluşturmaktadır. Amerika'da oluşan atık lastiklerin miktarı sürekli olarak artış göstermektedir. Bugün baktığımızda ABD'de kayıt dışı değerler ile birlikte yaklaşık 3 milyar adet yığılmış hurda lastiğin olduğu düşünülmektedir (Limbachiya, 2004). Ülkemizde ise ortaya çıkan atık lastiğin milyonlar civarında olduğu düşünülmektedir (Martinez ve diğ., 2013).

Ülkemizde kullanılmış araç lastikleri ile ilgili düzenlemeler 2006 yılında başlamasına rağmen atık lastiklerin geri kazanımı konusunda istenilen seviyeye ulaşamamıştır. Halen kullanılmış lastikler, denizlere, katı atık toplama alanlarının kenarlarına, benzin istasyonlarına, yol üzerlerine, boş arazilere kontrolsüz olarak terk edilmektedir. 2006 yılında yayımlanan Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği ile kontrollü olarak bertaraf edilmesi gereken atık lastikler gerekli denetlemeler yapılmadığı için ülkemizde çevresel açıdan tehdit oluşturmaktadır. Ülkemizde ve AB ülkelerinde atık lastiklerin depolama sahalarında bertaraf edilmesi yasaklanmıştır (Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği, 2006; Council Directive, 1999).

Ülkemizde atık lastiklerin kaderi 2016 yılında Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın yaptığı düzenleme ile farklı bir boyut kazanmıştır. Bakanlık, atık lastikleri biyokütle kapsamına alarak atık lastik sektörünün önünü açmayı hedeflemiştir. Bu düzenlemeden sonra Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı öncülüğünde Erzincan'da ömrünü tamamlamış lastiklerin geri dönüşümü için büyük bir tesis kurulmuştur.

Era Çevre Teknolojileri AŞ. yürütücülüğünde Erzincan'da kurulan bu tesis günlük 55 ton ÖTL geri kazanımı yapmaktadır. 55 ton atık lastikten 15 tonu çelik tel olarak ayrışmakta ve demir çelik sektöründe kullanılmak üzere değerlendirilmektedir. Geriye kalan 40 ton lastik granül, karbon siyahı, pirolitik yağ ürünlerine dönüştürülmektedir. Bu tesiste piroliz işlemi sonucunda elde edilen pirolitik yağlar elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır. Günlük 80 watt ve yıllık 40 bin megawatt elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu elektrik enerjisi yaklaşık olarak 15 bin hanenin elektrik ihtiyacını karşılayacak düzeydedir. Sıfır atık ile 55 ton atıktan 55 ton ürün elde edilmektedir. Bu tesis %100'lük dönüşüm ile oldukça çevre dostu bir tesistir.



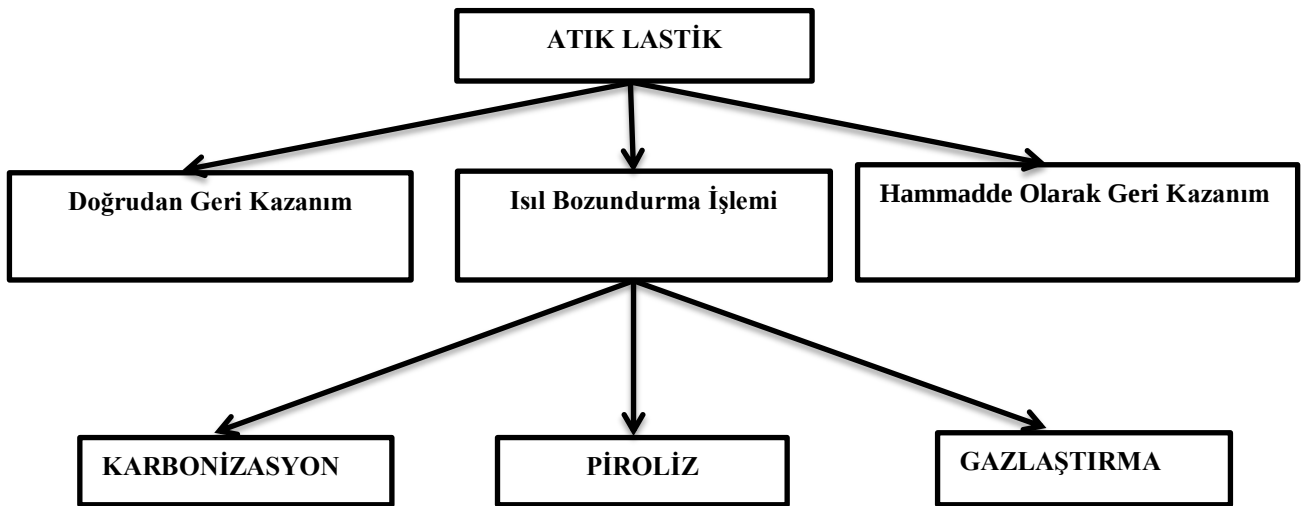
Şekil 1.8. Era Çevre Teknolojileri AŞ./Erzincan ÖTL Geri Dönüşüm Tesisi (Era Çevre Teknolojileri Sitesi, 2016)

1.3.3. Atık lastiklerin geri kazanım yöntemleri

Geri kazanım; herhangi bir atık malzemenin yeniden işlenerek kullanılabilir forma geri dönüşümünü olarak tanımlanmaktadır. Geri kazanım işleminin temel önceliği, oluşan atıkları işleyerek çevre dostu sürdürülebilir bir malzeme kaynağı sağlamaktır. Böylece atıklar yeni bir oluşum döngüsüne girmekte ve kullanım değerini de arttırmış olmaktadır.

Her sene milyonlarca atık lastik oluşmaktadır. Atık lastik sorunu hem çevresel hem de ekonomik anlamda bir sorun oluşturmaktadır. Atık yönetimi ne kadar iyi olursa elde edilen verimde o ölçüde artmaktadır. Günümüzde ciddi miktarlarda oluşan ömrünü tamamlamış atık lastikler de önemli bir enerji ve malzeme kaynağı olmaktadır. Geri kazanım metotları ise ekonomik ve endüstriyel alanlara göre belirlenmektedir. En önemli parametremiz çevre dostu sürdürülebilir yöntemleri kullanmaktır.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı verilerine göre; bütün olarak bir atık lastik parçalandığında ve içerisindeki malzemeler ayrıştırıldığında, kauçuk, çelik tel ve tekstil içerikli malzemelerin geri kazanımı sağlanmaktadır. Ömrünü tamamlamış atık lastiklerin geri kazanımı sonucunda elde edilen kauçuk malzeme birçok alanda ham madde olarak yararlanılmaktadır. Oyun parklarında, halı sahalarda dolgu malzemesi olarak ve bitümlü malzemelere katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Birçok kullanım alanına sahiptir. Piroliz teknolojisi ile elde edilen karbon siyahı, çelik tel, pirolitik yağ ve yüksek ısı değere sahip pirolitik gaz farklı sektörlerde ham madde ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Atık lastikler iyi bir alternatif enerji kaynağı olmaktadır.



Şekil 1.9. Atık lastiklerin geri kazanım yöntemleri

1.3.4. Doğrudan geri kazanım

Ömrünü tamamlamış atık lastiklerin doğrudan geri kazanımı, atık lastiğin herhangi bir işlem görmeden olduğu gibi kullanılmasıdır. Atık lastikler, taşıt park alanları, liman güvertelerinde, oyun parklarında, yollarda ve halı sahalarda dolgu malzemesi olarak kullanılan geniş kullanım çeşitliliğine sahip bir malzemedir.



Şekil 1.10. Atık lastiklerin çeşitli kullanım alanları (Cryogenic Tire Processing System, 2002).

Atık lastikleri hiçbir işlem görmeden bazı mekanlarda dekoratif malzeme olarak kullanılmaktadır. Kullanım ömrünü tamamlamış atık lastikler, üzerine kaplama yapılarak tekrardan kullanıma sunulabilir. Kaplama yapılmış lastikler, hiç kullanılmamış lastiklerden yarı fiyatı oranında daha ekonomiktir. Bu kaplama metodu, atık lastiklerin doğrudan kullanımının bir diğer yaygın örneğidir.



Şekil 1.11. Tayland'da atık lastiklerden yapılmış bir oyun parkı (Taylor, 2010)

1.3.5. Isıl bozundurma işlemi

Atık lastikler yüksek miktarda enerji ihtiva etmektedir. İçerdikleri enerji neredeyse iyi nitelikte bir kömürle aynı enerji seviyesine denk gelmektedir . Bunun nedeni atık lastiklerin yapısının çoğunluğunun organik bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL) çimento fabrikalarında, termik santrallerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Atık lastiklere uygulanan ısı enerjisi işlemleri; piroliz, karbonizasyon ve gazlaştırma basamaklarını içeren termokimyasal bir dönüşüm sisteminden oluşmaktadır. Bu sürecin ana amacı daha temiz ve değerli katı, sıvı, gaz ürünler elde etmektir.

Atık lastiklerin pirolizi, çevre koruma açısından en uygun alternatiflerden biri olmaktadır. Bu yöntem, havasız ortamda kimyasal aktif olmayan ve indirgeyici bir atmosferde gerçekleşen bir dizi termal ayrışma reaksiyonundan oluşmaktadır.

Kullanım ömrünü tamamlamış lastikler katran, gazlı bileşenler ve çoğunlukla karbondan oluşan char adlı katı bir artı olarak bilinen sıvı hidrokarbonlara dönüştürülür (Bascones ve Jimenez, 2003).

Piroliz işleminden üretilen yağ, kazanlarda düşük dereceli yakıt olarak kullanılabilir veya dizel, benzin, ağır yağ gibi parçalar üzerinde ayrılabilir. Piroliz gazı genellikle süreci ısıtarak sistem enerji ihtiyaçlarını karşılamaktadır.

Piroliz teknolojisi, ABD, Japonya, Almanya, İsviçre ve diğerleri gibi gelişmiş ülkelerde uygulanan uluslararası atık yönetimi konusunda çok çeşitli kauçuk ürünlerinin işlenmesi için çevre dostu, enerji ve uygun maliyetli çözümlerden birisi olmaktadır.

1.3.6. Hammadde olarak geri kazanım

Bir lastik üretilirken, üretimde kullanılan malzemeler yüksek dirençlidir. Çok uzun yol mesafelerinde sürtünme temasına karşı yeterli dayanıma sahip olacak biçimde tasarlanmaktadır. Atık lastikler belli bir süre tekrar kullanıldıktan sonra kullanılamaz hale gelmektedir. Lastikler atık niteliği kazandığı zaman yeni ürün üretiminde malzeme olarak kullanılabilir. Teknik olarak, bir lastik atık niteliği taşıdığı anda lastiği oluşturan bütün parçalar geri kazanılabilir. Atık lastiklerin malzeme olarak değerlendirilmesi parçalama veya granüle etme ve piroliz yöntemleri ile gerçekleşmektedir (Rosendorfová ve diğ., 1998).

Piroliz işlemi, oksijen yokluğunda gerçekleşen termal bir ayrışma işleminden oluşmaktadır. Atık lastiklerin yanısıra diğer hidrokarbon türevli malzemelerinde pirolitik yağ ve karbon siyahı gibi kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesinde kullanılabilir. Çevresel sorunlara neden olan her yıl büyük miktarda oluşan atık lastikler, aktif karbona alternatif olarak görülen adsorbanlar için ucuz bir alternatif ham madde olarak görülmektedir.

Atık lastiklerden elde edilen char; sıvı çözeltilerden istenmeyen kirliliklerin adsorpsiyonu için kullanılabilir farklı ve maliyeti az olan alternatif ham madde niteliği taşımaktadır (Acevedo ve diğ., 2015).

1.4. Piroliz

Piroliz işlemi; oksijensiz ortamda organik malzemelerin yüksek sıcaklık değerlerinde ısıtılması demektir. Oksijen olmadığı zaman organik madde de yanma gerçekleştirmektedir. Bunun yerine, malzemeyi oluşturan kimyasal bileşikler yanıcı gazlar ve kömür şeklinde ayrılmaktadır. Aslında piroliz termal bir ayrışma işleminden oluşmaktadır. Atık lastiklerin pirolizi, atık lastiğin; karbon siyahına, piroliz yağına ve hidrokarbon gazına dönüşümünü içermektedir. Büyük yapıdaki moleküller termal bozulma işlemi sonucunda daha küçük yapıda moleküllere parçalanmaktadır.

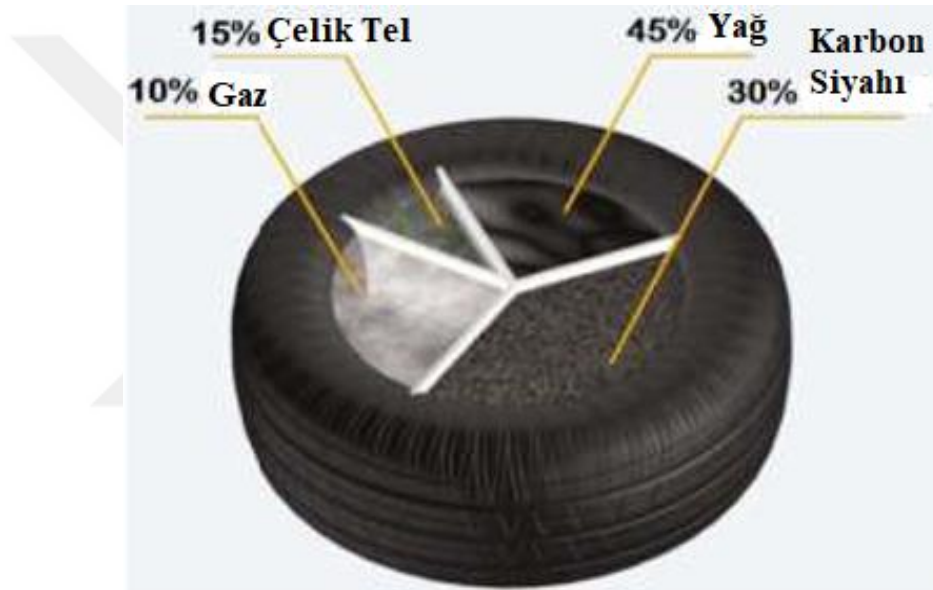
Atıkları katma değerli ürünlere dönüştürmek için birçok termokimyasal yöntem benimsenmiştir. Piroliz işlemi atık lastiklerin geri kazanımı için önemli bir termokimyasal yöntem olmaktadır.

Piroliz, kullanılmış lastikler de dahil olmak üzere geniş çapta atık ölçeğinin tahmin edilmesi ve ekolojik olarak çekici bir ayrıştırma yönteminin sunulmasını sağlamaktadır. Kullanılmış lastiklerin pirolizle işlenmesi, oksijen olmadan meydana gelen termal bozulma anlamına gelmektedir. Piroliz işleminde lastiklerden gelen organik uçucular (yaklaşık% 60), daha sonra yakıt veya kimyasal madde olarak kullanılabilir düşük moleküler ağırlıklı ürünlere, sıvılara veya gazlara ayrıştırılmaktadır (Wagnerová ve ark., 2003).

Piroliz işlemi genel olarak değerlendirildiğinde, ısıtma hızı baz alındığında hızlı piroliz ve yavaş piroliz olarak sınıflandırılabilir. Hızlı piroliz işlemi; ağırlıklı olarak sıvı ürün elde etmek için oksijen yokluğunda organik maddelerin hızlı termal ayrışmasını içermektedir. Yavaş piroliz işlemi ise; hızlı pirolize göre daha yavaş ısıtma oranına sahiptir. Hızlı pirolizde, piroliz sıcaklığı 1000°C/sn hızına çıkarılarak biyo-yakıt üretimi optimize edilmektedir. Buna karşılık, yavaş piroliz daha yavaş ısıtma hızında gerçekleştirilir ve karbon siyahı son ürün olarak oluşmaktadır.

1.4.1. Piroliz ürünleri

Piroliz işlemi sonucunda 3 çeşit ürün elde edilmektedir. Bunlar; katı, sıvı ve gaz ürünlerdir.

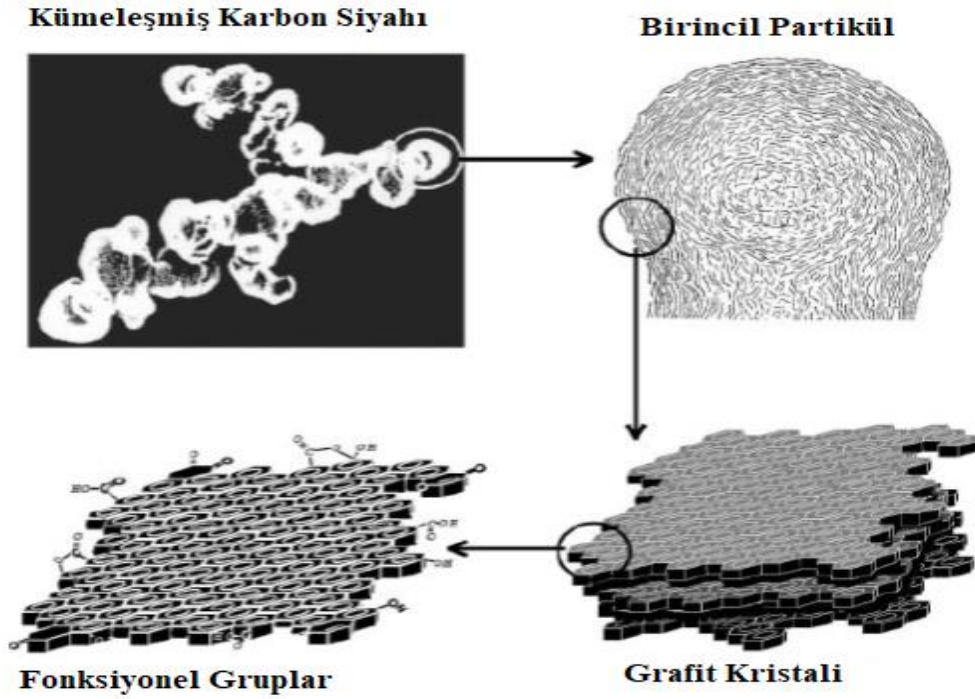


Şekil 1.12. Piroliz sonucunda elde edilen ürünler (Rodriguez ve diğ., 2001)

1.4.1.1. Katı ürünler

Piroliz işlemi yeni bir yöntem değildir. Katı ürün, organik bileşikler, sıvı ve gaz ürün elde etmek için yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Asetik asit, metanol gibi maddelerin üretiminde piroliz yöntemi tek metot olmuştur (Maggi ve Delmond, 1994).

Karbon Siyahı: Isıl bozundurma veya karbonlu hidrojenlerin (katı veya sıvı halde) kısmi yanması sonucunda meydana gelen ince dağılmış yapıdaki karbon partiküllerine “Karbon Siyahı” denir. Yapısal özellik bakımından grafit benzemektedir. Karbon siyahı, katı karbonun ticari bir şeklidir ve yüksek kontrol altında olan süreçlerde üretilmektedir.



Şekil 1.13. Karbon siyahının yapısı (Wang ve diğ., 2000)

Karbon siyahı, birbirine yapışmış küre taneciklerinden ve grafit benzeyen karbon kristallerinden oluşmaktadır. Spesifik olarak karbon siyahı, birbirine paralel olarak istiflenmiş grafit benzer yapıdaki karbon taneciklerinin oluşturduğu katmanlardan meydana gelmektedir. Tıpkı grafit gibi karbon siyahının yapısında da tabakalar içerisinde bulunan atomlar belirli mesafeler ile aromatik halka sistemini oluşturmaktadır. Grafit yapısındaki atomlar arası mesafe 0,335 nm, karbon siyahında bu mesafe 0,335 nm'den daha büyüktür. Şekil 13'de karbon siyahının yapısı görülmektedir (Wang ve diğ., 2000).

Karbon siyahı parçacıklarında; parçacık boyutu, gözeneklilik ve oluşan karbon siyahının yüzey kimyası önemli parametrelerdir. Karbon siyahı tipik olarak % 95 oranından daha fazla saf karbon içermek ile birlikte minimal miktarda oksijen, hidrojen ve azot içermektedir. Yapılan geri dönüşüm işlemleri neticesinde atık lastik miktarının % 25-30'u karbon siyahı olarak geri dönüşümü sağlanmaktadır. Karbon siyahı, piroliz işlemi sırasında polimer yapıdaki maddelerin termal bozunması sonucunda elde edilen katı formunda amorf karbonlu malzemelerdir. Karbon siyahının aromatik kısmı H, O, N, P ve S içermektedir (Wampler ve diğ., 2004).

Bu inorganik türler, bir karbon siyahının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir (Bourke ve diğ., 2007). Bu bileşenlerin yüzdeleri, biyokütle tipine ve piroliz işlemine bağlı olarak değişmektedir (Van Zwieten ve ark., 2009, Gaskin ve diğ., 2008) .

Karbon siyahı çeşitli endüstri alanlarında esas ham madde veya asfalt gibi bazı maddelere katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Karbon siyahı biçim ve kullanım özelliklerine bağlı olarak kauçuk esaslı malzemelerin mukavemetini ve rengini geliştirmektedir. Atık lastikler için en uygun yöntem olan piroliz işlemi sonucunda ortaya çıkan karbon siyahı, piyasada ticari değere sahip karbon siyahından çok daha ekonomik ve farklı üretim dallarında kullanıma uygundur. Karbon siyahı kazanlarda katı yakıt olarak kullanılabilir. Katalitik ön işleminden sonra, aktif karbon, karbon nanotüpler ve gaz fraksiyonları vb. üretmek için kullanılabilir.

1.4.1.2. Sıvı ürünler

Piroliz sonucunda oluşan sıvı ürün pirolitik yağdır. Piroliz reaktörünü hidrokarbon buharı olarak gaz fazında terk edip daha sonra yoğunlaşan sıvı ürüne pirolitik yağ denilmektedir. Pirolitik yağ, biyo-yakıt olarak kullanılabilir. Oluşan piroliz yağının miktarı ve kalitesi, ısıtma hızı, sıcaklık ve alıkonma süresi gibi parametrelere göre değişmektedir.

1.4.1.3. Gaz ürünler

Atık bileşimi ve piroliz işlem parametrelerine bağlı olarak oluşan gaz ürünün bileşimi değişmektedir. Çoğunlukla piroliz yönteminden sonra oluşan gaz ürünler H_2 ve CO_2 'dir. Piroliz işleminde gaz ürün, yoğunlaşmayan ve sistemi gaz olarak terkeden üründür. Yapılan piroliz işlemi sonucunda yaklaşık olarak %10-15 oranında yanıcı gaz elde edilmektedir (Marmore Yeşil Mühendislik, 2013).

1.4.2. Pirolizi etkileyen faktörler

Piroliz işleminde istenilen verimi elde etmek için optimize edilmesi gereken bazı parametreler vardır. Bunlar; ısıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu, basınç, katalizör, piroliz ortamı, sürükleyici gaz akış hızı ve reaksiyon süresi olarak sıralanabilir. Piroliz işleminde en önemli parametre sıcaklıktır. Örneğin; sıcaklık ne kadar düşük olursa, piroliz yağı o kadar fazla üretilmektedir. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, o kadar fazla gaz ürün üretimi sağlanmaktadır.

2. KONU İLE İLGİLİ BİLİMSEL VE ENDÜSTRİYEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının bu kısmında; atık lastiklerin geri kazanım yöntemleri için yapılmış literatür araştırma sonuçları özetlenmiştir. Atık lastiklerin geri kazanımı için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Örneğin; lastik kaplama, granülleştirme, piroliz (yakma), sıvılaştırma, gazlaştırma vb. gibi geri kazanım yöntemleri kullanılabilir. Otomotiv sektörünün geliştiği ülkelerde, atık oluşturma potansiyeli yüksek olan ve çevresel kirliliklere sebep olabilecek çok sayıda lastik üretilmektedir (P.T. Willams ve ark., 2013). Her geçen gün çoğalan nüfus ve endüstride yaşanan gelişmeler üretilen katı atık miktarını da arttırmaktadır. İlk zamanlarda gelişmekte olan ülkelerde bu atıkların bertarafı oldukça zor bir görev olmuştur. Yeni geliştirilen teknolojik yöntemler, enerji üretimi ve ekolojik denge için güvenli bir şekilde atık lastiklerin geri dönüşümü için çözümler sunmaktadır. Piroliz yöntemi, enerji üreten bir geri kazanım tekniğidir (Berrueco ark., 2005, Mastral ve diğ., 2005).

Piroliz işlemi, çevresel olarak endotermik bir süreçtir. Ömrünü tamamlamış atık lastikler için piroliz yöntemi cazip bir yöntemdir. Çünkü, piroliz ile %100 oranında bir atık geri kazanımı sağlanmaktadır. Piroliz sonucunda geride atık kalmaz ve ticari değere sahip ürünler elde edilmektedir (Eken, 2007). Elde edilen ürünler kolayca işlenebilir, saklanabilir ve taşınabilir özelliktedir. Bu özellikler piroliz yönteminin uygulanabilirliğini arttırmaktadır (Aydın ve ark., 2012). Ayrıca, enerji ve enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç baz alındığında piroliz yöntemi sonucunda oluşan pirolitik yağ elektrik üretiminde kullanılarak yüksek miktarlarda enerji kazanımları yapılabilir. Doğal kaynakların hızla tükeniyor olması ve artan enerji talebi insanları alternatif enerji kaynaklarına yöneltmektedir. Ticari ve katma değere sahip olan ÖTL'ler potansiyel bir alternatif enerji kaynağı olarak görülmektedir. Buna ek olarak, piroliz işleminde genel olarak kimyasal madde kullanılmaz ve bu açıdan değerlendirildiğinde çevre dostu bir yöntemdir. Bu yüzden, piroliz yöntemi ile geri kazanım diğer yöntemlere nazaran daha çok rağbet görmektedir.

Ortalama 300 ila 700°C sıcaklıkta, atık lastikler oksijensiz bir ortamda yakıldığında, karbon siyahı, yağ ve gaz ürünleri oluşmaktadır. Yakma işlemi atık lastik sektöründe en çok tercih edilen işlemler arasında yer almaktadır (İslam ve diğ., 2013).

Kyari ve diğ. (2005), yaptıkları çalışmada, dünya çapında birçok ülkede kullanılan yedi farklı firmadan temin edilen yedi farklı ömrünü tamamlamış atık lastik numunelerine ayrı ayrı piroliz işlemi uygulamıştır. Elde edilen ürünler karakterize edilmiştir. Piroliz işlemi sonucunda, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda atık lastik numunelerinin özelliklerinin pek fazla değişmediği gözlemlenmiştir (Kyari ve ark., 2005).

Kullanım ömrü tükenmiş atık lastiklerin pirolizi sonucunda oluşan karbon siyahının değerlendirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Atık lastiklerin pirolizi ile ilgili bir araştırmayı da Pozan ve ark. (2005), yapmıştır. Yapılan bu araştırmada, kullanım ömrü tükenmiş lastiklerin sırt kısımları kesilerek küçük boyutlara getirilmiştir. Küçük boyutlar haline gelen atık lastik parçaları yıkanıp kurutularak piroliz işlemi için hazır duruma gelmiştir. Bu çalışmada piroliz deneylerinde inert ortam olarak azot gazı kullanılmıştır. Deneyde kullanılan reaktör 5,5 litrelik uzunluğa sahip silindirik bir reaktördür. Isıl bozundurma işlemi 600°C sıcaklıkta 90 dk piroliz süresi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlemler sonucunda elde edilen karbon siyahı % 10'luk HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Bu yıkama işlemi karbon siyahını inorganik bileşiklerinden ayırtmak için yapılmıştır. Cl⁻ iyonları kaybolana kadar yıkama işlemi devam etmiştir. Sonra numuneler sıcak saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Bütün bu işlemler sonucunda numune aktifleştirme işlemi için hazır duruma gelmiştir. Aktifleştirme 900°C sıcaklıkta ve CO₂ kullanılarak yapılmıştır. Aktif hale gelmiş numunenin yüzey alanı 280 m²/gr olarak bulunmuştur. Farklı bir sıcaklık denemek için 1000°C sıcaklıkta aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Bunun sonucunda 513 m²/gr yüzey alanına sahip bir aktif karbon elde edilmiştir. Daha sonra 1000°C sıcaklıkta oluşan ürünlerin fenol tutma niteliklerini araştırmışlardır. Bu araştırma neticesinde elde edilen aktif karbonun 1 gr ile fenol çözeltisinin %93,33'ünü tutabildiği görülmüştür (Pozan ve ark., 2005).

Li ve ark. (2004), tarafından yapılan bir çalışmada, ömrünü tamamlamış atık lastikler için 3 m uzunluğunda, 0,3 m çapında boyut özelliklerine sahip sürekli bir sistemden oluşan döner fırınlı bir reaktör kullanılmıştır. Basınç olarak -20 ile -10 Pa arasında değişen negatif bir basınç altında, Sıcaklık değeri olarak 450°C ile 650°C arasında değişen farklı sıcaklıklar kullanılarak atık lastiklerin pilot ölçekli pirolizi araştırılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda sıcaklık arttıkça, oluşan karbon siyahı miktarının ağırlıkça % 39,8'de sabit kaldığı görülmüştür. Bu çalışmada, elde edilen aktif karbonun büyük molekül yapıdaki maddeler için adsorbant olarak kullanımına elverişli olduğundan bahsedilmiştir (Li ve ark., 2004).

Farklı atık lastik numuneleri kullanılarak yapılan birkaç TGA çalışmasında, atık lastiklerin 450°C ve 500°C sıcaklık aralıklarında nihai ağırlıklarını kayb ettikleri görülmüştür. Piroliz işleminin 500°C’de tamamlandığı belirtilmiştir (Leung ve Wang, 1998; Senneca ve diğ., 1999; Choi ve ark., 2014).

Atık lastiklerin pirolizi ile ilgili bir çalışmada, Fernandez ve diğ. (2012) tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmada ham madde olarak atık araç lastiği ve kamyon lastikleri kullanılmıştır. Parçalama işleminden sonra hem atık lastik granülü hemde elyafı kullanılmıştır. Deneylerde numunelerin granül kısmını TC3 ve elyaf kısmını F3 olarak isimlendirmiştir. Çalışmada hem atık lastik granüllerine hemde elyaf kısmına piroliz işlemi yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen ürünler kıyaslanmıştır. Yapılan her deneyde 6-8 gr’lık numune örnekleri kullanılmıştır. Sıcaklık değeri olarak 400°C, 550°C ve 900°C sıcaklıklarda, 5°C/dk ısıtma hızıyla toplamda 6 deney yapılmıştır. Bu çalışmada yatay bir elektrik ısıtmalı reaktör kullanılmıştır. Oluşan ham maddelerin elemental analizleri yapılarak, ürünlerin sahip oldukları kalorifik değ erleri belirlenmiştir. Çalışma neticesinde, granül kısımdan elde edilen ürünlerle elyaf kısımdan elde edilen ürünlerin benzer nitelikte olduğu görülmüştür. Ancak, elyaf kısmın analizlerinde sıcaklık miktarının artışının elde edilen ürünü etkilediği belirtilmiştir (Fernandez ve diğ., 2012).

Helleur ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada kullanım ömrü tükenmiş atık lastiklerin geri kazanımında piroliz yöntemini kullanmışlardır. Piroliz sonucunda oluşan katı ürünlerin karakterizasyonunu ve oluşan ürünlerin yeni kullanım alanlarını araştırmışlardır. Yapılan deney 2 yıl süresince pirolitik maddenin kimyasal yapısını ve ekonomik katkı değ erlerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Piroliz işlemi, azot basıncı altında ve 550°C sıcaklık değ erinde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde 0,25 ton ağırlığında ve 1 cm çapında atık lastik granülleri kullanılmıştır. Piroliz sonucunda ortaya çıkan katı ürünlere farklı sıcaklıklarda karbonlaştırma işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, koku ve yağ giderimi için kullanılacak olan aktif karbonu üretmek için 600°C sıcaklıkta karbonlaştırma işleminin yapılması gerektiği saptanmıştır. Son olarak buhar ile 900°C sıcaklıkta ve 3 saat bekletme zamanında gerçekleştirilen karbonlaştırma işleminin sonucunda 300 m²/gr yüzey alanına sahip bir aktif karbon üretildiğini belirlemişlerdir (Helleur ve diğ., 2001).

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada; piroliz yöntemi kullanılarak ömrünü tamamlamış lastiklerden aktif karbon üretimi için deney parametreleri detaylı olarak incelenmiştir.

Kara Zümrüt Kauçuk (Adana) firmasından temin edilen granül atık lastik ham madde olarak kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanarak aktif karbon elde edilmeye çalışılmıştır. Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı; eski lastik atıklarının zararlarını asgariye indirmek ve tekrardan bir girdi maddesi olarak kullanımını sağlamaktır. Bu kısımda deneysel çalışmalarda kullanılan metotlara yer verilmiştir.

3.1. Kullanım Ömrü Bitmiş Atık Lastik Numuneleri

Yapılan bu çalışmada, hammadde olarak kullanım ömrünü tamamlamış ve bir atık niteliği kazanmış taşıt lastiği kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Granül atık lastiklerin elenme öncesi ve eleme sonrası görüntüleri

3.2. Analitik Yöntemler

3.2.1. Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektrometresi

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi incelenmekte olan bir numune örneğinin içerisinde bulunan fonksiyonel grupların yaptıkları titreşimlerden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel özelliklerin öğrenilmesini sağlayan bir tekniktir.

Uygulanan bu teknik işlem $4000-400\text{cm}^{-1}$ 'lik bir kızılötesi ışınımı kullanılarak yapılmakta ve organik bileşiklerin analizi için kullanılmaktadır. Soğurulan bütün frekanslar kaydedilir ve moleküllerin fonksiyonel grupları tespit edilmektedir. Bundan dolayı bu yöntemle farklı yapıların ayırt edilmesi sağlanmaktadır. Gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen karbon siyahının yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla FT-IR analizleri KSÜ/ÜSKİM Merkez Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

3.2.2. X-Işını kırınım yöntemi (XRD)

X-Işını Kırınım metodu (XRD), her kristal fazı kendine özgü bir atomik dizilime sahiptir. Bu dizilime bağlı olarak X- ışınları karakteristik düzen içinde kırması temeline dayanır. Her kristalin sahip olduğu faz için oluşan bu kırınım modelleri bir anlamda o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım yöntemiyle malzemelerin nitel ve nicel özellikleri incelenmektedir.

3.2.3. X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

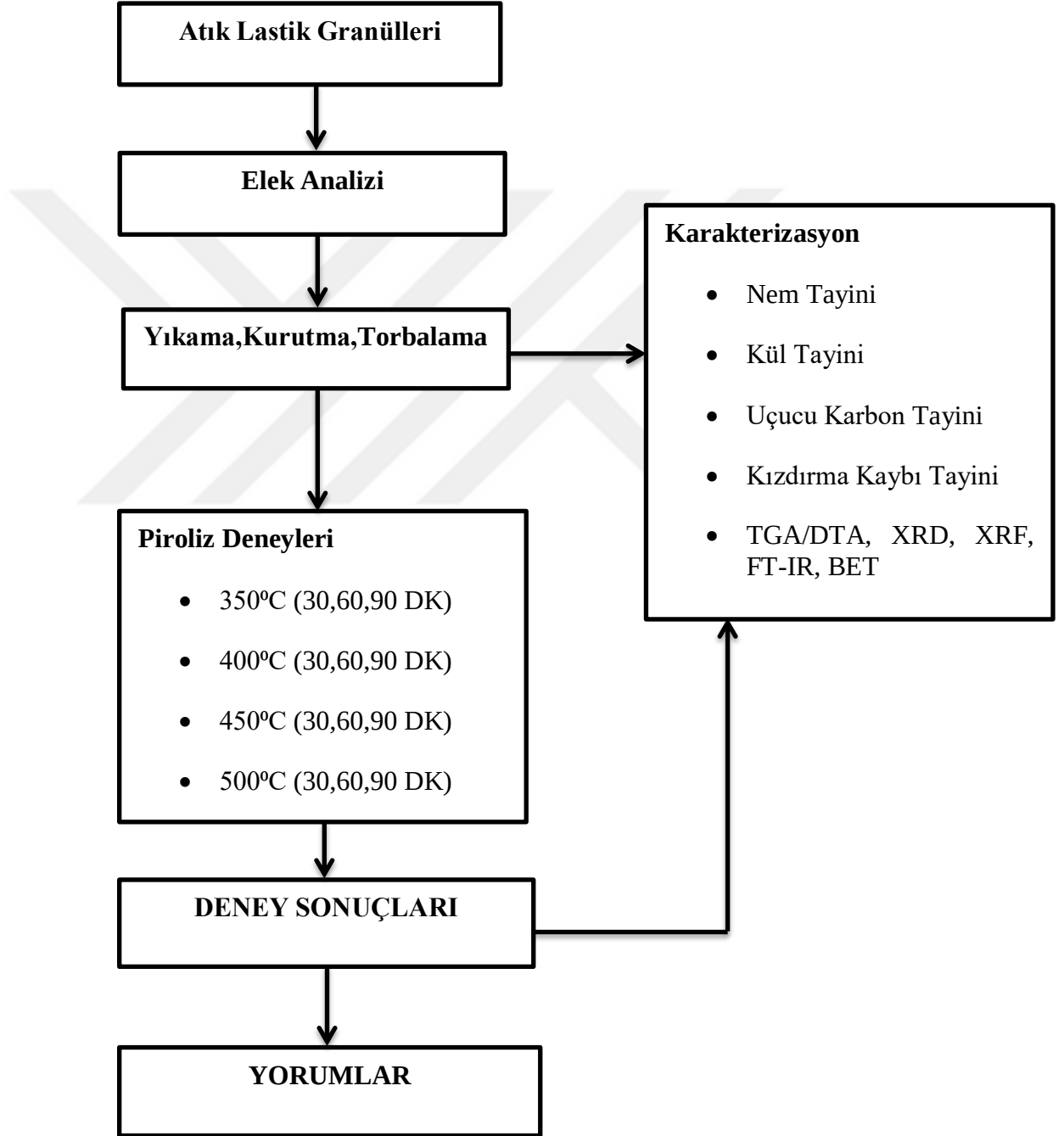
X-ışını floresans spektrometresi, foton ile maddenin etkileşmesi sonucunda oluşan karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nitel ve nicel olarak incelenmesinde kullanılmaktadır. XRF sistemi; analizi yapılan numune örneklerinden elde edilen X-ışınlarının enerjisini hesaplamaktadır. Hesaplamalar sonucunda elementleri tayin eder ve gelen ışınların miktarını sayarak elementlerin miktarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA/DTA)

Termal analiz yöntemleri; katı maddelerin, farklı sıcaklık değerlerindeki değişimlerine göre fiziksel ve kimyasal tepkimeler neticesinde meydana gelen değişimleri ölçen bir grup tekniktir. TGA; analizi yapılan maddenin kütlelerinin sıcaklık parametresine bağlı değişimini dinamik olarak ölçme temeline dayanmaktadır. Analiz sonucunda maddenin kütlelerinde oluşan farklılıklar sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir.

3.2.5. Yüzey alan Ölçümü (Brunauer, Emmett ve Teller -BET)

Bu model gözenekli yapıları sahip katıların spesifik yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Gregg ve Sing, 1982). Bu yüksek lisans tez çalışmasında, BET yöntemi kullanılarak piroliz sonucu elde edilen katıların yüzey alanları ve gözenek boyutları belirlenmiştir. Yüzey alan ölçüm analizleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM/Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Deneysel çalışma akış diyagramı

Bütün deneylerde kullanılan ham atık lastik numunesini olabilecek yabancı maddelerden ayırtmak ve kullanılan numunenin tane boyutunu belirlemek amacıyla elek analizi yapılmıştır. Şekil 3.3’de deneysel çalışmalarda kullanılan atık lastik granülleri ve elek analiz işlemleri gösterilmiştir.

Kara Zümrüt Kauçuk (Adana) firmasından temin edilen granül haldeki atık lastik parçaları, tane boyut analizi için elekten geçirilmiştir. Elek analizi işlemi Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi/ ÜSKİM Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. 100 gr numuneye mekanik elekte 10 dk boyunca eleme işlemi uygulanarak ASTM D 5644 metotuna göre elek analizi yapılmıştır. Elek analizi sonucunda granül atık lastiklerin tane boyutu belirlenmiştir. Tane boyut analiz sonuçları Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

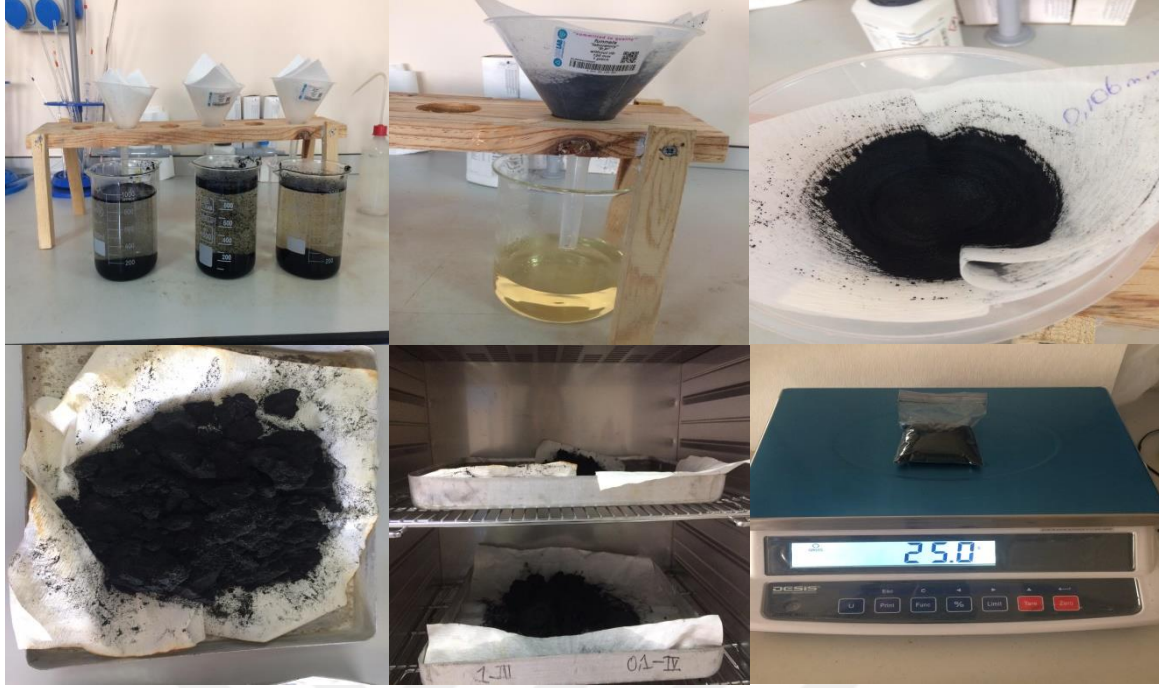


Şekil 3.3. Elek analizi işlemi

Çizelge 3.1. Elek analiz sonuçları

Boyut Aralığı (mm)	Miktar (gram)	% Dağılım	Kümülatif Dağılım (%)
-1+0,850	0,6	0,06	0,06
-0,850+0,710	288,5	28,85	28,91
-0,710+0,600	126,1	12,61	41,52
-0,600+0,500	286	28,6	70,12
-0,500+0,425	39,1	3,91	74,03
-0,425+0,300	105,2	10,52	84,55
-0,300+0,212	80,3	8,03	92,58
-0,212+0,106	42,7	4,27	96,85
-0,106+0,09	9,5	0,95	97,8
-0,09+0,063	12,7	1,27	99,07
0,063 elek altı	9,3	0,93	100
TOPLAM:	1000 gr	%100	%100

Elek analizi sonucunda tane boyutları belirlenen atık lastik numuneleri içerisinde olabilecek yabancı maddelerden ve kirlere arındırılmak için saf su ile yıkanmıştır. Saf sudan geçirilen ham atık lastik numuneleri filtre kağıdından geçirilerek süzölmüştür. Yıkanan ve filtre kağıdından geçirilen numune örnekleri etüvde $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulan numuneler, tartılarak numune torbaları ile torbalanmıştır. Yapılan bütün deneylerde 25'er gr'lık numune örnekleri kullanılmıştır. Deneylerde yapılan işlemler, işlem sırasına göre aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Numuneleri yıkama-kurutma-torbalama işlemleri

Öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılacak olan yıkanmış, kurutulmuş ve torbalanmış kullanım ömrü tükenmiş ham maddelere nem, kül, kızdırma kaybı ve uçucu karbon tayini yapılmıştır.

3.2.6. Nem (rutubet) tayini

İlk olarak atık niteliği kazanmış granül ham maddesine nem tayini yapılmıştır. Ham atık lastik numune örnekleri $103 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta tutulan etüvde saat camı sabit tartıma getirilene kadar bekletilmektedir (SM2540 B). Sabit tartıma getirilen saat camı üzerine yeterli miktarda numune örneği konulmaktadır. Analiz numunesi $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmaktadır. Sonuçlar tartılmakta ve aşağıda 3.1 denkleminde verilen eşitlikten hesaplamalar yapılmaktadır.

$$\% \text{ Nem} = [(M_1 - M_2) / M_1] * 100 \quad (3.1)$$

Burada;

M_1 = Başlangıç deney numunesi, gr

M_2 = Kurutulmuş deney numunesi, gr

3.2.7. Kül tayini/ASTM D3 174-04:

Atık lastik numune örneklerinin kül tayini için platin kroze 950°C’de kül fırınında sabit tartıma getirilmektedir (G_1). Sabit tartıma gelen platin kroze soğutularak, 0,3-0,9 gr arasında numune tartılmaktadır (M). 950°C’de 1-2 saat yakılmaktadır. Tekrar sabit tartıma getirilmektedir (G_2). Krozede kalan kül miktarları aşağıda verilen 3.2 denkleminde yerine konularak numunenin kül miktarı hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Kül} = [(G_2 - G_1) / \text{Tartım}(M)] * 100 \quad (3.2)$$

Burada;

G_1 = Başlangıç deney numunesi, gr

G_2 = Kurutulmuş deney numunesi, gr

M = Tartım miktarı

3.2.8. Uçucu karbon/ASTM D3175-07

Kapaklı kroze 950°C’de sabit tartıma getirilmektedir (G_1). İçerisine 0,3-0,9 gr numune tartılıp konulmakta ve krozenin kapağı iyice kapatılmaktadır (M). Kül fırınında 950 °C’de numune 7 dk tutulmaktadır. Tekrardan sabit tartıma getirilmektedir (G_2). Ham atık lastik numunesinin ucucu karbon miktarı aşağıdaki 3.3 ve 3.4 denklemlerinden hesaplanarak bulunmaktadır.

$$\% \text{ Ucucu Karbon} = [(M - (G_2 - G_1)) / \text{Tartım}(M)] * 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Sabit Karbon Miktarı} = [100 - (\text{Uçucu Karbon} + \text{Kül})] \quad (3.4)$$

3.2.9. LOI (Kızdırma Kaybı)

Platin kroze 1000°C’de sabit tartıma getirilir ve tartılır. İçerisine yaklaşık 1 gr miktarda numune tartılarak konulmaktadır (M_1). 1000°C’de 30 dk bekletilmektedir. Tekrar sabit tartıma getirilerek tartılmaktadır (M_2). Aradaki fark kullanılarak aşağıda verilen 3.5 denkleminde kızdırma kaybı hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ LOI} = [\text{Aradaki Fark} (M_1 - M_2) / \text{Tartım}(M_1)] * 100 \quad (3.5)$$

3.2.10. Piroliz işlemleri

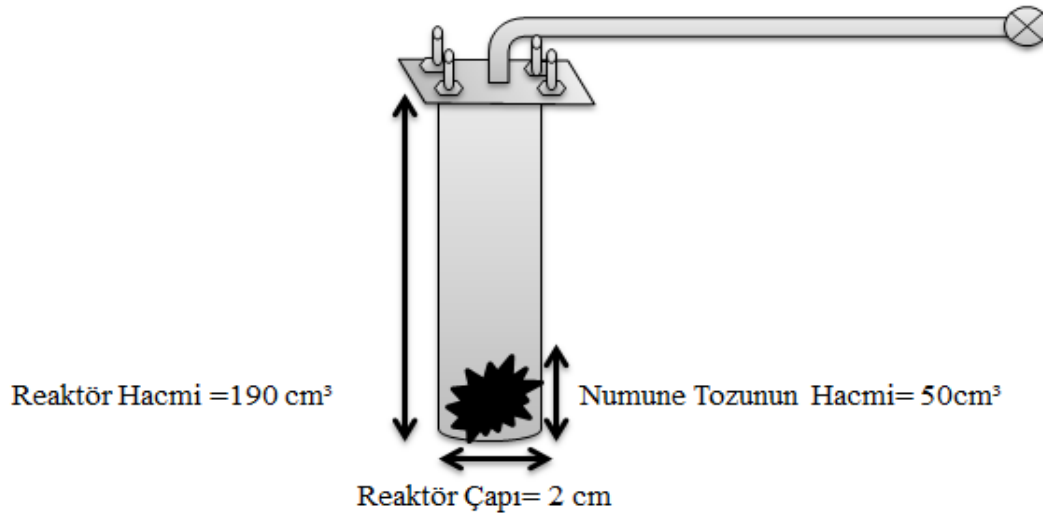
Kullanım ömrü tükenmiş ham atık lastik granülleri 0,425 mm elek açıklığından büyük olacak biçimde elekten geçirilmiştir. Saf su ile yıkanıp, kurutulduktan sonra piroliz işlemi için hazır hale getirilmiştir. Kullanılan reaktör düşey biçimli, silindirik yapıda ve paslanmaz çelik malzemedir. Reaktör düzeneği atık lastik numune örneklerini homojen bir şekilde dağıtabilecek ve yeterli ısıtma hızını sağlayabilecek kontrollü ısıtma hızına sahiptir. Piroliz işlemi için ortam inertliği şu şekilde sağlanmıştır;

Kullanılan reaktör hacmi= 190 cm³

Numune tozunun hacmi= 50 cm³

190-50= 140 cm³=0,14 litre

22,4 litre havada, 1 atm basınçta, 298 K sıcaklıkta 1 mol hava bulunmaktadır. 1 mol havanın içeriğinde %78 oranında N₂ ve %21 oranında O₂ bulunduğundan 0,78 mol N₂ ve 0,21 mol O₂ mevcut olacaktır. Buna göre 0,21 mol O₂, 6,72 gr O₂'ye denk gelmektedir.



Şekil 3. 5. Kullanılan sabit yataklı piroliz Reaktörü

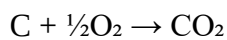
22,4 Litre havada 6,72 g O₂ varsa

0,14 Litre havada X

X=0,042 gr O₂ vardır. 0,042 gr O₂'nin yaktığı karbon miktarı hesaplandığında;

C'nun molekül ağırlığı; m_a= 12 gr

O'nin molekül ağırlığı; m_a= 16 gr



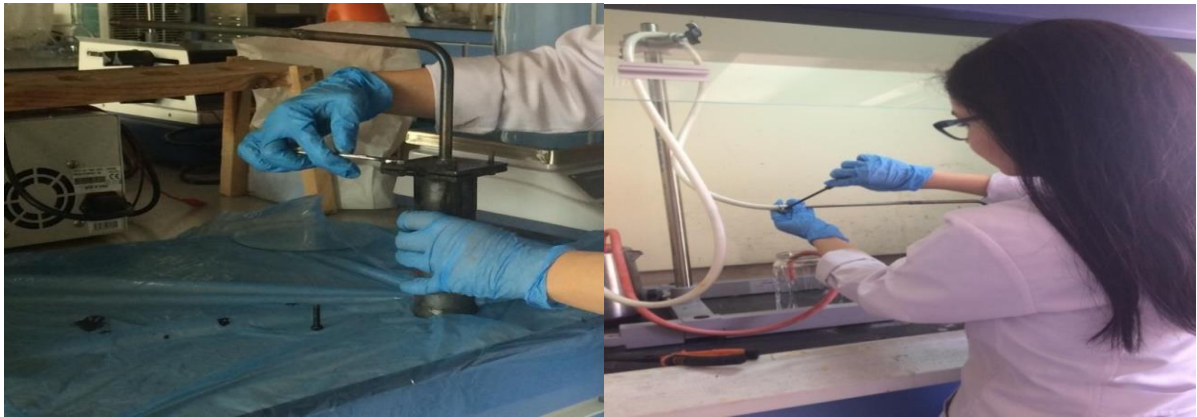
(3.6)

Yukarıdaki denklemden; $[(0,042)*(12)]/16 = 0,032$ gr olarak hesaplanmıştır. Yani, 25 gr'lık ÖTL numunesi reaktöre konulduğunda ve reaktörün ağzı kapatıldığında reaktör içerisinde 140 cm³'lük hava bulunmaktadır. Bu havanın içerisinde bulunan 0,042 gr O₂, 25 gr'lık numunenin 0,032 gr'ını tüketmektedir. Deneyler bu şekilde atmosferik şartlarda gerçekleştirilmiştir.

İnert ortamı sağlamak için azot gazı kullanılmamıştır. Çünkü, 50 litrelik bir azot gazı tüpünün fiyatı yaklaşık 1200 TL'dir. Azot gazı kullanımı, piroliz işlemi maliyetli bir hale getireceği için ortam inertliğini sağlamak için kullanılmamıştır. Böylece piroliz işlemi daha ekonomik hale getirilerek 25 gr numunenin tüketilen 0,032 gr'lık kısmı gözardı edilmiştir. Reaktörün ağız kısımlarında paslanmaz çelik contalar ve yanma dayanımı yüksek silikon kullanılarak gaz kaçağı önlenmiştir. Reaktör düzeneği çeker ocak içerisine kurularak bütün deney çalışmaları orada gerçekleştirilmiştir. Piroliz deney düzeneğine ait resimler Şekil 3.6. ve 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Reaktör düzeneği



Şekil 3.7. Reaktör düzeneğinin kurulma aşamaları

Yapılan çalışmalar boyunca ömrünü tamamlamış atık lastiklere uygulanan piroliz çalışmasının koşulları aşağıdaki Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Atık lastik numunelerine uygulanan piroliz çalışma koşulları

Kullanılan ÖTL Boyut Aralığı (mm)	Numune miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Piroliz süresi (dk)
0,425-1,00	25	350	30
0,425-1,00	25	350	60
0,425-1,00	25	350	90
0,425-1,00	25	400	30
0,425-1,00	25	400	60
0,425-1,00	25	400	90
0,425-1,00	25	450	30
0,425-1,00	25	450	60
0,425-1,00	25	450	90
0,425-1,00	25	500	30
0,425-1,00	25	500	60
0,425-1,00	25	500	90
0,425-1,00	25	550	30
0,425-1,00	25	550	60
0,425-1,00	25	550	90

Kara Zümrüt Kauçuk (Adana) firmasından temin edilen ham granül atık lastik numunesi ön fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçerek hazır hale gelen kullanım ömrü tükenmiş atık lastik numuneleri karakterizasyon ve piroliz yöntemlerinde kullanılmıştır.

Piroliz işlemi için toplamda 15 adet deney yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada 350°C’den başlayarak 550°C’ye kadar farklı piroliz sürelerinde sıcaklık artışları yapılmıştır. Atık lastiklerin geri zamanımında önemli bir yöntem olan piroliz teknolojisi kullanılarak atık lastiklerden aktif karbon üretimini sağlamak için deney parametreleri detaylı olarak incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasının bu kısmında deneylerde ham madde olarak kullanılan ömrünü tamamlamış atık lastik numunesinin pirolizi ile elde edilen bulgular ve ham atık lastiğin elementel ve kimyasal analiz sonuçları anlatılmıştır. Ortaya çıkan sonuçlar çizelge ve şekillerle desteklenerek açıklanmıştır.

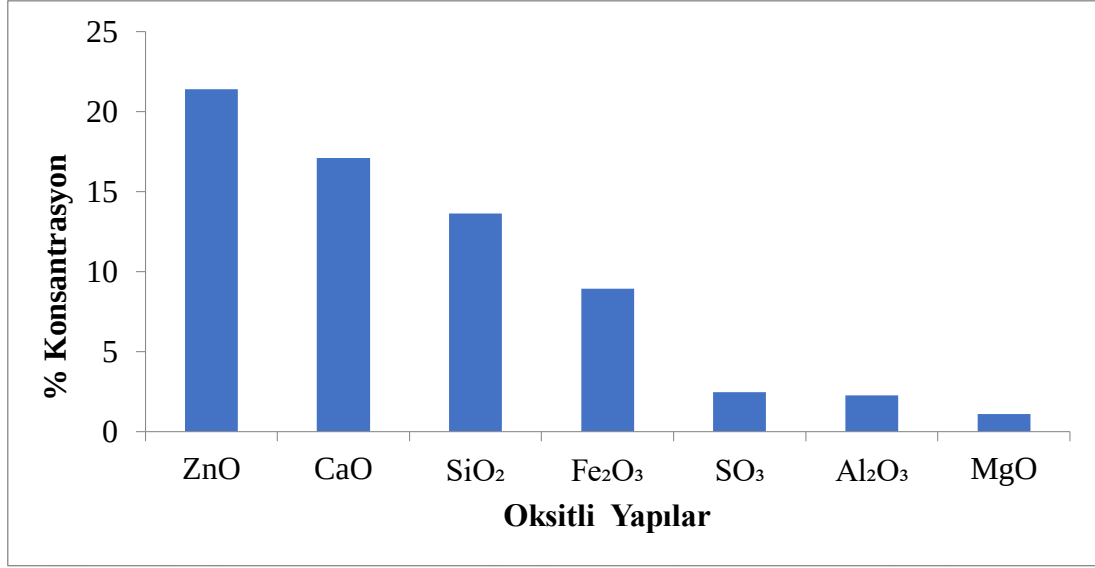
4.1. ÖTL Analiz Bulguları

Kullanım ömrünü tamamlamış atık lastik numunesinin nem, kül, uçucu karbon ve kızdırma kaybı yönünde kimyasal incelemeleri yapılmıştır. Materyal ve metot kısmında belirtilen yöntemler yardımıyla belirlenen ÖTL numunesinin içerisindeki nem, uçucu karbon, sabit karbon, kızdırma kaybı ve kül değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmektedir. Atık lastik numunesinin kül sonuçları literatürdeki çalışmalar ile örtüşmektedir. Literatürdeki kül sonuçları; Mui ve diğ., (2010) % 12,96, Galvagno ve ark., (2002) % 11,78, San Miguel (1999) % 10,6 ve Gonzalez ve diğ., (2001) tarafından % 14,3 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Atık lastik numunesinde elde edilen parametrelere ait değerler

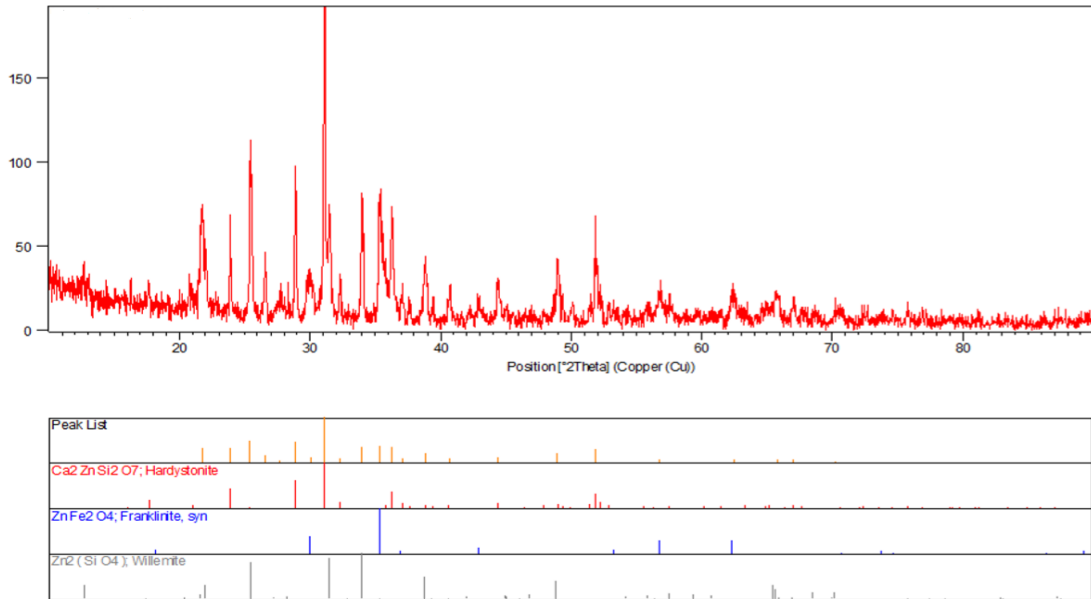
PARAMETRELER	% Ağırlıkça
Nem	0,1
Uçucu Karbon	76,66
Sabit Karbon	10,01
K.K (Kızdırma Kaybı)-LOI	3,11
Kül	13,33

Şekil 4.1’de 950 °C sıcaklıkta kül haline getirilen atık lastik numunesine uygulanan XRF analiz sonuçları gösterilmektedir. XRF analizi sonucunda; % 21,39 ZnO, % 17,11 CaO, % 13,65 SiO₂, % 8,92 Fe₂O₃, % 2,47 SO₃, % 2,25 Al₂O₃, % 1,08 MgO ve eser miktarda P₂O₅, CuO, TiO₂, K₂O, MnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃, BaO, SrO, NiO, As₂O₃, ZrO₂ oksitli yapılar tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Arta kalan küle ait XRF analizi sonucunda belirlenen oksitli yapıların %'si

Yukarıda tespit edilen mineral oksitlerin varlığı X ışınları kırınım yöntemi ile doğrulanmıştır. Şekil 4.2'den görüleceği üzere kalsiyum çinko silikat ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$), çinko ferrit (ZnFe_2O_4) ve çinko silikat (Zn_2SiO_4) bileşiklerine ait XRD verileri tespit edilmiştir. Aslında ÖTL içerisinde en çok bulunması beklenen mineral oksitin ZnO olduğu literatür bilgileri ile sabittir. Çünkü ZnO otomobil lastikleri üretiminde ve/veya kauçuk üretiminde kauçuğun vulkanizasyonunun gerçekleşmesinde kullanılmaktadır.

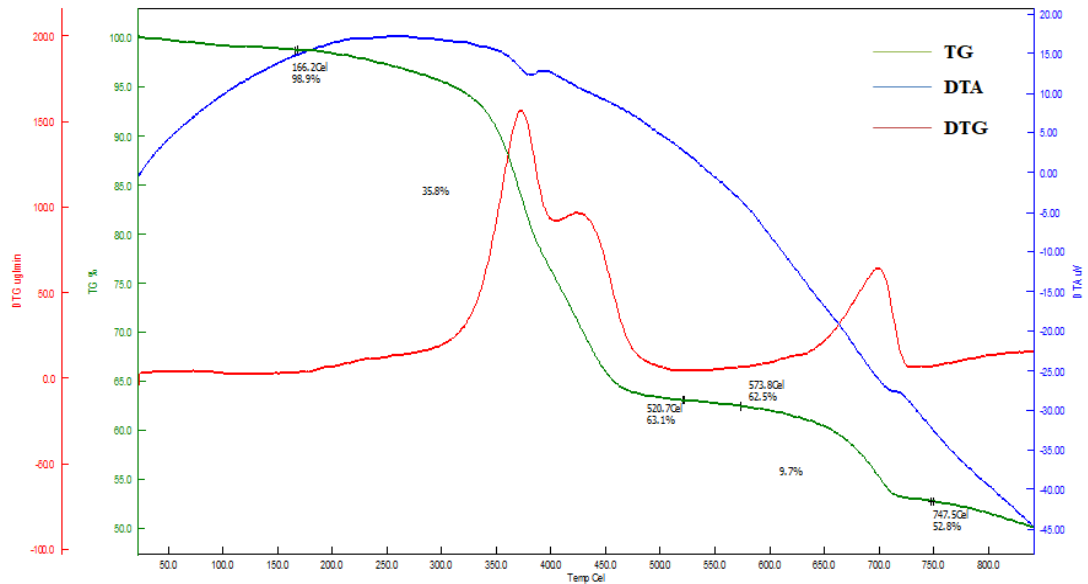


Şekil 4.2. Arta kalan küle ait XRD analiz sonucu

Clipson ve ark. (1989), yaptığı çalışma sonucunda elde edilen atık lastik külünde oksitli yapıları oluşturan Zn, Si, Ti, Al, Fe, Na, Ca, Pb ve Mg elementlerin varlığı tespit edilmiştir (Clipson ve ark., 1989). Bu literatür bilgisine ek olarak bu tez çalışmasında yapmış olduğumuz XRF ve XRD analiz sonuçlarından elde edilen bilgiler doğrultusunda verilerimiz literatür ile birebir örtüşmektedir. İlginç bir şekilde ZnO yanında CaO ve SiO₂'de bulunmaktadır. Bu mineral oksitlerin kauçuğun üretimi sırasında değil de ÖTL'lerin granülleştirme işlemi sırasında ortam şartlarından kaynaklanan ve doğada en sık bulunan kil ve türevlerinin ana hammaddesi olan kireç ve silikatlardan kaynaklanmaktadır.

4.2. Piroliz Deney Bulguları

Yapılan bu tez çalışmasında ömrünü tamamlamış atık lastik numunesine sabit yataklı, silindirik bir reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Kullanım ömrünü tamamlamış atık lastik numuneleri için 5 farklı sıcaklıkta her biri için 3 ayrı piroliz süresi denenmiştir. Atık lastik numunesine 350, 400, 450, 500, 550°C sıcaklıkta piroliz deneyleri uygulanmıştır. 25'er gr'lık numune örneği, reaktöre konulduktan sonra reaktör sıcaklığı her 50°C'lik sıcaklık artışında 15 dk bekletilerek yapılmıştır. Reaktör istenilen sıcaklığa ulaştığında her sıcaklık parametresi için ayrı ayrı 30, 60, 90 dk'lık piroliz süreleri uygulanmıştır. Deneyler sonucunda oluşan ürünlerin miktarlarının değişimleri karşılatırılmıştır. Şekil 4.3'de atık lastik numunesinin TG/DGA/DTG analiz sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 4.3. TG/DTA grafiği

Termal analiz yöntemi, belirli atmosferde ve kontrollü sıcaklık koşulları altında, sıcaklık veya zamanın fonksiyonunu ifade etmektedir (Haines, 1995). Ömrünü tamamlamış atık lastik numunelerinin termal ayrışma davranışlarını inceleyebilmek amacıyla TG/DTA analizleri yapılmıştır. TGA eğrisinde yaklaşık olarak 150°C-300°C arasında görülen eğri atık lastiğin içerisinde bulunan kimyasal katkı maddelerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Brazier ve Nickel, 1975). DTG eğrisinde 400°C-480°C arasındaki noktalar, atık lastik numunesinin içindeki kauçuğun bozunması ile bağlantılı ağırlık kaybını göstermektedir.

DTG eğrisi incelendiğinde, termal ayrışmanın yaklaşık olarak 290°C’de başladığı ve neredeyse 500°C’de bittiği görülmektedir. Atık lastik numunesinin termal ayrışması 290 ve 500°C sıcaklık değer aralıklarında gerçekleşmektedir. 500°C’den sonra piroliz işlemi esasen tamamlanmaktadır (San Miguel, 1999). TGA eğrilerinde endotermik bozunma bantları mevcuttur.

Atık lastik numunesinin TGA eğrilerinde ilk ağırlık kaybı 100°C’ye kadar gerçekleşmiştir. Burada, numune içerisinde bulunan nemin kaybolduğu ve su moleküllerinin ortamdan uzaklaştığı anlaşılmaktadır. 450°C’de gözlemlenen belirgin pikler kauçuk içerisinde bulunan bileşenlerden kaynaklanmaktadır. TGA eğrisine göre piroliz deneyleri için uygulama sıcaklıkları 350°C ve 550°C aralıklarında belirlenmiştir.

Çizelge 4.2’de uygulanan piroliz deney koşulları ve piroliz işlemi sonucunda kalan madde miktarının hesaplanan değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Piroliz deney koşulları ve reaksiyon sonrası bazı parametrelerdeki değişimler

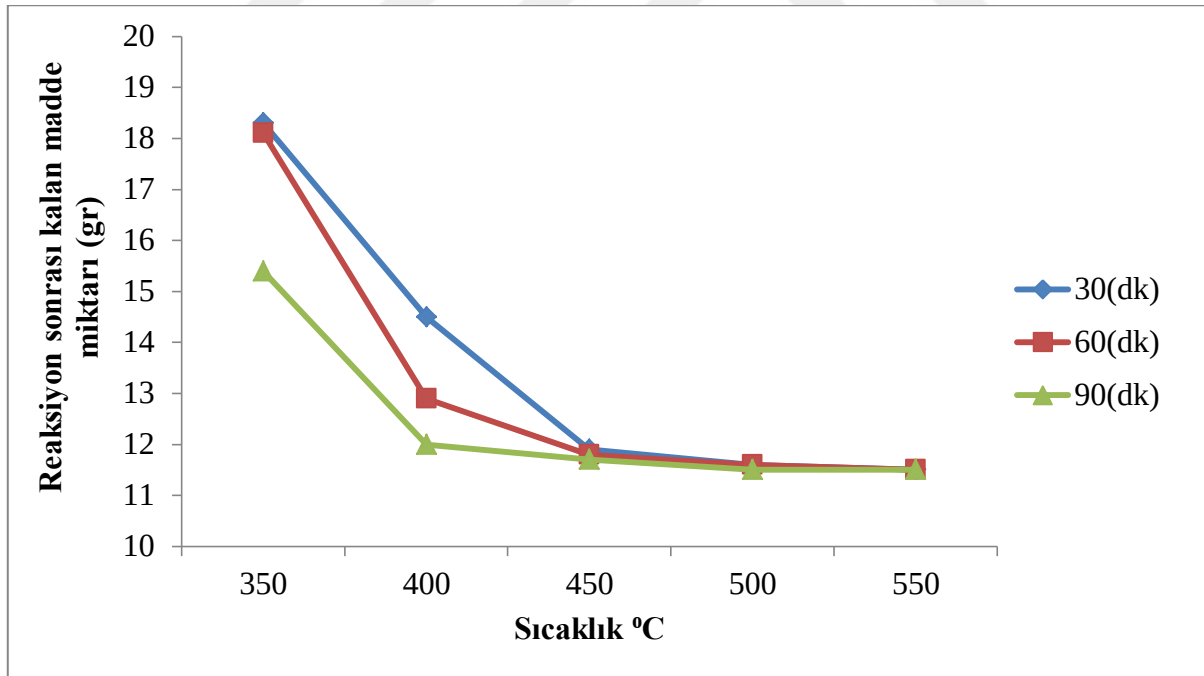
Deney No	Numune Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Piroliz süresi (dk)	Kalan Madde Miktarı (gr)	Kalan Madde Miktarı (%)	Kayıp (%)
1.1.	25	350	30	18,3	73,2	26,8
1.2.	25	350	60	18,1	72,4	27,6
1.3.	25	350	90	15,4	61,6	38,4
1.4.	25	400	30	14,5	58	42
1.5.	25	400	60	12,9	51,6	48,4
1.6.	25	400	90	12	48	52
1.7.	25	450	30	11,9	47,6	52,4
1.8.	25	450	60	11,8	47,2	52,8
1.9.	25	450	90	11,7	46,8	53,2
1.10.	25	500	30	11,6	46,4	53,6
1.11.	25	500	60	11,6	46,4	53,6
1.12.	25	500	90	11,5	46	54
1.13.	25	550	30	11,5	46	54
1.14.	25	550	60	11,5	46	54
1.15.	25	550	90	11,5	46	54

Çizelge 4.2’de de görüldüğü üzere her 15 dk’da bir 50°C’lik ısıtma hızı ile istenilen sıcaklığa ulaşıldığında kullanım ömrü tükenmiş atık lastik numunesinin düşük sıcaklıklarda uygulanan piroliz işleminde oluşan karbon siyahı miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir. İstenilen sıcaklığa ulaşınca kadar uygulanan 15 dk’lık piroliz süreleri malzemenin dağılımını etkilemektedir.

4.3. Piroliz Deneyinde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Piroliz çalışmalarında piroliz verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Literatürde yapılan bütün çalışmalarda bu parametre vurgulanmıştır. Çünkü sıcaklık artış veya azalışına bağlı olarak oluşan ürün miktarı belirlenmektedir. Şekil 4.3’de denenen 5 farklı sıcaklık ve her sıcaklık değeri için 3 ayrı bekletme zamanında oluşan karbon siyahı miktarları karşılaştırılmıştır. Ömrünü tamamlamış atık lastik numunesine yapılan TGA analizinde belirlenen sıcaklık değeri 450°C’dir. Yapılan deneylerdeki sıcaklık değeri, TGA sıcaklık değerinin -100°C ve +100°C sıcaklıkta 50°C’de taranmasıyla belirlenmiştir.

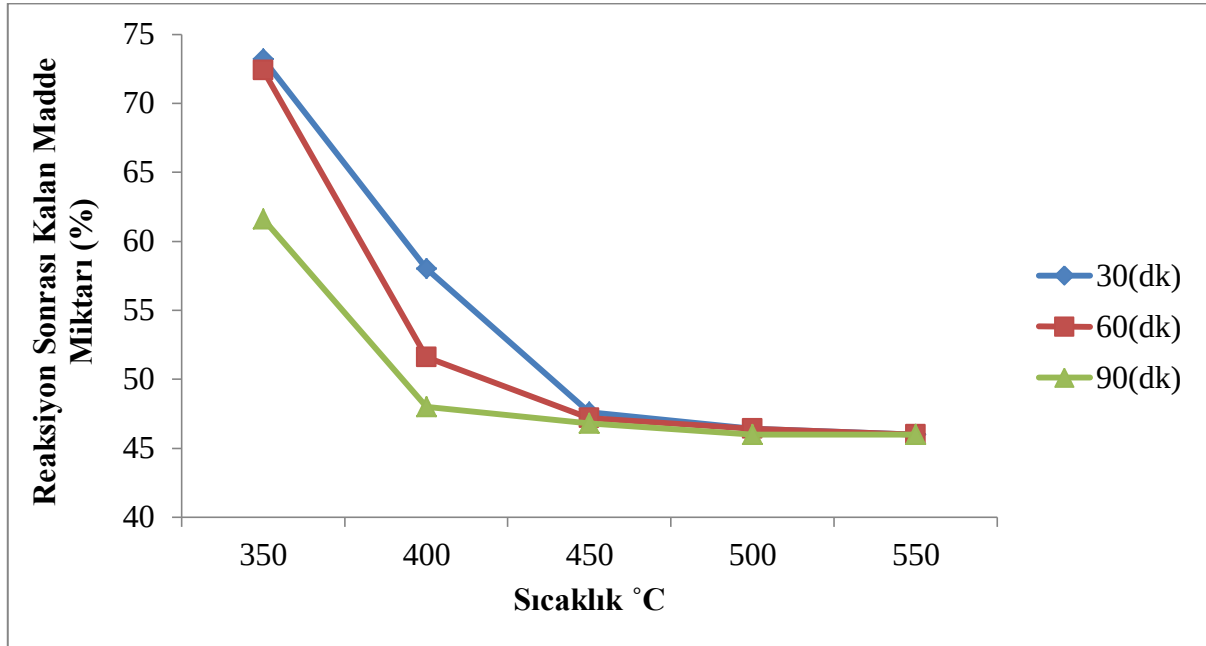
Piroliz deneyleri sonucunda en yüksek katı madde miktarı 350°C sıcaklık değerinde elde edilmiştir. 350°C sıcaklıkta ve 90 dk piroliz süresinde 15,4 gr katı kalıntı kalırken, 400°C sıcaklıkta ve 30 dk piroliz süresinde 14,5 gr katı kalıntı kaldığı görülmektedir. Daha kısa piroliz süresi kullanılarak ve sıcaklık artışı yapılarak en iyi katı verimine yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Piroliz deneylerinin uzun piroliz süreleri gözönüne alındığında bu şekilde zamandan tasarruf sağlanılabilmektedir.



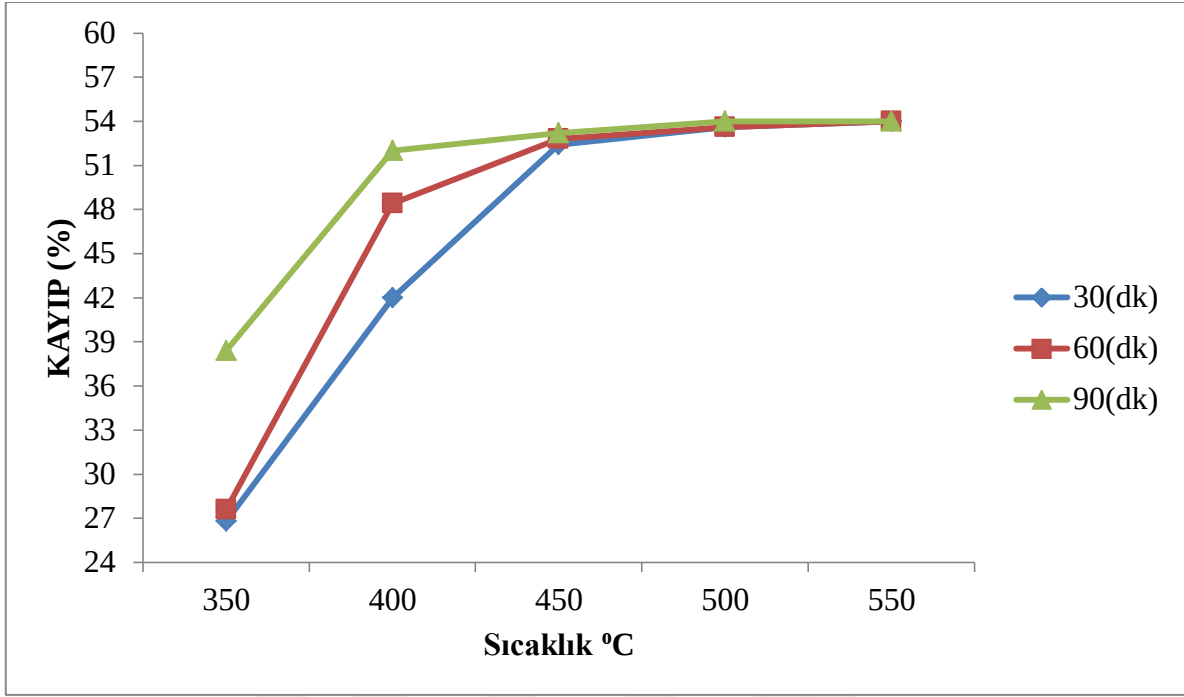
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda atık araç lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının değişimi

500°C sıcaklıkta 11,6 gr ve 550°C sıcaklık değerinde ise 11,5 gr katı madde kalmıştır. 500°C ve 550°C sıcaklık değerlerinde reaksiyon sonrası kalan madde miktarları minimumdur. Her iki sıcaklık değerinde sonuçlar birbirine yaklaşmış ve hatta değerler birbirine çok yakındır. Kullanım ömrü tükenmiş atık lastiklere farklı ısıtma hızında, farklı sıcaklık ve bekletme zamanlarında piroliz işlemi uygulandığında oluşan karbon siyahı miktarının belirli bir zamandan sonra sabitlendiği anlaşılmaktadır. Çizelge 4.2’de görülen piroliz işlemi sonucunda elde edilen karbon siyahı miktarının yüzdesel olarak değişim miktarları incelendiğinde; en iyi yüzdesel katı verimi 350°C sıcaklık değerinde gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklık değerinde kullanılan atık lastik numunesinin % 73,2’si karbon siyahı olarak kalırken, yüksek sıcaklıkta % 46’sı karbon siyahı olarak kalmaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan atık lastik maddesinin pirolizi sonucunda, sıcaklık değerinin 350°C ’den 550°C ’ye yükselmesiyle birlikte elde edilen karbon siyahı miktarında yaklaşık % 27’lik bir azalma söz konusudur. Atık lastik numunesi ayrışma sıcaklığını geçtikten sonra Şekil 4.3’de de görüldüğü üzere 450, 500 ve 550°C sıcaklık değerlerinde karbon siyahı miktarındaki değişimler oldukça azdır. Gonzalez ve diğ., (2001), yaptıkları çalışmalar sonucunda; sıcaklık değerinin 350°C ’den 550°C ’ye ulaştığında oluşan karbon siyahı miktarının azaldığını gözlemlemişlerdir (Gonzalez ve diğ., 2001). Bu da bu tez çalışmasında yapılan deneyleri destekler niteliktedir.

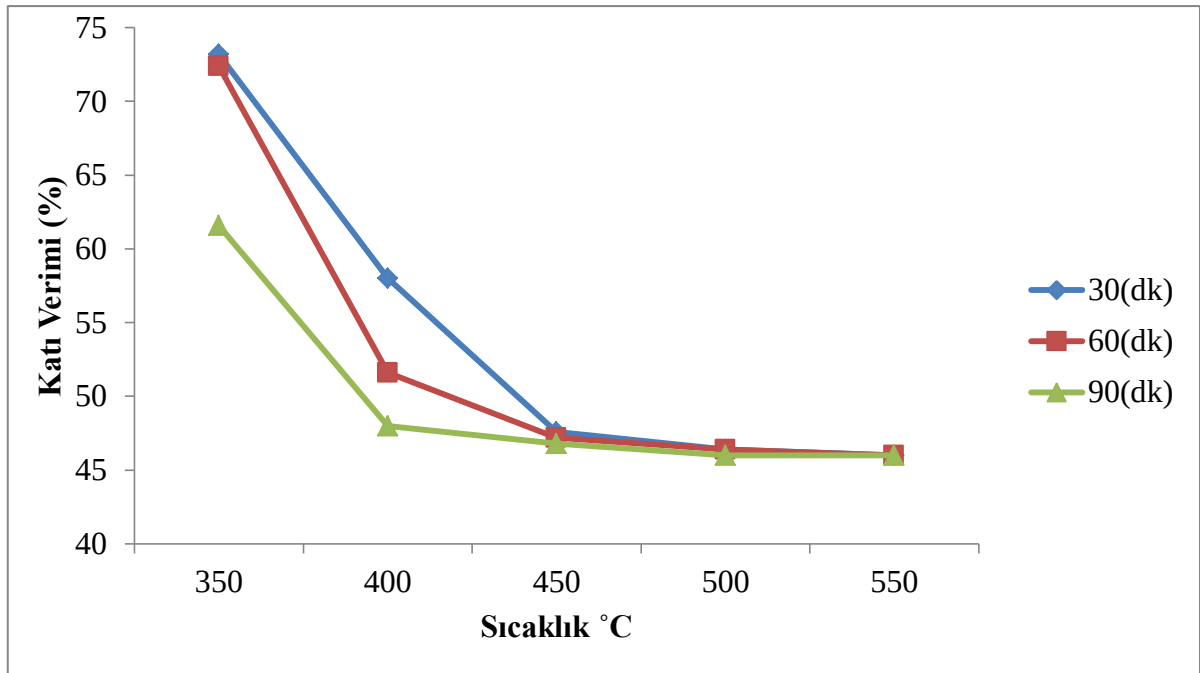


Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda atık araç lastiğinden elde edilen karbon siyahı miktarının yüzdesel değişim



Şekil 4.6. Reaksiyon sonrası kalan madde miktarının kütle kayb yüzdesi

Şekil 4.5’de piroliz deneyi uygulanan atık lastik numune örneklerinin başlangıçtaki kütle miktarlarının yüzdesel olarak kaybettikleri oranlar verilmiştir. Sıcaklık değeri arttıkça atık lastik numunelerinin kaybettikleri kütle miktarı da artmıştır.



Şekil 4.7. Piroliz deneyi sonucunda elde edilen katı verimi

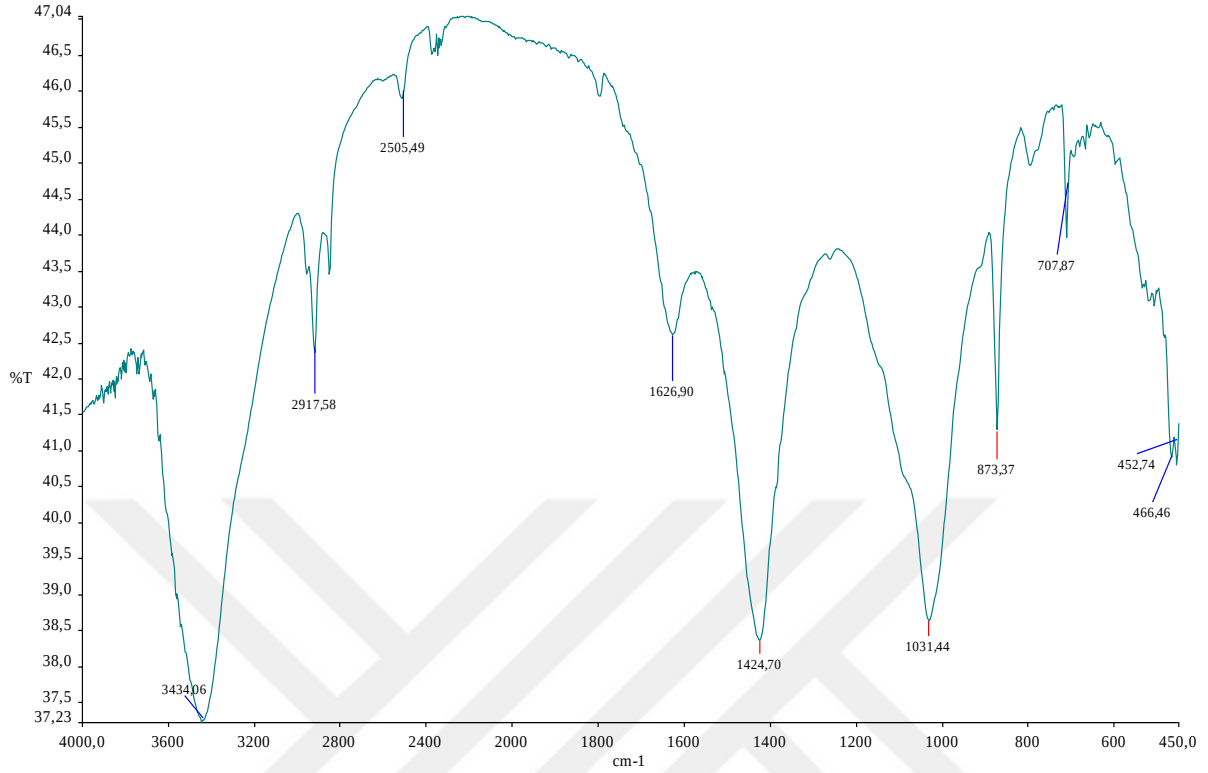
Şekil 4.6’da piroliz işlemine tabii tutulan atık lastik numunesinin sıcaklık arttıkça kaybettiği kütlenin yüzdesel oranları gösterilmiştir. 350°C ve 450°C sıcaklık aralıklarında kütle kaybı daha azken, sıcaklık 500°C ve 550°C ’ye ulaştığında kütle kaybı maksimuma ulaşmıştır. 350°C sıcaklıkta, 30 dk piroliz süresinde numunenin kütle kaybı % 26,8 iken, 550°C sıcaklıkta, 90 dk piroliz süresinde bu değer % 54’tür. Atık lastik numunesi 550°C sıcaklığa ulaştığında, başlangıçtaki kütlelerinin yarısından fazlasını kaybetmiştir. Sıcaklık miktarı arttıkça organik maddenin sistemden uzaklaşma hızının da arttığı görülmektedir.

Şekil 4.7’de deneysel çalışmalar boyunca uygulanan farklı sıcaklık değerlerindeki verimler gösterilmektedir. En iyi katı verim değeri düşük sıcaklıkta, yani 350°C sıcaklık değerinde gözlemlenmiştir. Kullanım ömrü bitmiş atık lastik 350°C sıcaklıkta ağırlığının % 38,4’ünü kaybetmiştir. Yani, TGA analizindeki sıcaklığında kaybettiği miktara neredeyse yaklaşmıştır. Buradan şöyle bir çıkarım yapılabilmektedir; piroliz işlemi ekonomik hale getirmek için ya piroliz süresini arttırmalı ya da sıcaklık değerini arttırmak gerekir.

Yapılan deneyler sonucunda atık lastik numunesine piroliz işleminde 500°C sıcaklık değerinden sonra oluşan piroliz ürünlerinin miktarında pek fazla değişiklik olmamıştır. Tıpkı bu tez çalışmasında olduğu gibi Rodriguez ve ark. (2001), azot gazı ile inert ortamın sağlandığı piroliz yönteminde de 500°C sıcaklık değerinden sonra elde edilen piroliz ürünlerinin miktarına sıcaklığın pek bir etki etmediği görülmüştür (Rodriguez ve ark., 2001).

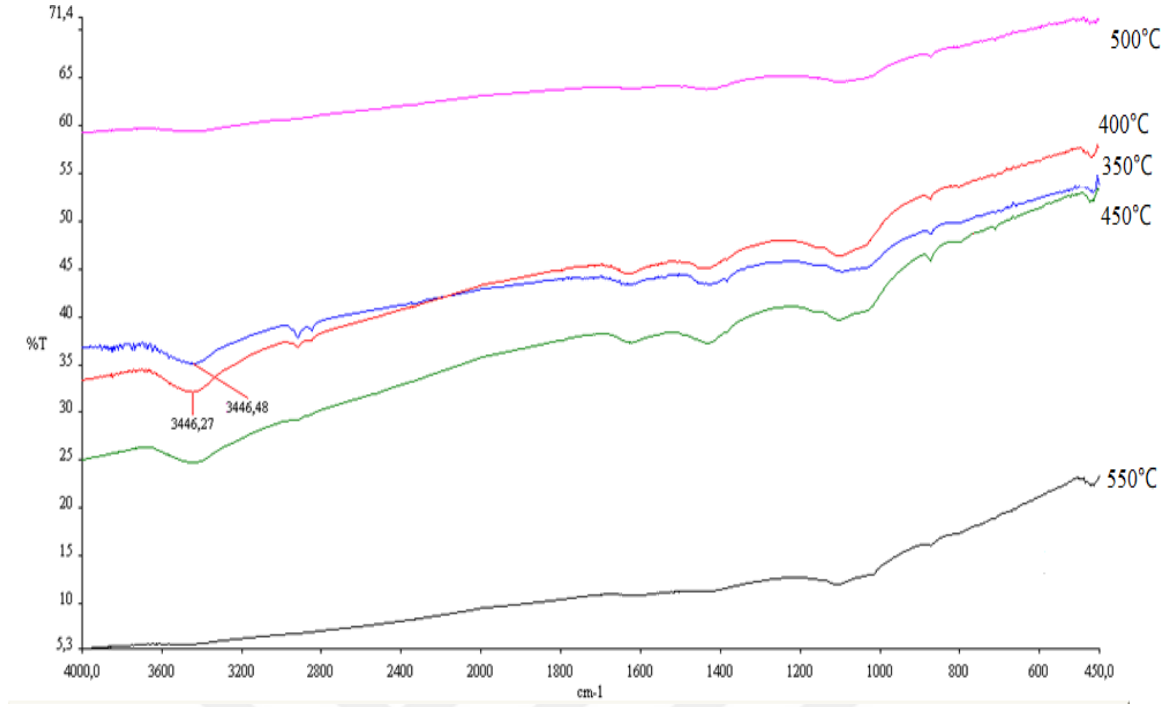
Yapılan literatür çalışmalarında da bahsedildiği gibi düşük ısıtma hızlarında ve daha uzun bekletme zamanlarında ürünler buhar fazına geçmeden yeni farklı ürünler oluşmaktadır. Bu yüzden düşük ısıtma hızı ve daha düşük sıcaklıklarda oluşan karbon siyahı miktarının daha fazla olduğu belirlenmiştir.

FT-IR Analiz Sonuçları:



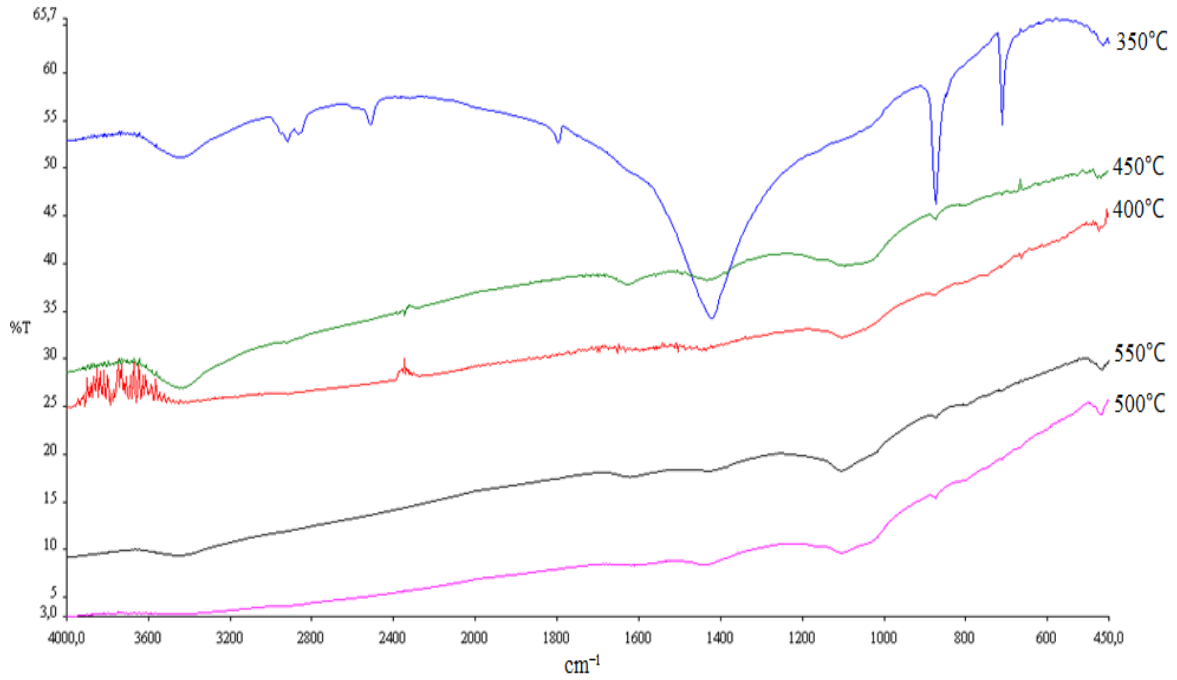
Şekil 4.8. Ham atık lastik numunesinin FT-IR analiz sonuçları

Ham atık lastik numunesinin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde, 3434 cm^{-1} pik değeri hidroksil grubu titreşim bandını göstermektedir. 3434 cm^{-1} deki bu belirgin pik, ham atık lastik numunesinde O-H gruplarının bulunduğunu açıkça göstermektedir. $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bandında alifatik C-H titreşimleri bulunmaktadır. Şekil 4.8’de görülen $2917,58\text{ cm}^{-1}$ pik değeri alifatik C-H bağlarını ve alkanların varlığını göstermektedir. $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ titreşim gerilme bölgesinde görülen pik atık lastik numunesindeki karbonil gruplarını (C=O) belirtmektedir. $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ titreşim değer aralığında görülen piklerde CH_2 gruplarının olduğu görülmektedir (Kumar, 2007).

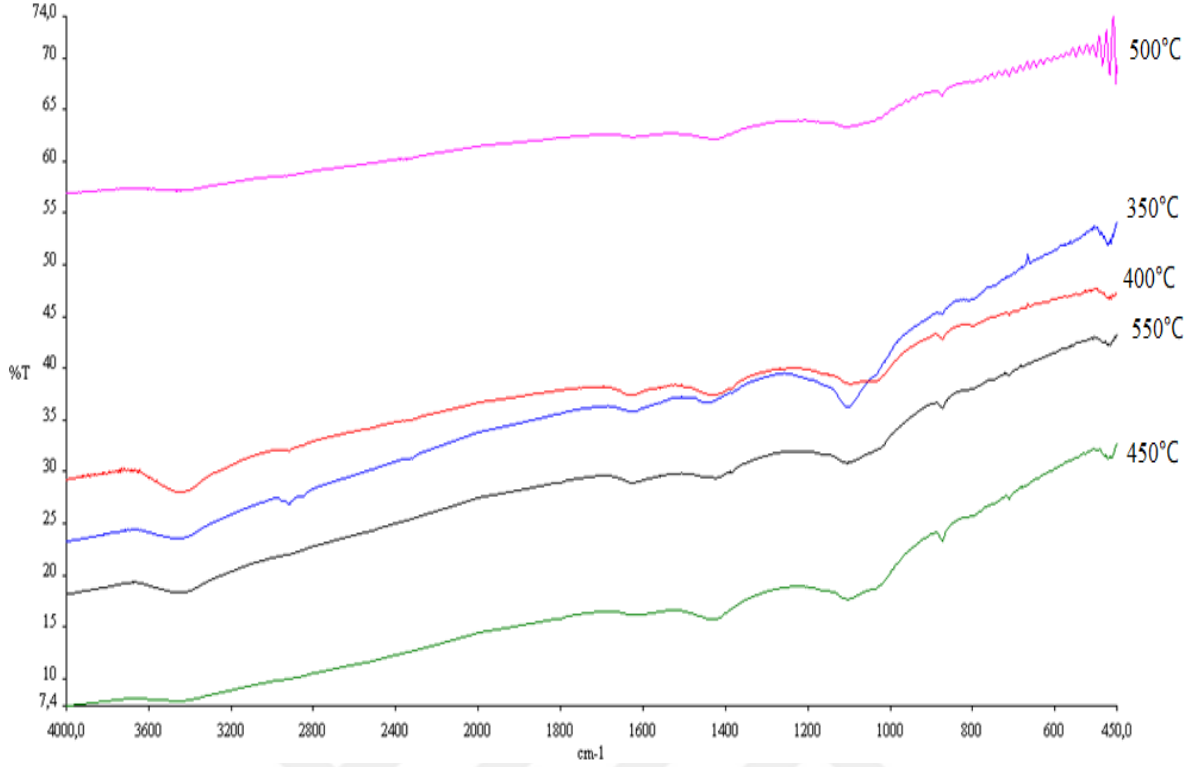


Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda ve 30 dk piroliz süresinde FT-IR analiz sonuçları

Atık lastik numunesine uygulanan piroliz işleminden sonra elde edilen karbon siyahının FT-IR spektrumları incelendiğinde Şekil 4.9'da 3600-3200 cm^{-1} arasındaki bandlar hidroksil (OH^-) yapısındaki gerilme titreşim bantlarıdır. 3446 cm^{-1} civarındaki gerilme titreşim bantları fenollerin varlığını göstermektedir (Saleh ve ark., 2016).



Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda ve 60 dk piroliz süresinde FT-IR analiz sonuçları



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda ve 90 dk piroliz süresinde FT-IR analiz sonuçları

Şekil 4.10’da 350°C sıcaklıkta 60 dk’lık piroliz koşulları sonucunda, 950-875 cm^{-1} arasındaki bandlar alkinlerin olduğunu göstermektedir. 880-630 cm^{-1} aralığındaki bantlar, inorganik yapıdaki ZnO, CaO ve SiO₂ gibi bileşiklerin varlığını gösteren gerilme titreşim bantlarını belirtmektedir.

Şekil 4.11’de, ham atık lastik numunesinde 3600-3200 cm^{-1} arasındaki bandlarda oluşan piklerde belirgin bir şekilde hidroksil (OH⁻) grubu görülürken, 450 ve 500°C sıcaklıklarda 90 dk’lık piroliz süresinde görülmemektedir.

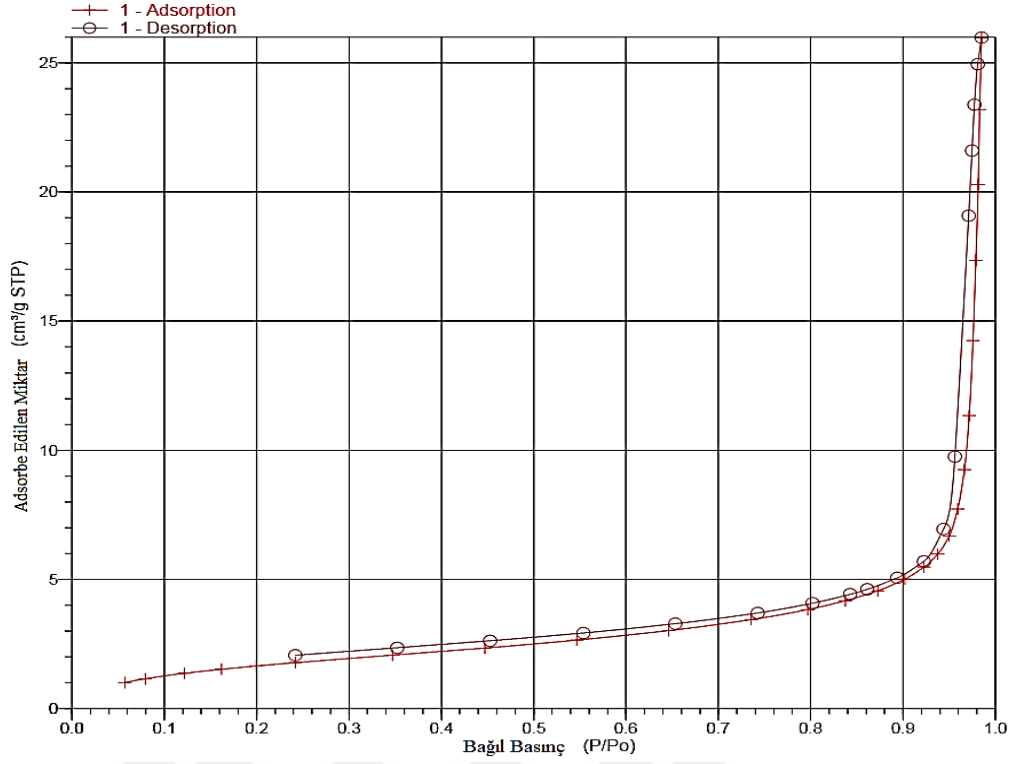
BET Analiz Bulguları

Bu kısımda atık lastik numunesine piroliz işlemi uygulandıktan sonra elde edilen karbon siyahı maddesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplanan değerleri Çizelge 4.3’de gösterilmektedir. Burada; S_{BET} (BET yüzey alanı), S_{mikro} (Mikro gözenek yüzey alanı), V_{toplam} (toplam hacim) ve D_p (ortalama gözenek çapı) olarak verilmiştir.

Çizelge 4.3. Piroliz sonucu elde edilen karbon siyahlarının bet analiz sonuçları

BET Analiz Sonucu	350°C 30 dk piroliz koşullarında	400°C 30 dk piroliz koşullarında	500°C 30 dk piroliz koşullarında
S_{BET} (m²/gr)	6,562	20,689	44,006
S_{mikro} (m²/gr)	5,727	18,097	41,373
V_{toplam} (cm³/gr)	0,026	0,105	0,192
D_p (Å)	163,571	204,428	174,754
D_p (nm)	16,350	20,440	17,470

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonun yapısal özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görebilmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (350°C, 400°C, 500°C) BET analizi yapılmıştır. Çizelge 4.3’de de görüldüğü üzere sıcaklık artışıyla beraber karbon siyahının yüzey alanı artmıştır. 350°C 30 dk piroliz koşullarında karbon siyahının yüzey alanı 6,562 m²/gr iken, 500°C 30 dk’da yüzey alanı 44,006 m²/gr’a yükselmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak hem yüzey alanının genişlediği hemde gözenekliliğin arttığı görülmektedir. En düşük yüzey alanı 350°C 30 dk piroliz koşullarında 6,562 m²/gr, en yüksek yüzey alanı 500°C 30 dk piroliz koşullarında 44,006 m²/gr olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.3’de verilen farklı sıcaklıklarda elde edilen karbon siyahlarının gözenek çapları 1-25 nm boyut aralığında olduğu için mezo gözenek yapının olduğu söylenilebilmektedir (International Union of Pure and Applied Chemistry, 2019).



Şekil 4.12. 350°C sıcaklık ve 30 dk piroliz süresinde elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

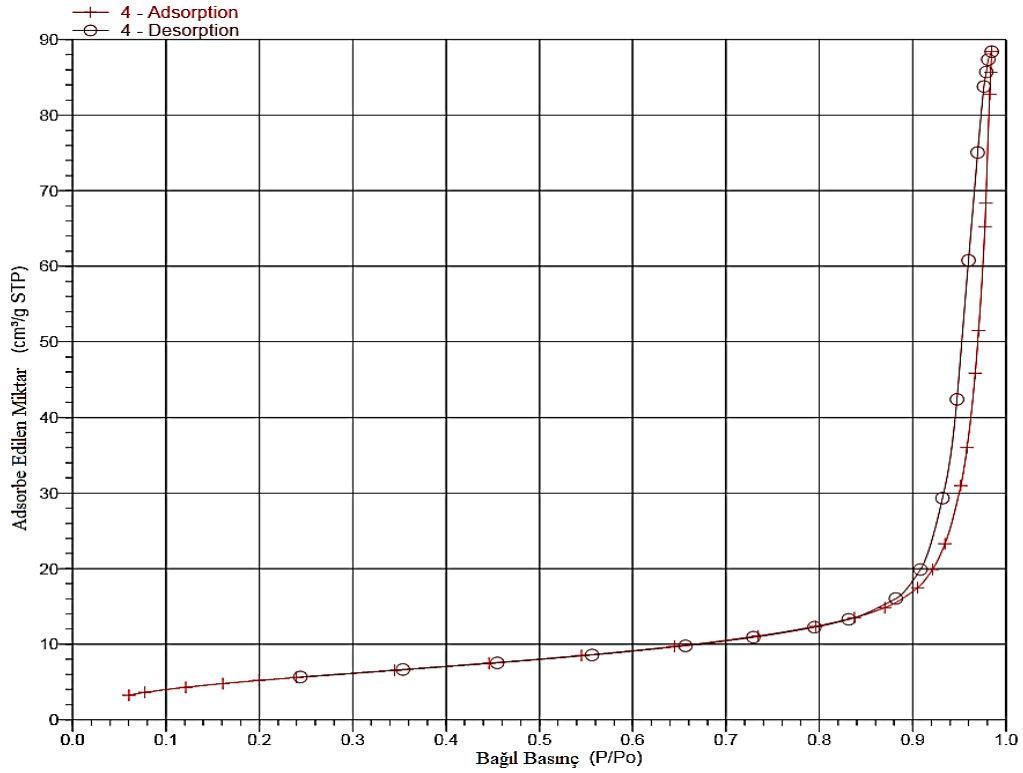
Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta ve farklı gaz basıncında bir katı tarafından adsorbe edilen gaz miktarının grafiksel olarak gösterimini ifade etmektedir. Grafikte anlatılan;

P: Gazın buhar basıncı

P₀: Adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı

P/P₀: Adsorbe edilen gaz miktarına karşı çizilen, bağıl (nispi) basınç değerini göstermektedir. Numune karakterizasyonu, N₂ gazı ile 77 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (Bansal & Goyal, 2005).

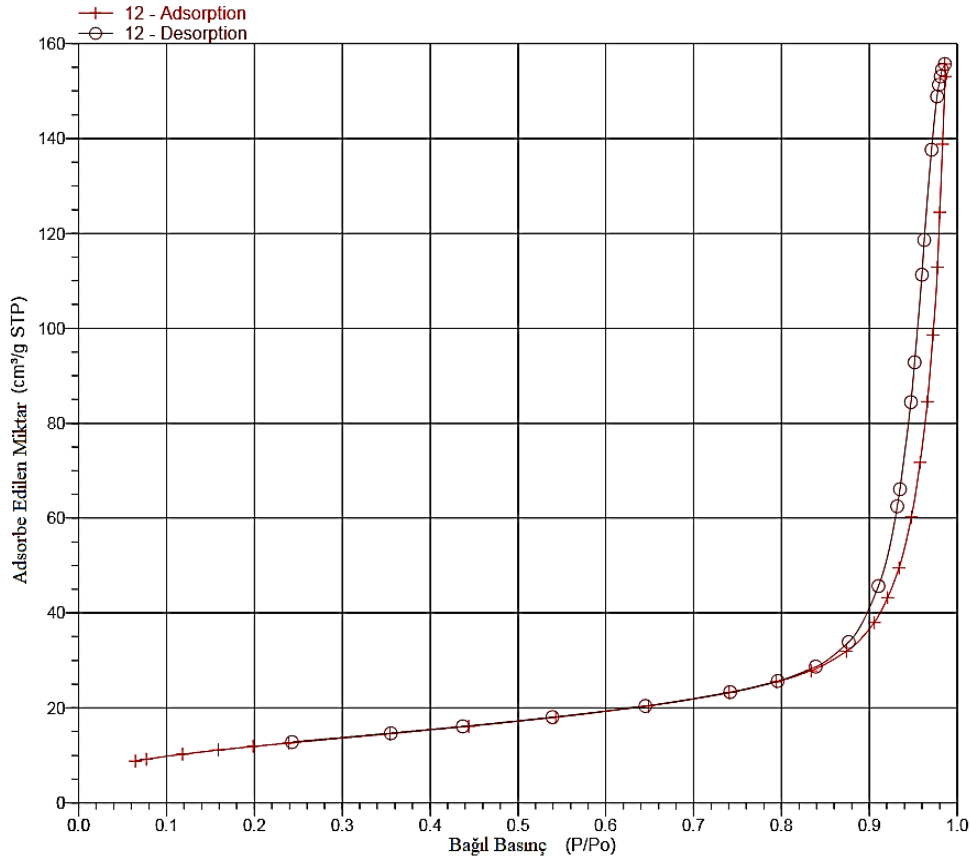
Şekil 4.12’de 350°C sıcaklık ve 30 dk piroliz süresinde elde edilen aktif karbon numunesinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin N₂ adsorpsiyonu için benzer bir eğilim gösterdiği görülmektedir. N₂ adsorpsiyon miktarı, P/P₀ bağıl basıncın artmasıyla birlikte artış göstermektedir. Partikül boyutunun azalması ile beraber N₂ adsorpsiyon miktarının aktif karbon taneciği de artmaktadır.



Şekil 4.13. 400°C sıcaklık ve 30 dk piroliz süresinde elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 4.12, 13 ve 14’te görüldüğü üzere, eğrilerin ilk yarısı yavaş yavaş yükseldikten sonra yukarı doğru dış bükey bir eğilim göstermektedir. Bu aşama, tek tabakalı adsorpsiyon geçisinden aktif karbon partiküllerinin içerisine doğru çok tabakalı adsorpsiyona kadar bir faz olduğunu belirtmektedir. İkinci yarıda ise eğriler hafifçe yükselmektedir.

Bağıl basınç değeri, Şekil 4.12, 13 ve 14'te görüldüğü gibi yaklaşık olarak 0,95'e ulaştığında izoterm eğrileri keskin bir şekilde yükselmeye başlamıştır. Bu keskin artışın sebebi, desorpsiyon taneciklerinin adsorpsiyon taneciklerinden farklı bir yörüngeden geçmesiyle meydana gelen mezopor gözeneklerdeki kılcal yoğunlaşmadan kaynaklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşma olayı, aktif karbon taneciklerinin daha büyük boşluklarda yoğunlaşması olarak tanımlanmaktadır. Bu durum, adsorpsiyonun keskin bir şekilde artmasına neden olmaktadır.



Şekil 4. 14. 500°C sıcaklık ve 30 dk piroliz süresinde elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sanayi devrimiyle başlayan endüstrileşme günümüzde de hız kesmeden devam etmektedir. Sürekli gelişen ve değişen endüstri sektörlerinden biri de otomotiv endüstrisidir. Gelişen teknolojiyle beraber şehirlerin alt yapılarında olumlu değişiklikler meydana gelmektedir. Yapılan yeni yollarla şehirler birbirine bağlanmakta ve artık ulaşım için kullanılan yolların miktarı her geçen gün artmaktadır. Bu yaşanan hızlı artışlar araç lastiklerinin daha kısa sürede daha çok yıpranmasına ve daha çabuk eskimesine neden olmaktadır. Bundan dolayı eski lastikler yenileriyle değiştirilmekte ve oluşan atık lastik miktarı hızla artmaktadır. Hızla artan atık miktarı, doğayı olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, atık lastikler için çevre dostu sürdürülebilir geri dönüşüm yöntemleri önem kazanmaktadır. Atık lastiklerin geri kazanımında birçok yöntem bulunmaktadır. Ancak, atık lastiklerin geri kazanımında piroliz yöntemi diğer yöntemlere nazaran çevre için umut verici bir yöntemdir. Piroliz işlemi sonucunda oluşan katı atıklardan piyasa değeri olan sanayi sektörlerinde kullanılabilecek faydalı hammaddeler elde edilebilmektedir. Genel olarak piroliz yöntemi sıfır atık prensibi ile çalışan çevre dostu bir yöntemdir. Literatür araştırmalarında da atık lastiklerin geri kazanımı için en uygun yöntemin piroliz yöntemi olduğu görülmektedir.

Yapılan bu tez çalışmasında, kullanım ömrü tükenmiş atık lastiklere ön fiziksel ve kimyasal işlemler uygulandıktan sonra silindirik, paslanmaz çelikten yapılmış, sabit yataklı bir reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz işlemi sonucunda katı ürün olarak elde edilen karbon siyahından aktif karbon üretimi bu çalışmanın ana hedefidir. Ömrünü tamamlamış atık lastik numuneleri 5 farklı sıcaklık değerinde ve her sıcaklık değeri için 3 ayrı piroliz süreleri kullanılarak piroliz işlemi uygulanmıştır. Uygulanan bu deneysel parametreler ile elde edilen ürün miktarındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir.

Yapılan piroliz işlemleri sonucunda; en iyi katı verimi % 73,2 oranında 350°C sıcaklıkta 30 dk piroliz süresinde gözlemlenmiştir. Kullanım ömrü bitmiş atık lastik 350°C sıcaklıkta ağırlığının % 38,4'ünü kaybetmiştir. Sıcaklık miktarı arttıkça organik maddenin sistemden uzaklaşma hızının da arttığı görülmüştür. Piroliz işleminin tam olarak gerçekleşmesi için düşük sıcaklık ve daha uzun piroliz süresinin gerektiği görülmektedir. Piroliz işlemini ekonomik hale getirmek için ya piroliz süresinin ya da sıcaklık değerinin artırılması gerekmektedir. Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında elde edilen aktif karbonların BET analizi sonucunda en yüksek yüzey alanı 500°C 30 dk'lık piroliz koşullarında 44,006 m²/gr olarak bulunmuştur. Oysa ki en iyi katı verimi 350°C ve 30 dk piroliz koşullarında görülmesine rağmen en düşük yüzey alan oranı bu piroliz koşulunda görülmüştür. Bunun nedeni aktif karbonların yüzey alanlarının üzerinde etkili olan sıcaklık parametresidir. Sıcaklık artışıyla beraber numunelerin yüzey alanları da genişlemektedir.

Atık lastiklerin pirolizi sonucunda elde edilen karbon siyahı 44,006 m²/gr'lık yüzey alanına sahipken, piyasada satılan N660 karbon siyahında bu oran 35,75 m²/gr'dır. Ayrıca, N770 karbon siyahının yüzey alanı 32 m²/gr'dır. Bu çalışma sonucunda elde edilen karbon siyahının yüzey alanını genişletmek için aşağıda verilen birtakım öneriler şu şekildedir;

- KOH, NaOH, H₃PO₄ gibi kimyasallar kullanılarak aktivasyon işlemi ile yüzey alanı genişletilebilmektedir. Aktifleştirme işlemi uygulandıktan sonra çok daha büyük yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilebilmektedir.
- Karbon siyahı geliştirilerek boya endüstrisinde ve tonerli yazıcılarda pigment olarak kullanılabilir.
- Birçok sektörde örneğin; gaz tutucu, metal tutucu, koku giderici gibi adsorban madde olarak kullanılabilir.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen karbon siyahı aktif karbon üretimi için en önemli ham maddedir. Termal bozundurma ile atık lastikler kütle ve hacimsel olarak değer kaybetmekte ve bu şekilde atık minimizasyonu sağlanmaktadır. Bu yöntem ile ömrünü tamamlamış lastiklerin depolanmasında yaşanan yer sorununun da büyük oranda çözüleceği düşünülmektedir. Bu tez çalışması ile eski lastik atıklar için yeni bir bakış açısı ortaya konulmaya çalışılmıştır. Halihazırda oldukça bol ve nispeten ucuz olan bu atık maddelerden ekonomik yeni ürünlerin üretilmesine dair yeni fikirlerin oluşmasına önderlik edecektir.

KAYNAKLAR

- Acevedo, B. Barriocanal, C., Lupul, I., Gryglewicz, G., 2015. Properties and Performance of Mesoporous Activated Carbons From Scrap Tyres, Bituminous Wastes and Coal, *Fuel* 151, 83-90.
- Art Lastik Sitesi, <https://www.artvinticaret.com/>. Erişim Tarihi: 07.07.2019
- Aydin H. Kilic C., 2012. Optimization of Fuel Production from Waste Vehicle Tires by Pyrolysis and Resembling to Diesel Fuel by Various Desulfurization Metots, *Fuel*, vol. 102, p. 605–612.
- Bansal R.C. Goyal M. 2005. Activated Carbon Adsorption. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- Bascones, P. Jimenez, M. 2003. Neumáticos Fuera de Uso, *Gestión de residuos-Ingeniería química*, no. 397, pp. 161-166.
- Batır, B., 2002. Türkiye İçin Kullanılmış Lastik Yönetimi Araştırması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Berrueco, C., Esperanza, E., Mastral, FJ., Ceamanos, J., García-Bacaicoa, P. 2005. Pyrolysis of Waste Tyres in an Atmospheric Static-Bed Batch Reactor: Analysis of The Gases Obtained. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74 (1-2), 245-253.
- Bourke J, Manley-Harris M, Fushimi C, Dowaki K, Nunoura T, Antal Jr. MJ. 2007. Do all Carbonised Charcoals Have The Same Structure? A Model of The Chemical Structure of Carbonized Charcoal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46:5954-5967.
- Clipson, JA., Roberts, GA. 1989. Differential Dyeing Cotton. 1–Preparation and Evaluation of Differential Dyeing Cotton Yarn. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 105(4), 158-162.
- Council Directive, 1999. Landfill of Waste Directive, *Official Journal of the European Communities*, 182/1.
- Cyrogenic Tire Processing System 2002. Retrieved December 15, 2012, from <http://www.clemson.edu/ces/arts/cryogenic.html>
- Eken, S. 2007. Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Eldan Recyclinc Sitesi, <https://eldan-recycling.com/>. Erişim Tarihi: 27.06.2019
- Era Çevre Teknolojileri Sitesi, <https://eracevre.com/>. Erişim Tarihi: 05.08.2019
- Fernandez, AM., Barriocanal, C., Alvarez, R., 2012. Pyrolysis of a Waste From The Grinding of Scrap Tyres, *Journal of Hazardous Materials*, 203– 204, 236– 243.

- Gaskin JW, Steiner C, Harris K, Das KC, Bibens B. 2008. Effect of Low-Temperature Pyrolysis Conditions on Biochar For Agricultural Use. *Transactions of the ASABE*. 51:2061-2069
- Gonzalez, JF., Encinar, JM., Canito, JL., Rodriguez, JJ., 2001. Pyrolysis of Automobile Tyre Waste; Influence of Operating Variables and Kinetics Study', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59: 667–683.
- Gönüllü, MT., 2004. Atık Lastikler Yönetimi, [Online], Erişim: <http://www.yildiz.edu.tr>. Erişim Tarihi: 25.05.2019.
- Greg, SJ., Sing, KSW. 1982. Adsorption. Surface Area and Porosity. 2 nd ed. Academic Pres, London.
- Haines P.J. 1995. Thermal methods of analysis. Principles, applications and problems. Glasgow, Blackie Academic and Professional.
- <http://atiksahasi.com/Atik-Lastiklerin-Omrunu-Tamamlamis-Lastikler-Geri-Donusum-Sektorundeki-Onemi-38>. Erişim tarihi:18.07.2019.
- <http://www.enoven.com.tr>. Erişim Tarihi: 02.08.2019.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57, (4), 603 – 619.
- International Union of Pure and Applied Chemistry, <https://iupac.org/>. Erişim Tarihi: 01.09.2019.
- Islam, M. Islam, M. Mustafi, N. Rahim M. Haniu H. 2013. Thermal Recycling of Solid Tire Wastes for Alternative Liquid Fuel: the First Commercial Step in Bangladesh, *Procedia Engineering*, vol. 56, pp. 573-582.
- Keskin Otomotiv Sitesi, <http://www.keskinotomotiv.com.tr/>. 02.08.2019.
- Konlas Otomotiv Lastik Sanayi, <http://www.konlas.com.tr/>. 15.07. 2019.
- Kumar P., Fukahori Y., Thomas A. G., and Busfield J. J. C. 2007. Recycled Rubber: The Rubber Granulate-Virgin Rubber Interface. *Rubber Chemistry and Technology*: March 2007, Vol. 80, No. 1, pp. 24-39.
- Kyari, M., Cunliffe, A., Williams, PT. 2005. Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to The Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires. *Energy & Fuels*, 19(3), 1165-1173.
- Labaki, M., Jeguirim, M., 2017. Thermochemical Conversion of Waste Tyres—A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 9962–9992.
- Li, SQ., Yao, Q., Chi, Y., Yan, JH., Cen, KF., 2004. Pilot Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continious Rotary Kiln Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 5133-5145.

- Li, W., Huang, C., Li, D., Huo, P., Wang, M., Han, L., Chen, G., Li, H., Li, X., Wang, Y., Wang M., 2016. Derived Oil Production by Catalytic Pyrolysis of Scrap Tires. *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 526–532.
- Limbachiya, MC., Roberts, JJ., 2004. Used/Post-Consumer Tyres, Thomas Telford Publish, Kingston University, London, 20-42.
- Lindenmuth, BE., 2006. An Overview of Tire Technology, The Pneumatic Tire, Walter. J., U.S. Department of Transportation HS 810 56, 1; 1-27.
- Loloie, Z., Mozaffarian, M., Soleimani, M., Asassian, N., 2017. Carbonization and CO₂ Activation of Scrap Tires: Optimization of Specific Surface Area by The Taguchi Metot. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 366–375.
- Maggi, R., Delmond, B., 1994. Comparison Between Slow and Flash Pyrolysis Oils From Biomass, *Fuel*, 73:5. 671-677.
- Mahidol University Sitesi, <http://www.mahidol.ac.th/>. Erişim Tarihi : 07.10.2019.
- Marmore Yeşil Mühendislik <http://www.marmore.com.tr/teknolojiler-piroliz>. Erişim Tarihi : 03.09.2019
- Martinez JD., Murillo R., Garcia T., 2013. Production of Carbon Black From The Waste Tires Pyrolysis, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 30. 10-14.
- Milliyet Haber Sitesi, <http://www.milliyet.com.tr/>. Erişim Tarihi : 05.06.2019.
- Osayi, JI., Iyuke, S., Ogbeide, SE., 2014. Biocrude Production Through Pyrolysis of Used Tires. *Journal of Catalysts*, 9.
- Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin (ÖTL) Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2006
- Özka Lastik Sitesi, <http://www.ozkalastik.com/>. Erişim Tarihi : 02.06.2019
- Pozan SG., Yařar M., Gürgey İ., 2005. Atık Lastiklerden Aktif Karbon Üretimi, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, Türkiye, Kasım 17-19.
- Pyrolysis of scrap tyres. 1, Isabel de Marco Rodriguez et.al. 1, Bilbao : Elsevier Science B.V., 2001, *Fuel Processing Technology*, Vol. 72, pp. 9-22.
- Riverkeeper Watchdogs, Patrol boat, and DEC Police Bust Tire Dumper on the Harlem River Riverkeeper. (2009, August 24). Riverkeeper -NY's Clean Water Advocate. Retrieved from http://www.riverkeeper.org/news-events/news/stop_polluters/tire-dumper-on-the-harlem-river/
- Rodriguez, IM., Laregoiti, MF., Cabrero, MA., Torres, A., Chomon, MJ., Cabellero, B., 2001. Pyrolysis of Scrap Tyres, *Fuel Processing Technology*, 72: 9-22.

- Rosendorfova M. Vybochova I., Beukering P., 1998. Waste Management and Recycling of Tyres in Europe, Institute for Environmental Studies IVM/VU, Amsterdam, ISBN:90-5383-643-8.
- Roy C., Labrecque, B., de Caumia, B. 1990. Recycling of Scrap Tires to Oil and Carbon Black by Vacuum Pyrolysis. *Resour. Conservat. Recycl.* 4, 203–213.
- Saleh, TA., Danmaliki, GI., 2016. Adsorptive Desulfurization of Dibenzothiophene From Fuels by Rubber Tyres-Derived Carbons: Kinetics and Isotherms Evaluation. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 9–19.
- San Miguel G. 1999. Activated carbon produced by pyrolysis and physical activation of waste tyres. PhD Thesis. University of London. Imperial College of Science, Technology and Medicine.
- Thai Press Reports-Villagers Rally Against Tire Recycling Plant in Chonburi. 2010. Thai News Services.
- Türkiye İstatistik Kurumu, www.tuik.gov.tr. Erişim Tarihi : 05.04.2019.
- Vahapoğlu, V., 2006. Kauçuk Türü Malzemeler-II. Sentetik Kauçuk, *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9 (1): 44-55.
- Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, Chan KY, Downie A, Rust J, Joseph S, Cowie A. 2009. Effects of Biochar From Slow Pyrolysis of Papermill Waste on Agronomic Performance and Soil Fertility. *Plant and Soil*.1-12.
- Wágnerová E., Uriček D. 2003. Theoretical Analysis of Thermal Metots of Disposal of Municipal Waste, *Acta Mechanica Slovaca*, 7, 337-342.
- Wampler WA., Carlson TF. Jones WR. 2004. Carbon Black. In: Rodgers B. (ed) Rubber Compounding, Chemistry and Applications, Marcel Dekker, 239 – 284.
- Wang MJ., Gray CA., Reznick SA., Mahmud K. Kutsovsky Y. 2000. Carbon Black. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, pp. 761 – 803.
- Wang, WC., Bai, CJ., Lin, CT., Prakash, S. 2016. Alternative Fuel Produced From Thermal Pyrolysis of Waste Tires and Its Use in A DI Diesel Engine. *Applied Thermal Engineering*, 93, 330.
- White, JR., De, SK., 2001. Rubber Technologist Handbook, Rapra Technology Ltd., United Kingdom, 11-41.
- Williams PT., 2013. Pyrolysis of Waste Tyres: A Review, *Waste Management*, vol. 33, no. 8, pp. 1714–1728.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Elifcan YOZCU
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 04.08.1994
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0545 505 78 22
e-posta : elifcan_yozcu@windowlive.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	KSÜ- Çevre Mühendisliği	2019
Lisans	KSÜ- İnşaat Mühendisliği	2018
Lisans	KSÜ- Çevre Mühendisliği	2017
Lise	Ahmet Kurttepelı Anadolu Lisesi	2012

Sertifikalar

Tehlikeli Madde Güvenlik Danışmanı, 2019

Yabancı Dil

İngilizce/ YÖKDİL Puanı: 63,75

Yayınlar

MORCALI, M., **YOZCU, E.**, TAŞDEMİR, N. "Alkali Çözelti İle Karbondioksit Tutma Verimi Üzerine Alkil Aminlerin Etkisinin Araştırılması". Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 7 (2018): 207-219.

Yozcu E., Morcalı M.H., “Evaluation of Spent Automobile Tires and Investigation of New Application Area”. International Symposium on Advanced Engineering Technologies, Kahramanmaraş/Turkey, P548-550, 2019.

Projeler

- Ömrünü Tamamlamış Atık Lastiklerin Yeni Kullanım Alanlarının Araştırılması, BAP, Araştırmacı, 2019/1-4 YLS, 8.099,96 TL, 2019