

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

135959

**LASTİK SANAYİ TAKVİYE MALZEMELERİ HURDALARININ
KRIYOJENİK YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Bağdagül KARAAĞAÇ

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. VELİ DENİZ

**EC. YÜKSEK LİSANS TEZİ KURULU
KURULAN ENSTİTÜ ENSTİTÜSÜ MERKEZİ**

135959

TEMMUZ 2003

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LASTİK SANAYİ TAKVİYE MALZEMELERİ HURDALARININ
KRİYOJENİK YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Bağdagül KARAAĞAÇ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15 Temmuz 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Ağustos 2003

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Veli DENİZ

(Bağdagül Karaağaç)

Üye

Prof. Dr. Günay KOCALAY

(Bağdagül Karaağaç)

Üye

Yrd. Doç. Dr. Kadriye DOKTOR

(Bağdagül Karaağaç)

**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BURSA İLİ ENSTİTÜLER MERKEZİ**

TEMMUZ 2003

LASTİK SANAYİ TAKVİYE MALZEMELERİ HURDALARININ KRİYOJENİK YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI

Bağdagül KARAAĞAÇ

Anahtar Kelimeler: Lastik, Lastik Hurdaları, Lastik Takviye Malzemeleri, Geri Kazanım, Lastik Geri Kazanımı, Metalik Kumaş, Kriyojenik Yöntem

Özet: Vulkanize olmamış lastikler ve metalik kumaş hurdaları için doğrudan bir geri kazanım yöntemi bilinmemektedir. Bu atıklar ya vulkanize edildikten sonra geri kazanılmakta, ya da çevre dostu olmayan yöntemlerle bertaraf edilmektedir.

Bu çalışmada, lastik üretimi sırasında oluşan metalik kumaş hurdalarının kriyojenik yöntemle geri kazanım koşulları incelenmiştir. Kriyojenik ortam olarak katı CO₂ ve sıvı N₂ kullanılmıştır. Soğukta kırılğan hale getirilen malzemede, mekanik etki ile lastik karışımı ve çelikkord birbirinden ayrılmıştır. Metalik kumaş yapımında kullanılan karışımların camsı geçiş sıcaklıkları belirlendikten sonra, farklı kaynaklardan toplanan hurdaların, her iki soğutucu madde ortamında da soğuma davranışları incelenmiş ve artan yığın kalınlıklarında soğuma süreleri belirlenmiştir. Soğutma sonrasında karışımların fiziksel, mekanik, reolojik özelliklerinde ve dağılım (dispersiyon) kalitelerinde meydana gelen değişimler ölçülmüştür. Ayrıca, hurdaların ve metalik kumaş üretiminde kullanılan karışımların farklı sürelerde katı CO₂ ve sıvı N₂ içinde bekletilmesi ve sıvı N₂ içinde farklı sayılarda ürkütülmesi sonucu sözü geçen özelliklerdeki değişimler gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, camsı geçiş sıcaklıklarının birbirine çok yakın ve her iki soğutucu madde sıcaklığından da yüksek olması, soğuma davranışlarının birbirine çok yakın olması gibi nedenlerle, farklı kaynaklı metalik kumaş hurdalarının birlikte geri kazanımının mümkün olduğu görülmüştür. Soğutma etkisi ile hurdaların üzerindeki karışımların dağılım kalitesinin azalması dolayısıyla, özellikle yapışma değerinde olmak üzere, reolojik ve mekanik özelliklerinde de %10'a kadar kötüleşme olmuştur.

Vulkanize olmamış hurdaların kriyojenik yöntemle geri kazanımı için kurulabilecek bir tesisin maliyeti incelenmiş, geri kazanımın ülkemizde ve Avrupa'da halen uygulanan çözümlere göre üstünlükleri ve kötü yönleri tartışılmıştır.

TC YURTTANILARININ KURULUŞU
DOKÜMANİSTAN MERKEZİ

CRYOGENIC RECYCLING OF REINFORCING MATERIAL WASTES IN TYRE INDUSTRY

Bağdagül KARAAĞAÇ

Keywords: Tyre, Tyre Wastes, Tyre Reinforcing Materials, Recycling, Tyre Recycling, Metallic Fabric, Cryogenical Method

Abstract: There isn't any methodology for recycling of unvulcanized rubber and metallic fabric wastes in literature. They are either recycled after vulcanization or disposed by environmentally unfriendly methods.

In this study, the conditions of cryogenic recycling of metallic fabric wastes produced in tyre industry are investigated. Solid CO₂ and liquid N₂ are used as coolant. Cold and brittle material is separated into two phases as rubber compound and steel by mechanical treatment. Glass transition temperatures (T_g) of the compounds used in metallic fabric are measured. Cooling behaviour of wastes from different sources are examined and the cooling time for different bulk thicknesses in both coolants are determined. The changes in physical, mechanical, rheological properties of the compounds after cooling at different times and successive freezing and thawing are also studied.

Based on the experimental results, it's concluded that all kinds of metallic fabric wastes have nearly the same T_g and can be recycled together. The adhesion value, rheological and mechanical properties are worsened by %10 with decreasing dispersion quality.

Cost analysis of process for recycling unvulcanized wastes are also studied. This method is compared with the conventional applications.

TEŞEKKÜR

Kendisini tanıdığım günden beri, hayata hem mesleki hem de sosyal açıdan bakışımda inanılmaz büyük değişiklikler oldu. Bu çalışma sırasında, bütün imkanlarımı sunarak ve değerli vaktini ayırarak bana büyük destek olan sayın hocam Doç.Dr.Veli DENİZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın büyük bölümünün Türk Pirelli işletmelerinde ve laboratuvarlarında gerçekleşmesini sağlayan, Türk Pirelli Genel Müdür Yardımcısı Sn.Erkut ŞENDİL'e çok teşekkür ederim. Şüphesiz, değerli izni olmasaydı, bu çalışma gerçekleşmezdi. İnanılmaz bir sabırla, yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen, özellikle Fizik ve Seri Kontrol Laboratuvarları olmak üzere, tüm Türk Pirelli çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarlarından yararlanmamı sağlayan, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Anabilim Dalı öğretim üyelerine teşekkür ederim. Yenisan A.Ş. çalışanlarına, tezimin pratik anlamda desteklenmesine katkıda buldukları ve misafirperverliklerinden dolayı teşekkürler.

Verdikleri sonsuz destekten dolayı aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Varlığı benim için en büyük itici güç olan, anlayışlı, düşünceli ve bir o kadar da sabırlı, sevgili eşim İlhan KARAAĞAÇ'a kucak dolusu sevgi ve teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. LASTİK SANAYİ HURDALARININ SINIFLANDIRILMASI.....	4
2.1. Kullanılmış Lastikler.....	4
2.2. Vulkanize Olmuş Diğer Atıklar.....	6
2.3. Vulkanize Olmamış Atıklar.....	8
2.3.1. Hatalı karışım hurdaları.....	8
2.3.2. Takviye malzemeleri hurdaları.....	9
BÖLÜM 3. LASTİK SANAYİNDE ATIK YÖNETİMİ.....	10
3.1. Yeniden Kullanma.....	10
3.2. Geri Kazanım.....	12
3.2.1. Fiziksel yöntemler.....	12
3.2.1.1. Mekanik yöntemler.....	12
3.2.1.2. Termomekanik yöntemler.....	14
3.2.1.3. Mikrodalga tekniği.....	14
3.2.1.4. Ultrasonik yöntem.....	15
3.2.1.5. Kriyojenik öğütme.....	16
3.2.2. Kimyasal yöntemler.....	17
3.2.2.1. Asit kazanında ısıtma yöntemi.....	17

3.2.2.2. Alkali ile ısıtma yöntemi.....	18
3.2.2.3. Geri kazanım yöntemi.....	18
3.2.2.4. Engelke yöntemi.....	19
3.2.2.5. Devulkanizasyon kimyasallarının kullanıldığı diğer yöntemler.....	19
3.2.3. Piroliz.....	22
3.3. Bertaraf.....	26
3.3.1. Yakma.....	26
3.3.1.1. Enerji elde etmek üzere yakma.....	27
3.3.1.2. İkincil yakıt olarak kullanım.....	29
3.3.2. Depolama.....	33
3.4. Lastik Sanayi Hurdalarının Değerlendirilmesi İçin Yeni Yöntemler...35	
3.4.1. Biyolojik yöntemle devulkanizasyon.....	35
3.4.2. Akışkan yatakta yakma.....	36
3.4.3. Gazlaştırma.....	37
3.5. Avrupa’da Atık Lastik Yönetimi.....	37
3.5.1. Atık lastiklerin yönetim stratejisi.....	37
3.5.2. Atık lastiklerin yönetim modelleri.....	39
3.5.2.1. Vergi modeli.....	39
3.5.2.2. Fon modeli.....	39
3.5.2.3. Serbest piyasa modeli.....	40
3.5.3. Mevcut durum.....	40
BÖLÜM 4. GERİ KAZANIM ÜRÜNLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	42
4.1. Bütün veya Dilimlenmiş Atık Lastikler.....	42
4.2. Öğütülmüş Atıklar.....	42
4.2.1. Zemin ve çatı kaplama uygulamaları.....	42
4.2.2. Karışım hazırlama.....	44
4.2.3. Yüzeyde tutma uygulamaları.....	45
4.2.4. Termoplastik elastomerler.....	45
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	47
5.1. Kullanılan Örnekler.....	47

5.2. Örnek Hazırlama.....	47
5.3. Uygulanan Testler.....	48
5.3.1. Soğutma deneyleri.....	48
5.3.1.1. Karışımların camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi.....	48
5.3.1.2. Hurdaların soğuma karakteristiklerinin belirlenmesi.....	49
5.3.1.3. Soğukta bekletme ve ürkütme deneyleri.....	49
5.3.1.4. Soğutulan örneklerde dağılım kalitesinin belirlenmesi.....	50
5.3.2. Yapışma testi.....	51
5.3.3. Vulkanize olmamış karışımlara uygulanan testler.....	52
5.3.3.1. Mooney viskozitesi tayini.....	52
5.3.3.2. Ön pişme zamanı tayini.....	53
5.3.3.3. Pişme özelliklerinin tayini.....	53
5.3.4. Vulkanize olmuş karışımlara uygulanan testler.....	56
5.3.4.1. Yoğunluk tayini.....	56
5.3.4.2. Sertlik tayini.....	56
5.3.4.3. Gerilme-uzama özelliklerinin belirlenmesi.....	57
BÖLÜM 6. BULGULAR ve YORUMLAR.....	59
6.1. Kriyojenik Yöntemin Uygunluğunun İncelenmesi.....	59
6.2. Karışımların Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi.....	60
6.3. Hurdaların Soğuma Karakteristiklerinin İncelenmesi.....	61
6.3.1. Katı CO ₂ ortamında soğutma.....	61
6.3.2. Sıvı N ₂ ortamında soğutma.....	66
6.4. Soğutma Sonrasında Karışımların Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimlerin İncelenmesi.....	71
6.4.1. Katı CO ₂ ortamında soğutma.....	71
6.4.2. Sıvı N ₂ ortamında soğutma.....	74
6.4.3. Soğutucu ortamın hurda özelliklerindeki etkilerinin kıyaslanması.....	77
6.5. Soğukta Bekletme ve Ürkütme Sonucu Karışımların	

Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler.....	78
6.5.1. Karışımların katı CO ₂ içinde bekletilmesi.....	79
6.5.2. Metalik kumaş hurdalarının katı CO ₂ içinde bekletilmesi.....	80
6.5.3. Karışımların sıvı N ₂ içinde bekletilmesi.....	83
6.5.4. Karışımların sıvı N ₂ içinde ürkütülmesi.....	85
6.6. Katı CO ₂ İçinde Bekletme Sonucu Karışımın Dağılım Kalitesinin Değişimi.....	86
BÖLÜM 7. KRIYOJENİK ÖĞÜTMENİN MALİYET ANALİZİ.....	88
7.1. Giriş.....	88
7.2. Türkiye’de Kriyojenik Öğütme.....	88
7.3. Metalik Kumaş Hurdalarının Kriyojenik Yöntemle Geri Kazanımı İçin Önerilen Yöntem.....	90
7.4. Katı CO ₂ ile Metalik Kumaşların Geri Kazanımı.....	93
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	94
KAYNAKLAR.....	97
EK.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	102

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- d_f : Saf suyun yoğunluğu
 d_s : Örneğin yoğunluğu
 m : Eğim
 M : Mooney viskozitesi
 M_H : Reometre eğrisinin maksimum noktası
 M_L : Reometre eğrisinin minimum noktası
 phr : Part per hundred rubber
 r : Korelasyon katsayısı
 S_f : Devulkanizasyon sonrası çözünebilen fraksiyon
 S_i : Devulkanizasyon öncesi çözünebilen fraksiyon
 T_g : Camsı geçiş sıcaklığı
 V_f : Devulkanizasyon sonrası çaprazbağ yoğunluğu
 V_i : Devulkanizasyon öncesi çaprazbağ yoğunluğu
 W : “Pirelli Peeling Testi” yük salınım eğrisinin minimum ve maksimum noktalarının ortalaması
 W_a : Örneğin havadaki ağırlığı
 W_f : Örneğin saf sudaki ağırlığı
 X : “Pirelli Peeling Testi” yük salınım eğrisinin ortalaması
 γ_f : Devulkanizasyon sonrasında, zincir başına çaprazbağlı birimlerin sayısı
 γ_i : Devulkanizasyon öncesinde, zincir başına çaprazbağlı birimlerin sayısı
- AYPE** : Alçak yoğunluklu polietilen
CEN : Avrupa Normalizasyon Merkezi
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetre
EPDM : Etilen-propilen dien terpolimeri
IIR : Bütil kauçuğu
IRHD : International Rubber Hardness Degree

- iPP** : İzotaktik polipropilen
NR : Doğal kauçuk
NBR : Akrilonitril butadien kauçuğu
PET : Polietilen teraftalat
SBR : Stiren-bütadien kauçuğu
TÇMB : Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
TWI : Taban diş derinliği



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kullanılmış lastikler.....	5
Şekil 2.2. Kullanılmış lastiklerden sıyrılan taban atıkları.....	5
Şekil 2.3. Tabanı sıyrılmış kullanılmış lastikler.....	6
Şekil 2.4. Son ürün kalite kontrol atıkları.....	7
Şekil 2.5. Pişirme torbası ve iç lastik hurdaları.....	7
Şekil 2.6. Hatalı karışım hurdaları.....	8
Şekil 2.7. Takviye malzemeleri hurdaları.....	9
Şekil 3.1. Mekanik yöntemle geri kazanım yapan bir tesisin akış diyagramı.....	13
Şekil 3.2. Trifenil fosfinin disülfidik çaprazbağları parçalama mekanizması.....	20
Şekil 3.3. Tosco-II yöntemi akım şeması.....	25
Şekil 3.4. 1997 yılında Avrupa Birliği ülkelerinde çimento fırınlarında yakılarak değerlendirilen atık lastik miktarları.....	30
Şekil 3.5. Okyanus dibinde depolanmış atık lastikler.....	35
Şekil 3.6. 2002 yılında Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin değerlendirilmesi yöntemleri.....	40
Şekil 4.1. Zemini lastik tozu ile kaplanmış araba yarış pisti.....	43
Şekil 4.2. Zemini lastik tozu ile kaplanmış oyun bahçesi.....	43
Şekil 4.3. Lastik takviyeli asfalt ile kaplanmış yol.....	44
Şekil 5.1. Tipik bir yük salınım eğrisi.....	51
Şekil 5.2. Monsanto MV2000 Mooney viskozimetresi.....	52
Şekil 5.3. Monsanto ODR 100S reometre.....	54
Şekil 5.4.a) Tipik bir reometre eğrisi.....	54
Şekil 5.4.b) Tipik bir reometre eğrisi.....	55
Şekil 5.5. Monsanto Duratron IRHD durometre.....	57
Şekil 5.6. Monsanto T10 tensometre.....	58
Şekil 6.1. Oto lastiği metalik kumaşının katı CO ₂ içinde soğuma davranışı.....	63
Şekil 6.2. Kamyon lastiği metalik kumaşının katı CO ₂ içinde soğuma davranışı.....	63

Şekil 6.3. Oto lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi.....	65
Şekil 6.4. Kamyon lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi.....	65
Şekil 6.5. Oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarının ortalama soğuma süresinin kalınlıkla değişimi.....	65
Şekil 6.6. Oto lastiği metalik kumaşının $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den oda sıcaklığına ısınma davranışı.....	68
Şekil 6.7. Kamyon lastiği metalik kumaşının $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den oda sıcaklığına ısınma davranışı.....	68
Şekil 6.8. Oto lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi.....	69
Şekil 6.9. Kamyon lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi.....	69
Şekil 6.10. Oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarının ortalama soğuma sürelerinin kalınlıkla değişimi.....	70
Şekil 6.11. Katı CO_2 ile soğutma sonrası farklı türde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	74
Şekil 6.12. Sıvı N_2 ile soğutma sonrası farklı türde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	77
Şekil 6.13. Katı CO_2 ve sıvı N_2 ile soğutulan farklı türlerdeki metalik kumaşların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler.....	78
Şekil 6.14. Metalik kumaş hurdalarının katı CO_2 içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu yapılaşma değerlerinde meydana gelen % değişimler.....	82
Şekil 6.15. Katı CO_2 içinde bekletme sonucu farklı büyüklükteki taneciklerin örnekler içindeki dağılımları.....	87
Şekil 7.1. Kriyojenik yöntemle geri kazanım yapan bir tesisin akış diyagramı.....	89
Şekil 7.2. Kriyojenik yöntemle metalik kumaş hurdalarının geri kazanımı için önerilen sistemin akış diyagramı.....	92

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. Farklı devulkanizasyon kimyasallarının özellikleri.....	20
Tablo 3.2. Araç lastiklerinin ortalama bileşimi.....	26
Tablo 3.3. Bazı yakıtların ısı değerleri.....	27
Tablo 3.4. ELM Energy and Ltd.'in 1992 yılı emisyon limitleri.....	28
Tablo 3.5. 1995 yılında, ELM Energy and Ltd. tarafından, farklı yakıtlar yakılarak elde edilen emisyon değerleri.....	29
Tablo 3.6. Öğütülmüş lastik ve bitümlü kömürün bileşimleri.....	32
Tablo 3.7. 2000 ve 2002 yıllarında Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin değerlendirilmesi yöntemleri.....	41
Tablo 6.1. Farklı kaynaklardan toplanan metalik kumaş hurdalarının içerdiği karışımların camsı geçiş sıcaklıkları.....	60
Tablo 6.2. Oto lastiği metalik kumaşının katı CO ₂ içinde soğuma davranışı.....	62
Tablo 6.3. Kamyon lastiği metalik kumaşının katı CO ₂ içinde soğuma davranışı....	62
Tablo 6.4. Oto lastiği metalik kumaş soğuma süresinin kalınlıkla değişimi.....	64
Tablo 6.5. Kamyon lastiği metalik kumaş soğuma süresinin kalınlıkla değişimi....	64
Tablo 6.6. Oto lastiği metalik kumaşının -196 °C'den oda sıcaklığına ısınma davranışı.....	67
Tablo 6.7. Kamyon lastiği metalik kumaşının -196 °C'den oda sıcaklığına ısınma davranışı.....	67
Tablo 6.8. Oto lastiği metalik kumaş soğuma süresinin kalınlıkla değişimi.....	68
Tablo 6.9. Kamyon lastiği metalik kumaş soğuma süresinin kalınlıkla değişimi....	69
Tablo 6.10. Katı CO ₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	72
Tablo 6.11. Katı CO ₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler.....	73
Tablo 6.12. Sıvı N ₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	75

Tablo 6.13. Sıvı N ₂ ile soğutma sonrası farklı türlerdeki metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler.....	76
Tablo 6.14. Karışımların katı CO ₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	80
Tablo 6.15. Metalik kumaş hurdalarının katı CO ₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	81
Tablo 6.16. Metalik kumaş hurdalarının katı CO ₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu yapışma değerlerinde meydana gelen değişimler.....	82
Tablo 6.17. Karışımların sıvı N ₂ içinde artan sürelerde bekletilmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	84
Tablo 6.18. Karışımların sıvı N ₂ içinde artan sayılarda ürkütülmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler.....	86



1. GİRİŞ

Polimerik malzemeler, günlük hayatımızda çok önemli bir yer almaktadır. Günden güne artan polimer tüketimi, bu malzeme atıklarının miktarının da hızla artmasını beraberinde getirmektedir. Bu tür atıkların doğada kendiliğinden yokolmaları çok uzun zaman gerektirdiğinden, üreticiler, kullanıcılar ve devlet sözkonusu atıkların bertarafı için uygun çözümler bulmak zorundadırlar. Aynı zamanda bunların çoğu petrol kökenli olduğundan, geri kazanımları ekonomik olarak ve gelecekte oluşabilecek yenilenebilir kaynak sıkıntısını engellemek açısından da çok önemlidir.

Polimerik atıkların arasında, kullanım ömrünü tamamlamış lastikler ve bunların üretimi esnasında oluşan vulkanize olmuş veya olmamış yarımamul hurdaları gibi kauçuk kökenli atıklar da önemli bir payı oluşturmaktadır.

Ülkemizde, ne yazık ki, kullanılmış lastiklerin toplanması ve değerlendirilmesi adına düzenlenmiş yasal bir mevzuat bulunmamaktadır. Bu atıkların büyük bir kısmı kullanıcılar tarafından kontrolsüz bir şekilde doğaya terkedilmekte, kalan kısmı ise, oto lastiği tamirhaneleri ve değişim istasyonları gibi noktalarda toplanmaktadır. Bu noktalardan, hurdaları farklı aşamalara kadar işledikten sonra satan firmalar tarafından alınmakta ve ne yazık ki yeşille içiçe olan hurda sahalarında kontrolsüz bir şekilde depolanmaktadır.

Geri kazanım tesislerinde, her tür vulkanize olmuş atık ve lastik karışımı hurdaları, çeşitli amaçlarla değerlendirilmektedir. Tekstil kumaş hurdalarının da uygun yöntemlerle takviye edici polimer bileşenlerinin çözültüye geçirildiği ve çözültü uzaklaştırılarak rejenere lastik üretildiği bilinmektedir. Vulkanize olmadan önce çok yapışkan bir halde olan lastik karışımının, normal şartlarda çelik korddan ayrılmasının mümkün olmadığı için, metalik kumaş ve karkas hurdaları ise yasal olmayan şekillerde yakılarak, sadece içerdiği çelik geri kazanılmaktadır. Literatürde,

bu tür hurdaların geri kazanılması hakkında herhangi bir çalışma mevcut değildir. Pratikte ise bu konuda bazı uygulamalara rastlanmaktadır. Örneğin, Hollanda'da metalik kumaş ve karkas atıklarının büyük bir bölümü, Michelin'in lastik üretim tesislerine gönderilmekte ve vulkanize edildikten sonra diğer vulkanize olmuş lastik hurdaları ile birlikte öğütülerek geri kazanılmaktadır (Study-Visit on Share of Experiences on Tyre Recycling 2003). Bu yöntem, henüz birincil hammadde olarak geri kazanılması mümkün olabilecek lastik karışımının daha az değerli bir atık olarak değerlendirilmesi ve vulkanizasyon işlemi için ek bir enerji gerektirmesi nedenleri ile oldukça verimsiz bir yöntemdir.

Ayrıca, lastik karışımları içinde, yanma sonucu çevreye önemli zararlar verecek emisyonlar oluşturan katkı maddeleri yer almaktadır. Zararlı emisyonlara örnek olarak kükürten kaynaklanan kükürt di oksitleri, hızlandırıcılardan gelen azot oksitleri ve poliaromatik hidrokarbonlar verilebilir.

Bu çalışmada, hem katı CO₂, hem de sıvı N₂ içerisinde soğutulan metalik kumaş hurdalarında, mekanik etki ile, karışım ve çelik kordun birbirinden ayrılması için uygun koşullar incelenmiştir. Bu amaçla, her iki soğutucu madde içerisinde örnekler, soğutucu madde sıcaklığına kadar soğutulmuş ve soğutma sonrasında, ortam sıcaklığına çıkarılır çıkarılmaz mekanik darbe ile parçalanmıştır. Bu esnada metalik kumaş üzerindeki karışımın, çelikkorddan kolayca ayrılabilirdiği gözlenmiştir. Eğer bu mekanik darbenin, vulkanize olmuş karışımlara uygulanan kriyojenik öğütme ile geri kazanım yönteminde olduğu gibi, hurda henüz soğuk iken, bir öğütücü vasıtasıyla uygulanması sağlanırsa, çelik içeren vulkanize olmamış karışımların da granül halinde geri kazanılabileceği anlaşılmıştır. Kriyojenik geri kazanım yönteminde, uygulanan işlemler sonucu metalik kumaş hurdalarının ve üzerlerindeki karışımların dağılım (dispersiyon) kaliteleri, yapışma değerleri, fiziksel, reolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Bölüm 2'de, lastik sanayi hurdaları sınıflandırılmış, bu hurdaların kaynakları ve miktarları hakkında kısa bilgiler verilmiştir. Bölüm 3'te, sözü geçen atıkların değerlendirilmesi için dünyadaki uygulamalar anlatılmış, daha önce geri kazanım yöntemleri hakkında yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bölüm 4'te ise, lastik sanayi

atıklarının geri kazanılması yoluyla elde edilen malzemelerin kullanım alanlarından söz edilmiştir.

Bölüm 5'te, metalik kumaş hurdalarının geri kazanımı için kriyojenik yöntemin uygunluğunun incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalar anlatılmıştır. Aynı zamanda, hurdaların soğuma karakteristikleri, soğutma sonrasında sözü geçen malzemelerin özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi için kullanılan deneysel yöntemlerden söz edilmiştir.

Bölüm 6'da, deneyler sonucu elde edilen veriler karşılaştırılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. Bölüm 7'de ise, vulkanize olmamış hurdaların kriyojenik yöntemle geri kazanımı için kurulabilecek bir tesisin maliyet analizi yapılmış, geri kazanımın ülkemizde ve Avrupa'da halen uygulanan çözümlere göre üstünlükleri ve kötü yönleri tartışılmıştır.

2. LASTİK SANAYİ HURDALARININ SINIFLANDIRILMASI

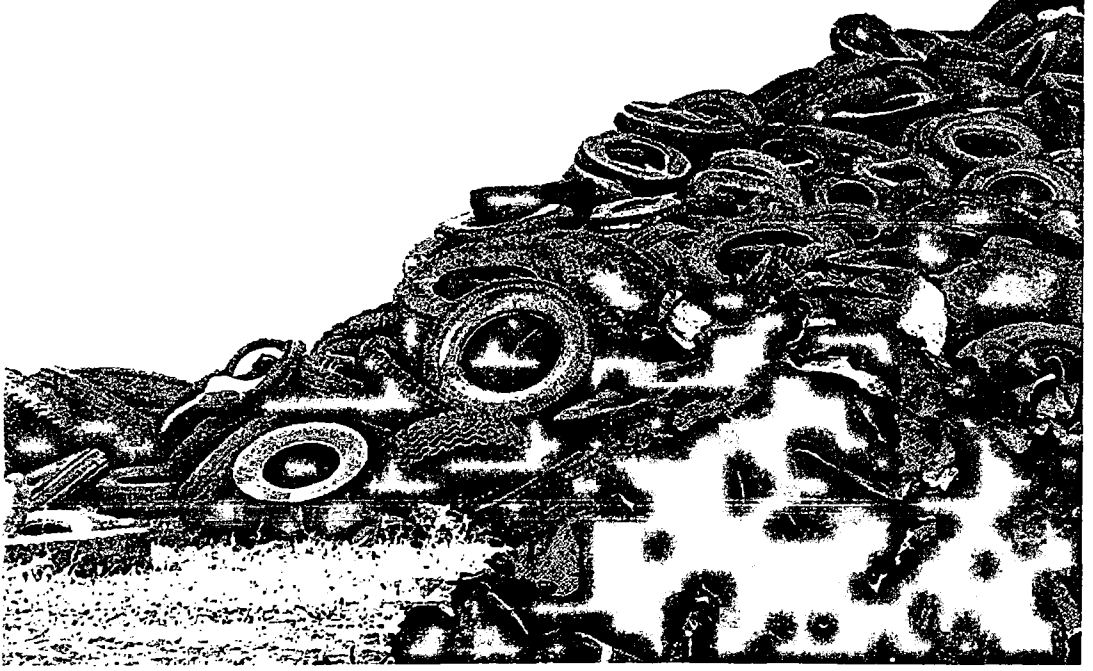
Lastik sanayi hurdalarını üç ana başlık altında toplamak mümkündür:

Kullanılmış lastikler,
Vulkanize olmuş diğer atıklar,
Vulkanize olmamış atıklar.

2.1. Kullanılmış Lastikler

Her yıl yaklaşık olarak Türkiye’de 100 000 ton (Deniz 2002), Avrupa’da 2 500 000 ton (Shulman 2000a), dünyada ise toplam 16 000 000 ton (Beukering 2001) lastik, kullanım ömrünü tamamlamaktadır. Bu miktar, dünya yıllık katı atık miktarının %2’sini oluşturmaktadır. Bu lastiklerin ancak %25-30’u kaplanarak tekrar kullanılmaktadır. Geri kalan %65-70’i ise malzeme olarak geri kazanılmakta, yakılarak enerjilerinden yararlanılmakta ve yasal veya yasal olmayan yollarla depolanmaktadır. Kaplama işleminde ortaya çıkan sıyrılmış taban (tread) kısımları ise, vulkanize olmuş diğer atıklar sınıfında değerlendirilmektedir (Galvagno et al 2002).

Aşağıda Şekil 2.1’de hurdaya ayrılan tüm lastikler, Şekil 2.2’de sıyrılmış taban kısmı atıkları, Şekil 2.3’te ise taban kısmı sıyrılmış atık lastikler görülmektedir.



Şekil 2.1. Kullanılmış lastikler



Şekil 2.2. Kullanılmış lastiklerden sıyrılan taban atıkları



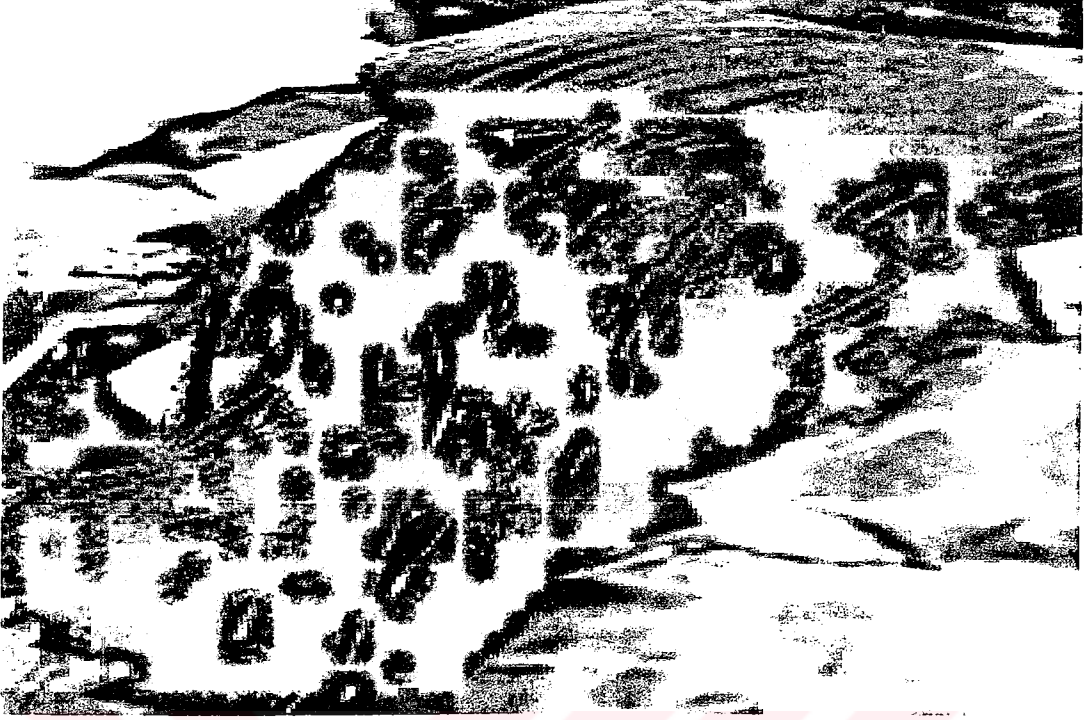
Şekil 2.3. Tabanı sıyrılmış kullanılmış lastikler

2.2. Vulkanize Olmuş Diğer Atıklar

Bu grupta, lastik fabrikalarının kalite kontrol bölümlerinden ve araştırma laboratuvarlarından çıkan atıklar, atık iç lastikler ve lastik pişirme torbaları hurdaları yer alır.

Yeni üretilen lastiklerin yüzeyinde, pişirme kalıplarındaki hatalardan kaynaklanan küçük çıkıntılar bulunabilir. Son ürün kalite kontrolü sırasında bu çıkıntılar, keskin bıçaklar yardımıyla sıyrılarak lastik yüzeyi temizlenir. Kırıntılar ise vulkanize olmuş atıklar sınıfında toplanır. Şekil 2.4'te son ürün kalite kontrol atıkları, Şekil 2.5'te ise pişirme torbası ve iç lastik hurdaları görülmektedir.

Lastik fabrikalarının laboratuvarlarında, hazırlanan karışımın, vulkanizasyon sonrası özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan testler sırasında ortaya çıkan vulkanize olmuş atıklar da son ürün kalite kontrolü atıkları ile birlikte depolanır.



Şekil 2.4. Son ürün kalite kontrol atıkları



Şekil 2.5. Pişirme torbası ve iç lastik hurdaları

2.3. Vulkanize Olmamış Atıklar

2.3.1. Hatalı karışım hurdaları

Lastik üretiminde, lastiğin her bir katmanı için kullanılacak karışım, bu katmandan beklenen performansa ve pişme (vulkanizasyon) karakteristiğine bağlı olarak farklı formülasyonlarda hazırlanır. Karışım hazırlanması esnasında, formülasyondaki veya karıştırıcı cihazlarda oluşan sıcaklık ve hız gibi süreç parametrelerindeki hatalardan dolayı, karışım tekrar kullanılamayacak hale gelebilir. Bu tür karışımlar, vulkanize olmuş hurdalardan ayrı bir bölümde depolanır ve yarı vulkanize hurdalar sınıfında değerlendirilir.



Şekil 2.6. Hatalı karışım hurdaları

2.3.2. Takviye malzemeleri hurdaları

Lastiğin gövde bölümünde, mukavemeti artırmak amacıyla takviye malzemesi olarak kullanılan, naylon, rayon, poliester ve çelik gibi mekanik dayanımı yüksek malzemelerin lastik karışımı ile kaplanması ile oluşturulan kat bezleri (ply) yer almaktadır. Oto lastiklerinde çoğunlukla naylon, rayon ve poliester ipliklerin kaplanması ile elde edilen ve “tekstil kumaş (textile fabric)” adı verilen kat bezleri kullanılmaktadır. Kamyon ve otobüs lastikleri gibi yüksek yük dayanımı gerektiren lastiklerde ise naylon, rayon ve poliester yerine, çelik tercih edilmektedir. Çelik kordların lastik karışımı ile kaplanması yoluyla elde edilen kat bezlerine “metalik kumaş (metallic fabric)” adı verilir.

Takviye malzemeleri, lastik konfeksiyon işleminde kullanılmadan önce, bir dizi kalite kontrol işlemine tabi tutulur. Uygun özelliklerde olmayan takviye malzemeleri, tekstil kumaşlar ve metalik kumaşlar ayrı ayrı olmak üzere hurdaya atılırlar.



Şekil 2.7. Takviye malzemeleri hurdaları

3. LASTİK SANAYİNDE ATIK YÖNETİMİ

Bütün atıkların olduğu gibi, lastik sanayi atıklarının da öncelikle kaynağında azaltılması arzu edilir. Bu atık grubunun en büyük bölümünü kullanılmış lastikler oluşturmaktadır. Eğer belirli koşulları sağlıyorsa, kullanılmış lastiklerin kaplanarak tekrar kullanılması en etkin atık azaltma yöntemidir. Bununla birlikte, kaplanabilmesi için gerekli koşulları sağlamıyorsa, başka geri kazanım tekniklerinin uygulanması yoluna gidilmelidir.

Lastik sanayi atıklarının kauçuk kökenli atıklar olmaları ve çok yüksek oranda organik maddeler içermeleri nedeni ile malzeme ve enerji olarak geri kazanılmaları oldukça verimlidir. Malzeme olarak geri kazanılması, atıklara yüklenen ekonomik değeri artırır ve doğal kaynakların tükenmesini bir ölçüde geciktirir. Bu nedenlerle yakmaya tercih edilmesi gereken bir yöntemdir.

Depolama ise, ekonomik değeri yüksek atıkların değerlendirilmeksizin bekletiliyor olması ve atıkların depolanması sırasında çevreye olan olumsuz etkileri dolayısıyla en ilkel ve verimsiz bertaraf yöntemidir.

Lastik ve kauçuk sanayi atıklarının geri kazanımı ve bertarafı için uygulanan çok sayıda yöntem vardır. Bu bölümde, adı geçen yöntemler detaylarıyla anlatılmaktadır.

3.1. Yeniden Kullanma

Kullanılmış lastiklerin geri kazanım yöntemlerinden en verimlisi “kaplama”dır. Bir lastik, kullanım ömrü boyunca, toplam ağırlığının %10-20 ‘sini kaybeder. Bu kayıp, taban bölümünün %30-40’ının sürtünme sonucu aşınarak, ince granüller halinde havaya karışması nedeni ile olur.

Lastiğin aşınma derecesini belirtmek üzere “taban diş derinliği (TWI, Tread Wear Index)” kavramı tanımlanmıştır. TWI, lastik taban bölgesinde bulunan bir dişin en dış noktasının diş tabanına olan uzaklığı olarak tanımlanır. Kullanılmış bir otomobil lastiğinin TWI değeri 1.6 mm’den büyükse ve gövde bölümünde herhangi bir hasar yoksa, lastik, kaplanarak tekrar kullanılabilir. Eğer lastiğin kullanıldığı araç 3.5 ton’dan ağır ise TWI limiti 1 mm’dir. Bu durumda, kısmen aşınmış olan taban bölümü, lastik gövdesinden, keskin bıçaklar yardımıyla sıyrıldıktan sonra, bir kereye mahsus olmak üzere, gövde kısmı yeni bir taban ile kaplanabilir (UK Environment Agency Tyres Report 2001).

Kaplamada kullanılacak olan taban karışımı hazırlanırken, sıyrılmış taban bölümünün öğütülmesinden elde edilen rejenere lastik tozundan da ilave edilebilir. (Shulman 2000a). Yeni taban gövdeyle “sıcak yöntem” ve “soğuk yöntem” olmak üzere iki şekilde birleştirilebilir. Sıcak yöntemde, yeni lastik yapımında kullanılan teknik uygulanır. Eski gövde ve hazırlanan yeni taban karışımı, aralarına sürülen ve hızla vulkanize olabilen bir bağlayıcı vasıtasıyla birbirlerine yapıştırıldıktan sonra birlikte tekrar vulkanize edilirler. Soğuk yöntemde ise taban bölümü, karışıma, çekme (extrusion) yolu ile istenen şekil verilerek hazırlanır ve bir ön vulkanizasyon işlemine tabi tutulur. Daha sonra gövdeye, sıcak yöntemde göre daha düşük sıcaklık ve basınç uygulanarak yapıştırılır.

Yeni bir lastiğin üretiminde ortalama 4.8 kg lastik karışımı kullanılırken, kaplama işleminde sadece 2-3 kg yeni karışım ilavesi ile, aynı performansı sağlayabilecek bir lastik elde etmek mümkündür. Böylece %35-60 oranında malzeme tasarrufu yapılmış olur (Shulman 2000b).

Kaplama işleminin en yaygın olarak uygulandığı alanlar çok sık aralıklarla değiştirilen uçak lastikleri ve genellikle zor şartlarda kullanılmayan kamu araçları lastikleridir.

3.2. Geri Kazanım

3.2.1. Fiziksel yöntemler

Uygulanan bütün fiziksel geri kazanım yöntemlerinin ortak noktası, atığa dışarıdan herhangi bir fiziksel etki yapılmasıyla boyutunun küçültülmesi ve içerdiği çaprazbağlara zarar verilmesidir. Bütün geri kazanım yöntemlerinde sadece çaprazbağlara değil, ana zincirdeki C-C bağlarına da bir miktar zarar verileceğinden, geri kazanım ürününün özelliklerinin, başlangıçtaki malzemenin özelliklerine kıyasla daha kötü olması sonucu da kaçınılmazdır. Yöntemin uygulanabilir olup olmadığına, üründen beklenen özellikler ve geri kazanım işleminin maliyeti analiz edilerek karar verilir.

3.2.1.1. Mekanik yöntem

Bu yöntem, bütün haldeki atık lastiklerin, 20 µm çapında granüllere kadar öğütülmesi işlemlerinin tümünü kapsar.

Avrupa Normalizasyon Merkezi (CEN) iş anlaşmasına göre, atık lastiklerin öğütülmesi sonucu elde edilen ürünler, boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Buna göre 300 mm'den büyük ürünlere parçalanmış ürün, 300-40 mm boyutuna kadar olanlara dilimlenmiş ürün, 50-10 mm boyutundakilere kırıntı ürün, 40-0 mm boyutundakilere ise lastik tozu (buffing) adı verilir (CEN Workshop Agreement 14243, 2002).

Mekanik yöntemde ilk önce atık lastiklerin jantları bir hidrolik pres yardımıyla sökülür. Jantları ayrılmış olan lastikler, dilimleyiciye alınarak kaba parçalara dilimlenir. Bu hali ile atıklar, enerji elde etmek üzere yakma işlemleri için uygun boyuttadırlar.

Dilimlenen lastikler, daha küçük parçalara ayırmak için ilk önce kaba bir öğütücüye alınır. Bu öğütücü, zıt yönde ve silindirleri üzerinde bıçaklar bulunan iki silindirli bir öğütücüdür. Öğütülen ürün içindeki tekstil safsızlıklarının büyük bir kısmı hava

üflenmesi yolu ile, çelik safsızlıklarının büyük bir kısmı ise mıknatıslandırma yolu ile giderilir. Üflenmiş hava içerisinde kalan tekstil ve beraberinde bir miktar lastik kalıntıları çamur halinde depo sahalarının nötralizasyonunda kullanılır. Çelik ve beraberinde taşıdığı bir miktar lastik kalıntıları ise ilk önce yakılarak lastiğin enerjisi geri kazanılır, geriye kalan çelik ise ayrıca değerlendirilir.

Kaba öğütme adımında elde edilen ürün, daha sonra, 0-40 mm boyutundaki ince ürünlere öğütülmek üzere ayrı bir öğütme sistemine alınır. Burada elde edilen ürünlerin tane boyutları bir elek sistemi vasıtasıyla kontrol edilir. Bu aşamada ayrıca kalan tekstil, çelik, cam ve küçük taş safsızlıkları da eleme yolu ile giderilir.

Öğütme sisteminin her aşamasından çıkan ince toz emisyonları, bir hava filtresi ile kontrol edilir (Routing Rubberrecycling Granuband BV 2003).

Şekil 3.1’de mekanik yöntemle geri kazanım uygulayan bir tesisin akış diyagramı görülmektedir (Capelle et al 1997).

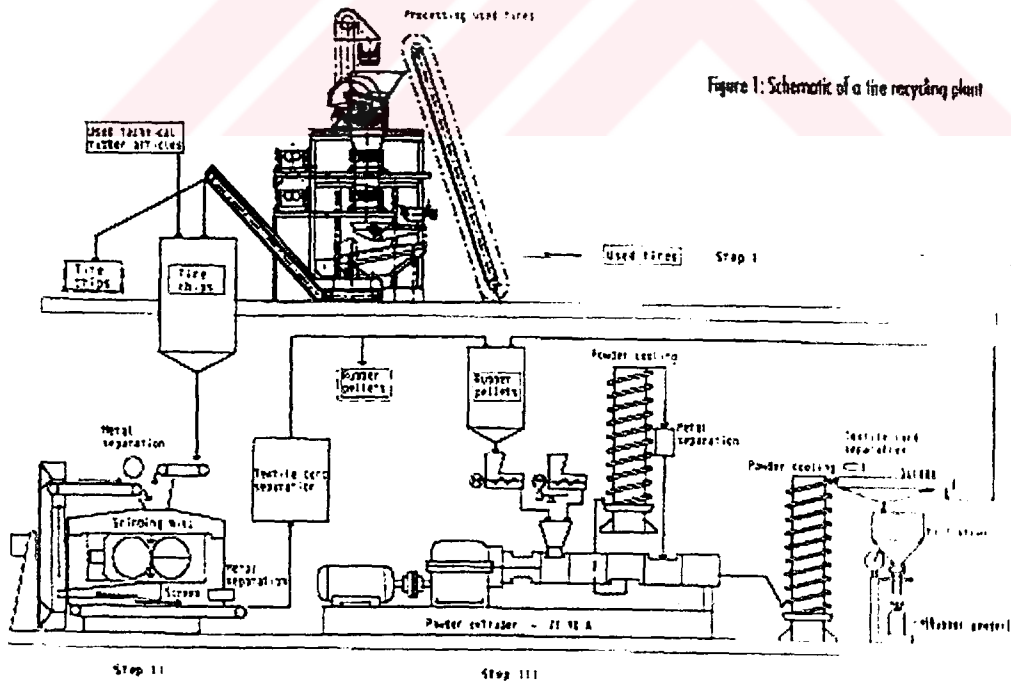


Figure 1: Schematic of a tire recycling plant

Şekil 3.1. Mekanik yöntemle geri kazanım yapan bir tesisin akış diyagramı

Mekanik yöntemle geri kazanım, en yaygın olarak uygulanan tekniktir. Hollanda'nın Amsterdam şehrinde bulunan Granuband BV firması, yılda 25 000 ton atık lastiği bu şekilde değerlendirmektedir (Study-Visit on Share of Experience on Tyre Recycling, 2003).

3.2.1.2. Termomekanik yöntem

Termomekanik yöntemle geri kazanımda lastik kırıntıları, iki silindri bir karıştırıcı içinde ezilir. Ezilme esnasında sürtünme dolayısıyla ısınma meydana gelir. Mekanik etkinin ve ısınmanın yardımıyla malzeme yumuşar ve kısmen devulkanize olur. Yumuşayan kısım dar silindir aralığından geçer, henüz yumuşamamış ve bağ yapısı bozulmamış olan kısım ise geçemez. Bu işleme devam edilerek kısmen devulkanize olmuş malzeme, rejenere lastik olarak geri kazanılır.

Bu işlem ayrıca karışıma bazı devulkanizasyon yağları da ilave edilerek yapılabilir. Bu durumda verim daha yüksektir.

Başlangıçtaki malzemenin özelliklerine daha yakın bir ürün elde etmek için ise vulkanize olmuş atık, bir çözücü içerisinde ısıtılarak şişirilir ve daha sonra silindirden geçirilir (Adhikari et al 2000).

3.2.1.3. Mikrodalga tekniği

Mikrodalga tekniğinde, vulkanize olmuş atıktaki C-S ve S-S bağlarını parçalamak üzere, belirli frekansta ve belirli enerji düzeyinde mikrodalga uygulanır. Bu dalgaların enerjisi, C-C ana zincirine zarar vermeyecek düzeydedir.

Mikrodalga tekniği ile devulkanizasyonu ilk olarak Goodyear Tire & Rubber Company adına Navotany, Marsh, Masters ve Tally gerçekleştirmiş ve bu çalışmalarını patent altına almışlardır (Warner 1994).

Mikrodalga tekniğinin uygulanabilmesi için atığın polar yapıdaki kauçuk türlerinden oluşması gerekmektedir. Bu nedenle etilen-propilen dien terpolimeri (EPDM)

hortumlar, butil (IIR) hortumlar ve EPDM lastik pişirme torbaları ve ağırlıklı olarak doğal kauçuktan (NR) oluşan lastik taban bölümü atıkları mikrodalga tekniği ile verimli bir şekilde geri kazanılabilmektedir. Geri kazanım ürünleri, yeni hazırlanan karışımlara belirli oranlarda karıştırılarak, birlikte tekrar vulkanize edilebilir. Bu yolla daha ucuza elde edilen vulkanize edilmiş ürünler, başlangıçtaki ürüne oldukça yakın özellikler göstermektedir (Warner 1994).

Uygun yapıdaki vulkanize olmuş atıkların devulkanizasyonu için gereken mikrodalgalar, 260 °C'nin üzerinde bir ısı enerjisi oluşumuna neden olmaktadır. Isıtılan ürün, çekme makinası (extruder) yardımıyla işlenebilmektedir (Adhikari et al 2000).

3.2.1.4. Ultrasonik yöntem

Ultrasonik yöntemde de mikrodalga tekniğinde olduğu gibi vulkanize lastik atıklarında C-S ve S-S bağlarını kırarak, başlangıçtaki lastik karışımına yakın özelliklere sahip bir ürün elde etmek üzere dışarıdan bir enerji verilmesi esastır. Ultrasonik yöntemin mikrodalga tekniğine göre en önemli üstünlüğü polar olmayan kauçuk türlerinden oluşan atıklara da uygulanabilmesidir (Isayev et al 1995).

Ultrasonik enerji yolu ile oluşturulan ultrasonik alan, çeşitli genliklerde ve yüksek frekanslarda titreşimler yaratarak, molekül yapısında parçalanmaya neden olur. Bu özellikten yararlanarak atık yapısındaki çaprazbağlar parçalanabilir.

Ultrasonik devulkanizasyon, devulkanize edilecek atığın türüne bağlı olarak farklı şekillerde tasarlanmış plastik çekme makinalarında gerçekleştirilir. 120 °C'de sabit vida sıcaklığında yumuşatılan atık, ultrasonik enerjinin uygulandığı odadan geçirilerek devulkanize edilir.

Ultrasonik yöntem ilk olarak 1973'te Pelofsky tarafından uygulanmış ve patent altına alınmıştır. Bu yöntemde vulkanize olmuş katı atık, kendisini oluşturan bileşenlerin vulkanize olmadan önce içinde çözüldüğü bir çözücü içerisine daldırılır ve bu sistem ultrasonik dalgalara maruz bırakılır. Çözünmenin tamamlandığı anda dalgalar kesilir

ve çözücü uzaklaştırılarak, devulkanize olmuş ürün geri kazanılır. 1987'de Okuda ve Hatano tarafından yeni bir patent alınmıştır. Bu çalışmada Pelofsky'nin buluşu geliştirilerek, daha düşük frekansta ve daha düşük enerji taşıyan ultrasonik dalgalar kullanılmıştır. Son olarak Isayev ve arkadaşları tarafından 1995'ten itibaren ultrasonik devulkanizasyonun çekme yolu ile uygulanmasına ait çok sayıda çalışma yapılmış ve patent altına alınmıştır (Adhikari et al 2000).

3.2.1.5. Kriyojenik öğütme

Vulkanize lastik atıklarının kriyojenik yöntemle geri kazanımı, 1960'larda Kuzey Amerika'da keşfedilmiştir. Halen aynı bölgede lisanslı olarak kriyojenik öğütme yapan 12 tesis bulunmaktadır (Leyden 1991). Kriyojenik öğütme ile geri kazanım ürünlerinin %70-75'i ilk hali ile, devulkanize edildikten sonra veya çeşitli değişikliklere uğratıldıktan sonra lastik karışımlarına katılmakta, geri kalan kısmı ise asfalt uygulamaları başta olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Klingensmith 1991).

Kriyojenik yöntemde, mümkün olduğu kadar küçük parçalara ayrılmış atık, ilk önce sıvı N₂ içerisinde camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa (-60 ve -90 °C aralığına) kadar soğutulur ve kırılgan hale getirilir. Daha sonra yine sıvı N₂ ile soğutulan bir silindir sisteminde öğütülerek toz halde geri kazanılır. Bu yöntemle, tanecik boyutu 388 - 20 µm aralığında olan ürünler elde etmek mümkündür. Tanecik boyutu, sıvı N₂'a daldırma süresi ile kontrol edilir. Ürün, silindir çıkışındaki bir elek sistemi yardımıyla tanecik boyutlarına göre fraksiyonlandırılır (Klingensmith 1991, Sharma et al 1997).

Kriyojenik yöntemde 1 kg lastiği öğütmek için yaklaşık 0.9 kg sıvı N₂ gereklidir ve diğer öğütme ile geri kazanım yöntemlerine kıyasla çok pahalı bir yöntemdir. Fakat, toz halde ürün kalitesi açısından oldukça üstündür. Kriyojenik yöntem ile elde edilen taneciklerin yüzey düzgünlüğü nedeni ile, maliyet düşürücü olarak içinde kullanıldığı yeni karışımların işlenmesi esnasında, çiğ (vulkanize olmamış) lastik içinde hava kabarcığı oluşumu gibi önemli bir problemi önlemesi nedeniyle de oldukça faydalıdır. Ayrıca son ürünün mekanik özelliklerine olumsuz yönde etkisi, diğer

öğütülmüş atıklara kıyasla çok daha azdır. Yüzeyi aktive edilerek, takviye edici dolgu maddesi olarak kullanılan rejenere lastiğin üretiminde de kriyojenik işlem ürünleri tercih edilmektedir (Eggleton et al 1991, Kim et al 1997, Sharma et al 1997).

Kriyojenik yöntemi diğerlerinden keskin bir hat ile ayıran en önemli üstünlüğü, atığın beraberinde taşıdığı çelik gibi safsızlıkların da öğütme sonrasında çok ince halde iken, mıknatıslandırma gibi işlemlerle, oldukça verimli bir şekilde ayrılabilmesidir (Crane et al 1978).

İstenen tane büyüklüğü ve atığın türüne göre kriyojenik öğütme maliyeti 0.20–0.40 \$/kg civarındadır. Genellikle sert lastikler daha kolay öğütülebilirler. Öğütülmüş ürün direkt olarak karışım hazırlamada yardımcı bileşen olarak kullanılabilmesi gibi devulkanizasyon ve piroliz gibi geri kazanım işlemlerinde de kullanılabilir (Kirk Othmer 1982).

3.2.2. Kimyasal yöntemler

3.2.2.1. Asit kazanında ısıtma yöntemi

Lastik kökenli atıkların kimyasal yöntemlerle geri kazanımı, 1881’de N.Chapman Mitchell’in “Asitli Kazanda Isıtma Yöntemi” ni geliştirmesi ile başlamıştır (Schaefer et al 1959). Bu yöntemde öğütülmüş atık, derişik sülfirik asit veya muriatik asit çözeltisi içinde saatlerce kaynatılarak, içerdiği tekstil bileşenleri gibi safsızlıklar çözültüye alındıktan sonra lastik yıkanır ve yüksek basınçlı buhar ile ısıtılarak devulkanize edilir.

Bu yöntemin en büyük dezavantajı, eğer yıkama sırasında asit tamamen uzaklaştırılmazsa, devulkanize olmuş lastiğin yaşlanma özelliklerinin çok kötü olmasıdır. Ayrıca bisiklet lastikleri gibi çok yüksek oranlarda kükürtle vulkanize edilen ürünlerin atıkları geri kazanılıyorsa, çözücü etkisiyle serbest hale geçen bir miktar kükürdün tamamen uzaklaştırılmaması nedeniyle yeniden vulkanizasyon kontrollü olarak yapılamamaktadır.

Bu yöntemin eksikliklerinin giderilmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucu 1899'da Arthur H. Marks, "Alkali ile Isıtma Yöntemi" ni geliştirmiştir (Schaefer et al 1959).

3.2.2.2. Alkali ile ısıtma yöntemi

Bu yöntemde öğütülmüş atık, yüksek basınç altında 20 saat kadar seyreltik kostik soda çözeltisi içinde ısıtılmaktadır. Böylece, tek adımda safsızlıkların giderilmesi, serbest kükürt oluşumunun engellenmesi ve devulkanizasyon mümkündür. Devulkanizasyon tamamlandıktan sonra çözelti uzaklaştırılmakta ve ürün kazanılmaktadır.

Her iki yöntemde de kullanılan ısıtıcı reaktörler tek ceketli ve yatay otoklavlardır. 1.7-6.9 MPa aralığında gerekli basınç, kızgın buharla sağlanmaktadır.

Asit ve alkali yöntemlerinde sadece çok iyi öğütülmüş NR atıkları verimli bir şekilde geri kazanılabilmektedir. Ayrıca çözeltilerin temizlenerek tekrar kullanılmasının mümkün olmaması, ürünün yıkanması ve kurutulması esnasında çok yüksek miktarlarda su ve enerji tüketilmesi, önemli boyutlarda su ve hava kirliliğine yol açması nedenleriyle bu yöntemlerden vazgeçilmiştir. Daha temiz ve ucuz teknolojiler bulunması yoluna gidilmiş ve "Geri Kazanım Yöntemi (Reclaimator Method)" geliştirilmiştir.

3.2.2.3. Geri kazanım yöntemi

Bu yöntemin , diğer devulkanizasyon tekniklerinden en büyük üstünlüğü sürekli ve kuru bir yöntem olmasıdır (Singleon 1982). Safsızlıklarından arındırılmış ve öğütülmüş atık, sürekli bir şekilde geri kazanılmaktadır. Geri kazanım reaktörü (reclaimator), bir besleme konisi, hemen sonrasında atığın devulkanizasyon yağları ile karıştırıldığı ve yumuşatıldığı bir oda ve bir vidalı çekme makinasından ibarettir. Atığın sistemde alıkonma süresi 30 dakika civarında ve çalışma sıcaklığı 120-200 °C aralığındadır. Çalışma sıcaklığı ve kullanılan devulkanizasyon yağlarının türleri, atığın bileşimine göre farklılık gösterir. Bu yöntemin başlangıcındaki safsızlık

giderme işleminden kurtulmak üzere yapılan çalışmalarda “Engelke Yöntemi” geliştirilmiştir.

3.2.2.4. Engelke yöntemi

Bu yöntemde öğütülmüş vulkanize atık, içerdiği safsızlıkların karbonlaşabileceği kadar yüksek sıcaklıklarda, 10-20 dakika süresince, küçük otoklavlarda bekletilerek devulkanize edilir (Singleton 1982).

3.2.2.5. Devulkanizasyon kimyasallarının kullanıldığı diğer yöntemler

II. Dünya Savaşı sonrasında sentetik kauçuk tüketiminin artması dolayısıyla, geri kazanılan atıkların büyük bölümü sentetik kauçuk kökenli olmuştur. Bu nedenle alışlagelmiş yöntemlerle başarılı bir devulkanizasyon olanaksız hale gelmiştir. Bu probleme çözüm getirmek üzere, 1950’lerde devulkanizasyon yardımcısı olarak aromatik merkaptanlar ve fenolik disülfürler keşfedilmiştir (Whitby et al 1954). Bu kimyasallar, devulkanizasyon yağları yardımıyla şişirilen atıktaki çaprazbağları ısı ve basınç etkisi altında parçalamaktadır.

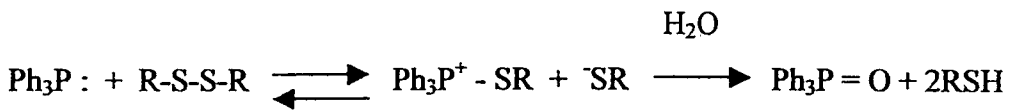
Günümüzde en çok kullanılmakta olan devulkanizasyon yardımcıları: dibenzil disülfür, difenil disülfür, diamil disülfür, fenol disülfürler, bis (alkoksi aril) disülfürleri, butil merkaptanlar, ksilen merkaptanları, butil tiyofenoller ve ksilen tiyolleridir. Bu kimyasallardan hangilerinin, hangi tür çaprazbağları (mono, di, poli) daha kolay parçaladıkları yapılan uzun çalışmalar sonucu belirlenmiştir (Adhikari et al 2000, Warner 1994).

Tablo 3.1’de farklı devulkanizasyon yardımcılarının en etkili olduğu çaprazbağ türleri ve etki mekanizmaları belirtilmektedir (Adhikari et al 2000).

Tablo 3.1. Farklı devulkanizasyon kimyasallarının özellikleri

Kimyasal maddenin adı	Çaprazbağlara etkiye mekanizması
Trifenilfosfin	Polisülfidik bağları monosülfidik bağlara ve daha kısa disülfidik bağlara parçalar
Sodyum di-n-bütül fosfit	Di ve polisülfidik çaprazbağları parçalar
Propan-tiyol / Piperidin	Polisülfid zincirlerini parçalar
Hekzan-1-tiyol	Disülfid ve polisülfid zincirlerini parçalar
Ditiyoeritrol	Disülfid bağlarını iki tiyol grubuna parçalar
Lityum alüminyum hidrit	Disülfid ve polisülfid bağlarını parçalar
Benzen içinde fenil lityum	Disülfid ve polisülfid bağlarını parçalar
Metil iyodür	Monosülfid zincirlerini parçalar

Devulkanizasyon kimyasallarının etki mekanizmalarına örnek olarak, trifenil fosfinin disülfidik çaprazbağları parçalama mekanizması verilebilir.



Şekil 3.2. Trifenil fosfinin disülfidik çaprazbağları parçalama mekanizması

Devulkanizasyonun başarısı, ürünün çaprazbağ yoğunluğu ve molekül ağırlığı ölçülerek kontrol edilir. 2002 yılında Horikx'in yaptığı çalışmada devulkanizasyon başarısını formülize etmiştir (Antonio 2002).

Horikx'e göre ;

Ana zincirde parçalanma meydana geldiğinde, çözünebilen fraksiyon ve çaprazbağ yoğunluğundaki bağlı düşüş arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$1 - \frac{V_f}{V_i} = 1 - \frac{(1 - (S_i + S_f)^{1/2})}{(1 - S_i^{1/2})^2} \quad (3.1)$$

Burada;

V_i = Devulkanizasyon öncesi çaprazbağ yoğunluğu

V_f = Devulkanizasyon sonrası çaprazbağ yoğunluğu

S_i = Devulkanizasyon öncesi çözünebilen fraksiyon

S_f = Devulkanizasyon sonrası çözünebilen fraksiyon

Çaprazbağ parçalanması için çaprazbağ yoğunluğundaki bağıl düşüş ise aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$1 - \frac{V_f}{V_i} = 1 - \frac{\gamma_f \times (1 - (S_i + S_f)^{1/2})}{\gamma_i \times (1 - S_i^{1/2})^2} \quad (3.2)$$

Burada;

γ_i = Devulkanizasyon öncesinde, zincir başına çaprazbağlı birimlerin ortalama sayısı,

γ_f = Devulkanizasyon sonrasında, zincir başına çaprazbağlı birimlerin ortalama sayısıdır.

Bu eşitlikler yardımıyla devulkanizasyon süreci kontrol edilerek, çaprazbağların seçimli olarak parçalanması yönünde gerçekleştirilebilir.

Devulkanize lastik, çoğunlukla yeni hazırlanan karışımlarda dolgu maddesi olarak kullanılır. Bu karışımlarda viskoziteyi artırması, ön pişme zamanını ve toplam pişme süresini kısaltması, bekleme esnasında yaşlanmayı artırması, yapışma kabiliyetini azaltması, gerilme-uzama özelliklerini kötüleştirilmesi, sıçrama ve aşınma dirençlerini azaltması nedeniyle kullanım miktarları sınırlıdır (Sombatsompop et al, 2002). 177 μm 'den daha ince öğütülmüş vulkanize atıkların devulkanizasyon ürünleri 9 phr (part

per hundred rubber) civarında kullanıldığında kabul edilebilir özellikler elde edilebilmesine rağmen, 300-400 µm'ye öğütülmüş atıklardan elde edilen ürünler ancak 5-7 phr oranında kullanılabilirler.

Bu limitleri genişletmek üzere yapılan bir çalışmada devulkanizasyon kimyasalları, 150°C'den yüksek sıcaklıklarda sıcak yöntem ile atığa katılmıştır. Yeni hazırlanan bir karışıma, hem alışılmış yöntemlerle devulkanize edilen ürün, hem de üzerinde çalışılan sıcak yöntemle devulkanize edilen üründen eşit miktarlarda karıştırılarak karışımın fiziksel, mekanik ve reolojik özellikleri incelenmiştir. İkinci grup örneklerde, diğer özellikler sabit kalmak üzere, sadece aşınma direnci ve esneme çatlama direncinde küçük bir düşüş görülmüştür (Chandra 2002).

3.2.3. Piroliz

Isıl dönüştürme yöntemleri temel olarak üç gruba ayrılabilir:

Direkt yakma,
Gazlaştırma,
Piroliz.

Bunların arasında, malzemenin en verimli şekilde geri kazanıldığı yöntem pirolizdir. Piroliz, malzemenin oksijensiz ortamda indirekt ısıtılması ile ısıl bozunmaya uğratılması işlemidir. Piroliz reaktörü, içinde çok sıcak seramik bilyalar bulunan ve dönen bir tamburdan ibarettir. Literatürde 480 °C'den 680 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz uygulamalarından bahsedilmektedir (Galvagno et al 2002, Adhikari et al 2000).

Piroliz işlemi, piroliz reaktöründe ardısıra meydana gelen tepkimeler yoluyla gerçekleşir. Başlangıçta organik malzeme ısıl parçalanmaya uğratılmak üzere piroliz reaktörüne beslenir. Parçalanma sonucunda, uçucu faz ve katı kalıntı fazı olmak üzere iki faza ayrılır. Uçucu faz, istenirse kısmen yoğunlaştırılarak sıvı ve gaz olarak iki fraksiyona ayrılır. Temel piroliz ürünleri şunlardır:

Çoğunluğu hidrojen, metan ve karbon oksitlerinden oluşan gaz fraksiyon,
Su, katran ve yağlardan oluşan sıvı fraksiyon,
Karbon ve küllerden (metaller, oksitler ve inert maddeler) oluşan katı fraksiyon.

Piroliz verimi ve oluşan üç fraksiyonun miktar ve bileşimleri, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, alıkonma süresi ve beslemenin tane boyutu gibi süreç parametrelerine bağlıdır. Örneğin, çalışma sıcaklığı yükseldikçe, ürün gaz fraksiyonunun miktarı artarken katı kalıntı miktarı azalır. Bunun yanısıra gaz ve yağın bileşimi de değişiklik gösterir (Galvagno et al 2002). Piroliz uygulamaları, çoğunlukla yüksek miktarda karbon siyahı elde etmek amacıyla güder. Bunun en bilinen örneği Tosco-II yöntemidir.

Tosco-II yönteminde atık lastikler, 480–549 °C’lerde piroliz edilmektedirler (Kirk Othmer 1982). Elde edilen yağ buharı bir fraksiyonlayıcıda yoğunlaştırılarak kazanılmakta ve sıvı yakıt (fuel oil) olarak kullanılmaktadır. Gaz, seramik bilyaları ısıtmak üzere direkt olarak yakılmaktadır. Karbon siyahı ise çelik ve diğer kirleticilerden kurtarıldıktan sonra, pellet haline getirilerek kullanıma hazırlanmaktadır. Elde edilen karbon siyahının takviye edici özelliği düşük olduğundan, sadece dolgu maddesi olarak kullanılması uygundur.

Piroliz esnasında üretilen yağ, ayrıca benzen, toluen, ksilen ve limonen gibi değerli kimyasal bileşikler de içerir. Bunlar özellikle lastik ve tarım ilacı endüstrilerinde kullanılan kimyasallardır (Boughton 2001).

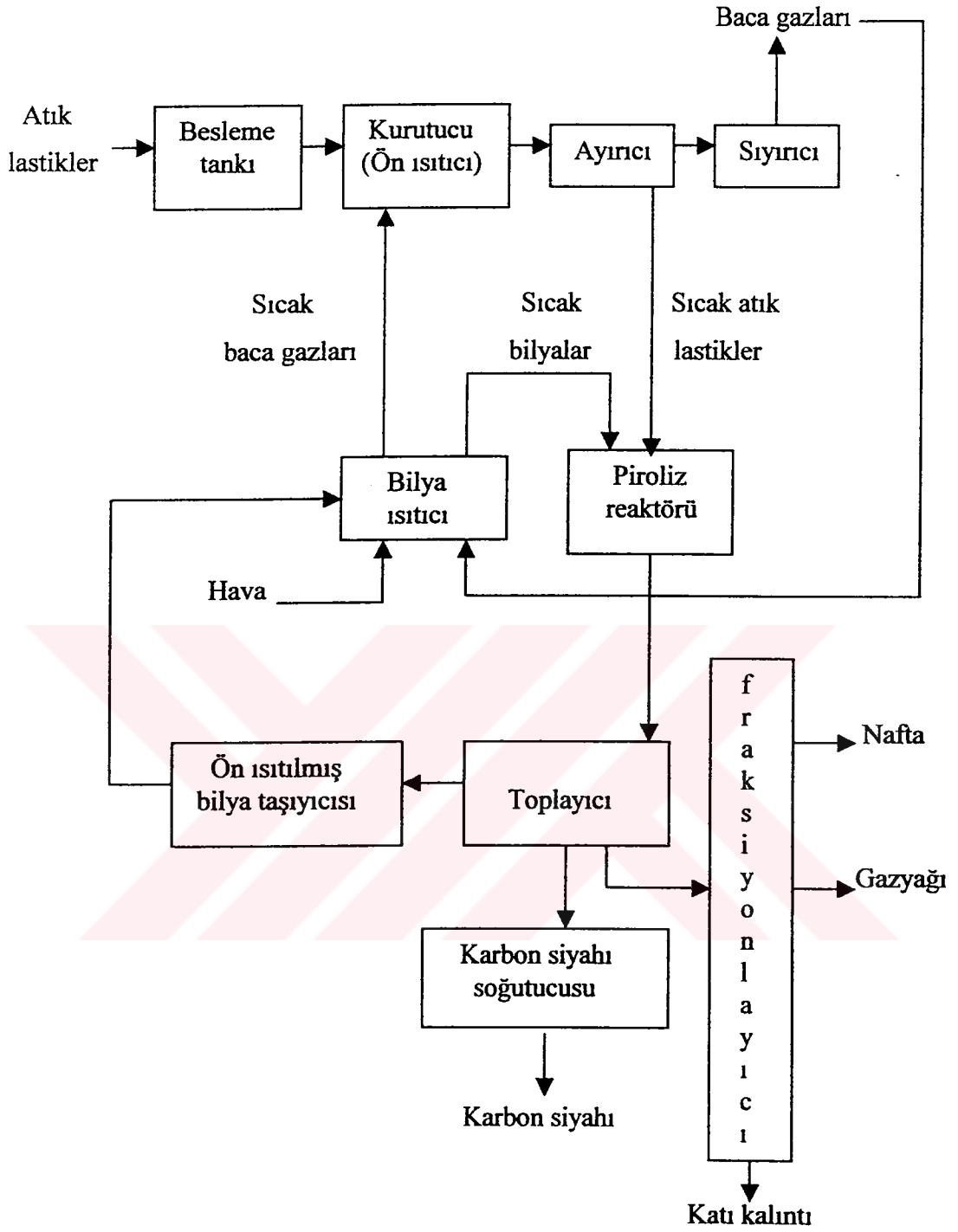
Tosco-II yöntemi ile çalışan bir pilot tesiste günde 13.5 ton atık lastik piroliz edilerek, 0.5-0.6 m³ yağ, 1270-1540 kg karbon siyahı ve 190-220 kg çelik elde edilmektedir (Adhikari et al 2000).

Napoli et al (1997), kömür yakan güç santrallerinde, kömür ile birlikte yakılabilecek bir yakıt elde etmek üzere atık lastikleri atmosferik basınçta ve azot ortamında pirolize uğratmıştır. Deneyler izotermal koşullarda, 380, 450 ve 550 °C’lerde yapılmıştır. Piroliz sonrasında elde edilen katı, sıvı ve gaz fraksiyonlarının bileşimleri, piroliz sıcaklığı ile ilişkilendirilmiş, 450 °C’de 15 dakika süre piroliz

uygulanması sonucu maksimum miktarda katı yakıt elde edildiği sonucuna varılmıştır. Elde edilen katı yakıtın termofiziksel özellikleri incelenerek, toz kömüre çok yakın olduğu ve herhangi bir değişiklik gerektirmeksizin, güç santrallerinde kömürle birlikte temel yakıt olarak kullanılabileceği grlmştr.

Sainz-Dianz et al (1997) tarafından da odun kökenli atıklar ve atık lastikler ayrı ayrı, pilot ölçekli bir alevli piroliz reaktöründe pirolize uğratılmıştır. Sıcaklık, yakıt/hava oranı ve sıcaklık dağılımına göre tepkime süresi, gaz ve karbon siyahı verimi, oksijen düzeyleri, SO₂ ve NO_x emisyonları ve piroliz gazı bileşimi incelenmiştir. Odun atıklarından ve atık lastiklerden elde edilen piroliz gazlarının ısıl değerlerini ve piroliz sonucunda oluşan emisyonları karşılaştırmıştır.





Şekil 3.3. Tosco-II yöntemi akım şeması

3.3. Bertaraf

3.3.1. Yakma

Atık lastiklerin yakılarak enerjilerinin geri kazanılmasında iki temel uygulama mevcuttur:

Yakma tesislerinde (incinerator) ve buhar kazanlarında yakılarak elektrik ve ısı enerjisi elde etmek,

Çimento fırınlarında kömür ve sıvı yakıtlara alternatif bir yakıt olarak yakmak.

Araç lastiklerinin ortalama bileşimi Tablo 3.2’de görülmektedir (Deniz ve Alataş 2001).

Tablo 3.2. Araç lastiklerinin ortalama bileşimi

Malzeme	Otomobil lastiği	Kamyon lastiği
Kauçuk / Elastomer	% 47	% 45
Karbon siyahı / Silika	% 21.5	% 22
Metal	% 16.5	% 25
Tekstil	% 5.5	-
Çinko oksit	% 1	% 2
Kükürt	% 1	% 1
Katkı maddeleri	% 7.5	% 5

Görüldüğü gibi bir atık lastik %90’dan fazla organik madde içerir ve ortalama 32-34 MJ/kg ısıl değere sahiptir. Tablo 3.3’te belirtilen diğer yakıtların ısıl değerleri ile kıyaslandığında, lastiğin mükemmel bir enerji kaynağı olduğu daha iyi anlaşılabilir (Deniz ve Alataş 2001).

Tablo 3.3. Bazı yakıtların ısı değerleri

Malzeme	Lastik	Sıvı yakıt (Fuel oil)	Linyit	Kok kömürü	Taş kömürü	Odun
Isıl değer (MJ/kg)	32-34	41	25	30	30	10-18.5

3.3.1.1. Enerji elde etmek üzere yakma

Buhar kazanlarında yakılarak atık lastiklerden ısı enerjisi elde edilmesi, ilk olarak 1975 yılında Goodyear Tire & Rubber Company tarafından gerçekleştirilmiştir. "Lucas Fırını" adı verilen bir buhar kazanında saatte 1400 kg atık lastik yakılmış ve 11 300 kg buhar üretilmiştir. Bu fırının tasarımındaki eksiklikler nedeni ile kül kalıntılarının fırında tıkanmalara sebep olması ve baca gazlarının dönemin emisyon standartlarına uymaması nedenleriyle kapatılmıştır (Kirk Othmer 1982). Lucas Fırını ile yaşanan olumsuzlukların giderilmesi için çalışılmış ve yeni buhar kazanları tasarlanmıştır.

İngiltere'de 20 yıldan fazla süredir, lastik üreticilerinin kendi atıklarını toplayarak yaktığı bir tesis, ELM Energy and Recycling Ltd. tarafından işletilmektedir (UK Environment Agency Tyres Report 2001). Bu tesiste her yıl 100 000 ton atık lastik yakılarak 25 MWh elektrik enerjisi üretilmektedir. Uygulanan yöntemde ayrıca atıklardan çelik, çinko oksit ve kalsiyum tuzları da geri kazanılmaktadır. Bu tesisin 1992 yılına ait emisyon limitleri Tablo 3.4'te gösterilmektedir.

Tablo 3.4. ELM Energy and Recycling Ltd. 'in 1992 yılı emisyon limitleri

Kirletici	Emisyon limiti (mg/m³)
Kükürt dioksit	300
Azot oksitleri	150
Toplam tanecik	30
Kadmiyum	0.2
Civa	0.2
Nikel ve Arsenik	1
Kurşun, krom, bakır ve mangan	5
Hidroklorik asit	20
Karbon monoksit	50
Uçucu organik maddeler	20

Tablo 3.5'te alışılmış yöntemlerle (kömür, sıvı yakıt (fuel oil) ve doğalgaz yakarak) enerji üreten tesislerin emisyon değerleri yer almaktadır. Bu değerler, 1 GJ enerji elde etmek için belirtilen yakıtın yakılması sonucu oluşan emisyon değerleridir. Atık lastik yakılması ile ilgili veriler ELM Energy and Recycling Ltd 'in 1995 yılında tam kapasite çalıştığı bir dönemde belirlenmiştir.

Aşağıdaki verilerden de anlaşılacağı gibi, sabit miktarda enerji elde etmek üzere atık lastik yakıldığında oluşan azot oksitleri emisyon değeri, sıvı yakıt (fuel oil) yakıldığında oluşan değer ile yaklaşık olarak aynı, kükürt di oksit emisyon değeri ise çok daha azdır. Böylece, atık lastik yakılarak hava kirliliğine olumsuz etkilerin azaltılmasının mümkün olduğu söylenebilir.

Tablo 3.5. 1995 yılında, ELM Energy and Recycling Ltd. tarafından, farklı yakıtlar yakılarak elde edilen emisyon değerleri

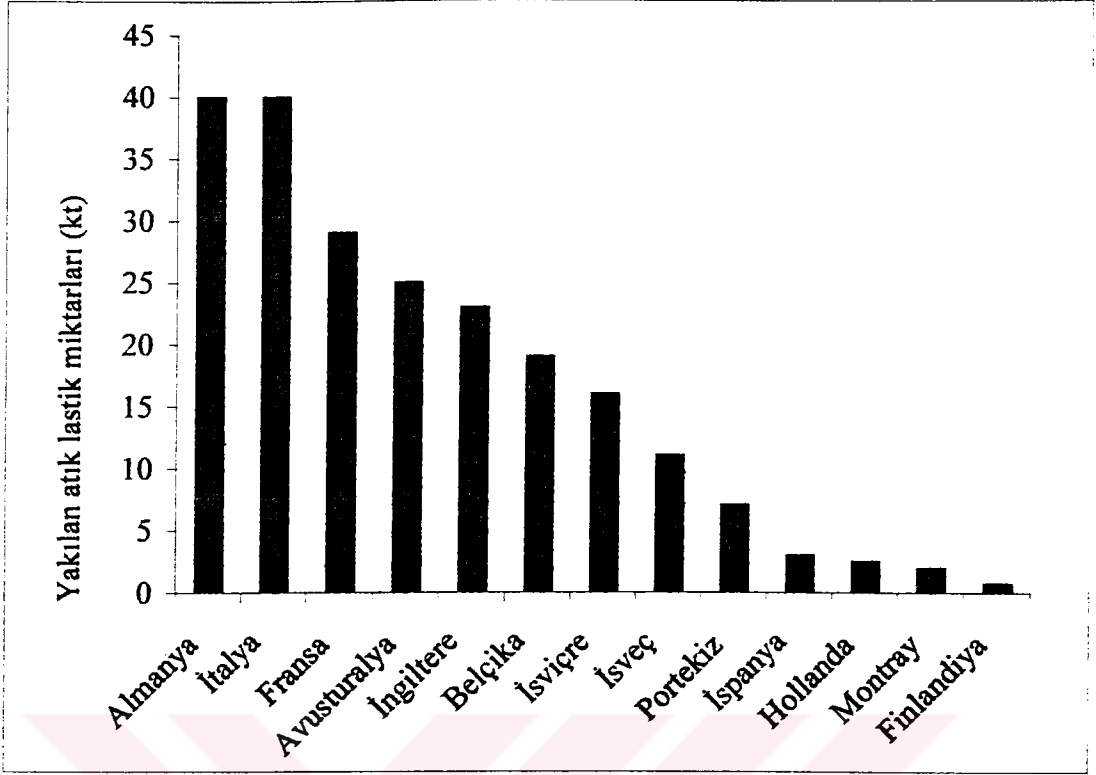
Kirletici	Lastik (g/GJ)	Doğal gaz (g/GJ)	Sıvı yakıt (fuel oil) (g/GJ)	Kömür (g/GJ)
Kükürt di oksit	350	0	590	940
Azot oksitleri	150	65	140	270

Atık lastiklerin buhar kazanlarında verimli olarak yakılabilmesi için ilkönce boyut küçültme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Ayrıca yanma sonucu oluşan kalıntı ve küllerin ısı iletim yüzeylerinde birikmesini engellemek için gerekli önlemler alınmalıdır.

3.3.1.2. İkincil yakıt olarak kullanım

Atık lastikler, çimento fırınlarında kömür ve sıvı yakıtlara ilave veya alternatif bir yakıt olarak kullanılabilir. İlk olarak 1980'lerde, Bridgestone Tire Company tarafından geliştirilen yöntem ile, yılda 140 000 atık lastik yakılarak 287 000 ton çimento üretilmiştir (Kirk Othmer 1982). Günümüzde de birçok ülkede, çimento fırınlarında atık lastik yakılmaktadır. Şekil 3.4'te 1997 yılında Avrupa Birliği ülkelerinde çimento fırınlarında yakılarak değerlendirilen atık lastiklerin miktarları verilmiştir (UK Environment Agency Tyres Report 2001).

Günümüzde, Almanya'da Heidelberg Cement Plant, yılda 50 000 ton atık bütün lastik yakarak çimento üretiminde ihtiyacı olan enerjini %20 'sini karşılamaktadır. Amerika'da da Genstar Cement Plant, yılda 20 000 ton dilimlenmiş lastik yakarak %25 kömür tasarrufu sağlamaktadır (Ferrer, 1997).



Şekil 3.4. 1997 yılında Avrupa Birliği ülkelerinde çimento fırınlarında yakılarak değerlendirilen atık lastik miktarları

Çimentonun hammaddeleri kireçtaşı (kalsiyum karbonat), kil (alumina), kum (silika) ve demir (herhangi bir formda) dir. Çimento üretiminde, bu hammaddeler belirli bir reçeteye göre karıştırılır ve 1400 °C'den yüksek sıcaklıklarda çalışan çimento fırınlarına beslenir. Bu sıcaklıkta, Portland çimentosunun ana bileşeni olan trikalsiyum silikat oluşur (Scrap Tire Management Council Report 1992).

Çimento üretiminde maliyetin %30-40 'ını enerji giderleri oluşturmaktadır. Bu durum, çimento endüstrisini atık lastikler, atık kağıtlar, kullanılmış yağ ve çözücüler gibi alternatif enerji kaynaklarını araştırmaya zorlamıştır. Çimento fırınlarında halen kullanılmakta olan temel yakıt kömürdür.

Lastiğin yaklaşık %80'i karbondur ve ısıl değeri 32-34 MJ/kg'dır. Bu veriler, atık lastiklerin, kömürden 1.5 kat daha iyi bir yakıt olduğunu göstermektedir. Bu nedenlerle, aynı enerjiyi elde etmek için, kömürden %20 daha az atık lastik

yakılması yeterlidir. Ayrıca, kömüre kıyasla çok daha ucuz bir enerji kaynağı kullanılmış olacaktır.

Çimento fırınlarında atık lastik yakmanın diğer önemli üstünlükleri de, çoğu kömür türünden çok daha az miktarda kükürt içermesi ve çimento hammaddelerinden biri olan demiri, çelik formunda beraberinde taşımasıdır. Çimento üretiminde kullanılan kömürler minimum %1,5 kükürt içermektedir. Atık lastiklerde ise %1-1,5 aralığında kükürt bulunmaktadır. Bu, yakma sonucu oluşacak kükürt di oksit emisyonunu azaltıcı bir etken olduğundan önemli bir üstünlüktür. Tablo 3.6'da öğütülmüş lastik ve bitümlü kömürün bileşimleri verilmektedir (Levendis et al 1996).

Otomobil lastikleri %15, kamyon lastikleri ise %25 civarında çelik içermektedir. Çimento fırınında, yüksek sıcaklık ve oksijen etkisi ile bütün organik bileşikler tamamen yanar ve mevcut çelik de yükseltgenir. Yükseltgenen çelik, çimentonun hammadde reçetesinde yer alan demirin yerini alabilir.

Atık lastikler, çimento fırınının tasarımına bağlı olarak, bütün veya dilimlenmiş halde fırına beslenebilir. Islak yöntemle çalışan fırınlarda, bütün haldeki lastikler fırının ortasına yakın bir bölümden ve dilimlenmiş lastikler ise temel yakıtla karıştırılarak, fırının sonundan beslenirler. Lastikler, fırının içerisinde çok yüksek sıcaklıklara maruz kalırlar ve yanma sonrası inorganik kalıntılar, ürünün içerisine karışarak fırını terkederler. Kuru yöntemle çalışan fırınlarda ise genellikle sadece dilimlenmiş lastikler kullanılır. Lastik kırıntıları hem temel yakıtla birlikte fırına, hem de önkalsinasyonlayıcıya beslenirler.

Tablo 3.6. Öğütülmüş lastik ve bitümlü kömürün bileşimleri

Özellik	Öğütülmüş lastik (SBR ağırlıklı)	Bitümlü kömür (PSOC-1451)
Tanecik boyutu (μm)	180-212	63-75
Bağlı karbon (%)	21.7	51.9
Uçucular (%)	52.3	34.4
Kül (%)	26	13.7
Karbon (%)	60.9	71.9
Hidrojen (%)	5.3	4.7
Kükürt (%)	2.46	1.36
Azot (%)	0.28	1.36
Oksijen (%)	7.1	7
Isıl değer (MJ/kg)	29	29.2

Ülkemizde ise Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) bu konuda bir yapılabirlik (fizibilite) çalışması yapmaktadır. Bu birlik, düzenlediği toplantılarda, Avrupa ülkelerinden davet ettiği yetkililerin konu ile ilgili deneyimlerini dinlemekte ve ülkemizdeki durumu değerlendirmektedir (TÇMB Toplantısı 2002). Çimento fabrikaları, atık lastik yakmaya sıcak bakmaktadır. Fakat ülkemizdeki atık lastik miktarının tek bir çimento fabrikasının dahi fırın tasarımını atık lastik de yakabilecek şekilde yenilemesinin maliyetini karşılayacak miktarda olmaması, atıkların düzenli bir şekilde toplanarak ellerine ulaşmaması ve gelen atığın sürekli olarak aynı kalitede olmaması konularındaki tereddütlerinden dolayı, henüz uygulamaya yönelik bir girişimleri bulunmamaktadır.

Çevre Bakanlığı tarafından, Tehlikeli Atıklar Yönetmeliği'nin 17'nci maddesi gereğince, "Çimento fabrikalarında atıkların alternatif veya ek yakıt olarak kullanılmasında uyulacak genel kurallar" tebliği, 8 Aralık 2001 tarih ve 24607

sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu tebliğe göre, çimento fırınlarında gerekli ısı enerjisinin %40’ından fazlası atık yakılarak sağlanıyorsa yönetmelik Ek-1’deki emisyon limitleri karşılanmak zorundadır. Eğer toplam ısı enerjisi gereksiniminin %40’ından daha azı bu şekilde sağlanıyorsa yönetmelik Ek-2 ve Ek-3’teki emisyon limitlerinin karşılanması yeterlidir. Bu amaçla tesiste deneme yakması yapıp deneme yakması raporu hazırlanarak, bakanlıktan işletme lisansı alınması gereklidir. Ayrıca tesiste yönetmelik Ek-1 ve Ek-2’de belirtilen ölçümlerin sürekli yapılması ve ek ünitelerin kurulması gerekmektedir.

Kullanılmış lastikler, ayrıca kireç ocaklarında CaCO_3 ’ün kalsinasyonu için gereken enerjiyi sağlamak üzere de yakılmaktadır. Bu durumda fırın tasarımı ve işletilmesi, çimento fırınlarına göre çok daha basittir, fakat lastiklerin içerdiği safsızlıklar, CaCO_3 ’ün kalitesini olumsuz yönde etkileyebilir (Basel 1999). Ülkemizde ise kireç ocaklarında atık lastiklerin yakılmasına izin verilmemektedir.

3.3.2. Depolama

Bilinen en eski ve en ilkel bertaraf yöntemidir. Fakat günümüzde uygun şartlarda depolama alanlarının daralması, atığın depolama alanına taşınması maliyetinin yüksek olması, önemli bir ekonomik kaynağın değerlendirilmeksizin bekletiliyor olması ve depolanan atıkların, gelecekte çevre kirliliğine olumsuz etkilerinin şimdiden tahmin edilemiyor olması gibi nedenlerle depolama, günümüzde terkedilmek eğiliminde olan bir yöntemdir.

Lastik üretiminin karışım hazırlama aşamasında lastik karışımına hızlandırıcılar, stabilizatörler, plastikleştiriciler gibi çok sayıda katkı maddesi karıştırılmaktadır. Atık lastiklerin, depo sahalarında beklemesi sırasında, bu çok küçük moleküllerden oluşan katkı maddeleri zamanla atık yüzeyine, oradan da ortama difüze olmaktadır. Bu durum hem hava ve su kirliliğine yol açmakta, hem de topraktaki yararlı bakterileri öldürmektedir. Ayrıca depolama alanları büyük bir yangın riski taşımakta ve atık lastiklerin, iç kısımlarında yağmur sularının birikmesine izin vermesi ve böylece sivrisineklerin üremesine uygun bir ortam oluşturması nedeni ile, civarda sivrisinek sayısında inanılmaz bir artış görülmektedir (Fang et al 2001).

Avrupa Birliği ÷lkelerinde, atık lastiklerin % 35'i halen depolanmaktadır (Spuijbroek 2003). Depolama, ancak Avrupa Çevre Komisyonu tarafından verilen lisansa sahip kuruluşlar tarafından yapılabilmektedir. 1999 yılında komisyon tarafından alınan karara göre, 2003 yılı itibariyle atık lastiklerin bütün halde depolanması yasaklanmıştır. 2006 itibariyle ise dilimlenerek dahi atık lastik depolanamayacaktır (Council Directive on the landfill of waste 1999). Bu durumda atıkların malzeme ve enerji olarak geri kazanılması zorunlu hale gelecektir.

Dağlık bölgelerde toprak kaymalarını önlemek amacıyla, atık lastiklerin uygun şekillerde depolandığı bilinmektedir. Ayrıca, dilimlendikten sonra yığın yüzeyi düzgünleştirilerek tabaka haline getirilen atıklar, yollarda gürültü önleyici olarak da kullanılmaktadır.

Depolama sahası olarak insan yaşamının varolmadığı adalar, deniz ve okyanus dipleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, bu tür bir depolama işleminin su altı yaşamını kötü yönde etkilemediğı, yapılan geniş araştırmalar sonucu kanıtlanmış olmasına rağmen, gelecekte ne gibi etkilerinin olabileceğı bugünden kesin olarak söylenememektedir. Şekil 3.5'te okyanus dibinde depolanmış atık lastikler gör÷lmektedir (Collins 2002).



Şekil 3.5. Okyanus dibinde depolanmış atık lastikler

3.4. Lastik Sanayi Hurdalarının Değerlendirilmesi İçin Yeni Yöntemler

3.4.1. Biyolojik yöntemle devulkanizasyon

Vulkanize olmuş atıkların biyolojik yöntemle devulkanizasyonu, son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu yöntemde C-S ve S-S bağlarının mikroorganizmalar tarafından seçimli olarak parçalanması hedeflenir. Bulunan bütün mikroorganizmalar çaprazbağları parçalamada çok daha etkin olmasına rağmen, henüz C-C ana zincirine zarar vermeksizin devulkanizasyonu gerçekleştiren bir mikroorganizma türü keşfedilememiştir.

Romine et al (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, ilkönce kükürdü parçalamada kullanılacak en etkili mikroorganizma türü araştırılmış ve sonuçta bu amaçla "*sulfolobus asidokaldaryus*" adında bir mikroorganizmanın kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür. Kükürt kaynağı olarak 74 µm tanecik çapında öğütülmüş atık lastik kullanılmıştır. Atık, 0-10 gün boyunca mikroorganizma etkisine maruz bırakılmış ve yapılan spektroskopik incelemeler sonucunda, optimum devulkanizasyonun 2-3 gün içerisinde gerçekleştiği gözlenmiştir. İşlem esnasında,

vulkanize lastikteki bağılı kükürdün büyük bir bölümünün parçalanıp yükseltgendikten sonra SO_4^{-2} iyonları haline dönüştüğü görülmüştür.

Başlangıçtaki öğütülmüş atık ve devulkanizasyon ürünü ayrı ayrı yeni hazırlanan lastik karışımlarına karıştırılmıştır. Hazırlanan örnek karışımların ve bu karışımlardan elde edilen vulkanize olmuş ürünlerin reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, biyolojik yöntemle devulkanize edilen atıktan elde edilen ürünün özelliklerinin, ham atıkla elde edilene göre çok daha iyi olduğunu göstermiştir.

3.4.2. Akışkan yatakta yakma

Sharma et al (1998, 2000)'nın yaptığı çalışmalarda öğütülmüş atıklar, atığın sürekli olarak hava içinde süspansiyon halinde bulunduğu akışkan yataklı bir fırında yakılmıştır. Bu sistemde baca gazları, fırın çıkışında bir toz tutucusuna alınır. Burada ince toz haldeki tanecikler tutularak, atmosfere çıkışları engellenir. Yanma sonucu oluşan kül ise sistemin alt bölümünden alınır. Üretilen kızgın buhar gaz türbinine alınır ve elektrik üretiminde kullanılır.

Akışkan yatakta yakmanın en önemli üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

Sistem, elastomerik atıklarla birlikte endüstriyel çamurların da yakılmasına olanak sağlar,

Yanma odasında düzgün (uniform) sıcaklık dağılımı sayesinde NO_x gibi zararlı emisyonların çok düşük seviyelerde tutulmasına olanak sağlar,

Yüksek yanma verimi elde edilebilir.

Yukarıdaki değerlendirmelerin ışığında, atık lastiklerin akışkan yatakta yakılmasının oldukça üstün olduğu görülmektedir. Buna rağmen, yüksek işletme maliyeti ve atığın ön işleme tabi tutulması gerekliliği gibi nedenlerle henüz ticari boyutta uygulanmamaktadır.

3.4.3. Gazlaştırma

Atık lastikler, yaklaşık %85 karbon ve çok az oksijen içermeleri nedeniyle, su gazı tepkimesi ile gaz yakıtlara dönüştürülebilir. Ayrıca bu yolla, polietilen tereftalat (PET) atıkları da atık lastiklerle birlikte işlendikten sonra, yakılarak elektrik üretiminde kullanılabilir. Matsunami et al (1998), PET ve lastik atıklarını birlikte gazlaştırarak H/C oranı yüksek , daha temiz yakıtlara dönüştürebilmek üzere bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, 1100 °C’de bol güneş enerjisini ve oksijen verici olarak ZnO katalizörünü kullanarak, infrared fırınında atık numunelerinin gazlaştırılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.5. Avrupa’da Atık Lastik Yönetimi

3.5.1. Atık lastiklerin yönetim stratejisi

Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin yönetimi için uygulanan strateji aşağıdaki sırayı takip eder (Çınaralp 2003) :

Atık yönetimi hiyerarşisi:

Atık oluşumunun engellenmesinde öncelik sağlanması,
Atıkların geri kazanımının özendirilmesi,
Atıkların depolanmasının minimizasyonu.

Üretici sorumluluğu (ömürleri tükendiğinde, atık lastiklerin toplanması).

Atıkların taşınmasının kontrolü.

Atık yönetiminde uygulanan stratejilerin yasallaştırılması amacıyla, sırasıyla aşağıdaki AB direktifleri yürürlüğe konulmuştur:

1999 / 31 / EC no’lu ve “Landfill of waste” konulu AB direktifinde, atık lastiklerin depolanmasına ait bazı sınırlamalar getirilmiştir. Buna göre;

16 Temmuz 2003 itibariyle atık lastiklerin bütün halde depolanması yasaklanmıştır.

16 Temmuz 2006 itibariyle atık lastiklerin dilimlenmiş halde depolanması yasaklanmıştır.

Bu yasaklar kapsamında olmayan istisnalar; mühendislik amacıyla kullanılan bütün haldeki lastikler , bisiklet lastikleri ve çapı 1400 mm'yi geçmeyen lastikler olarak belirlenmiştir.

2000 / 53 / EC no'lu ve "End-of life vehicles" konulu AB direktifinde, atık lastiklerin geri kazanım ve bertaraf yöntemlerine bazı sınırlamalar getirilmiştir. Buna göre;

1 Ocak 2006 itibariyle atık lastiklerin minimum %85'inin kaplanarak tekrar kullanılması ve enerji veya malzeme olarak geri kazanılması zorunlu kılınmıştır. Enerji olarak geri kazanım, bu payın maksimum %5'inin alabilecektir.

1 Ocak 2015 itibariyle ise minimum %95'inin geri kazanılması zorunlu kılınmıştır ve enerji olarak kazanım, bu payın maksimum %10'unu alabilecektir.

2000 / 76 / EC no'lu ve "Incineration of waste" konulu AB direktifinde, atık lastiklerin yakılması konusunda bazı sınırlamalar getirilmiştir. Buna göre;

28 Aralık 2002 itibariyle yeni kurulacak bütün çimento fırınları için emisyon limitleri düşürülmüştür. Halen yaş yöntemle çalışmakta olan çimento fırınları için ise bu limitler, 28 Aralık 2008 itibariyle geçerli olacaktır.

28 Aralık 2008 itibariyle ise çimento fırınlarının atık lastik yakma kapasitesi maksimum %10'a düşürülecektir.

2000/532/EC no'lu ve "End-of life vehicles" konulu AB direktifinin 2001/118/EC no'lu direktif olarak tekrar düzenlenmesi sonucunda yapılan tanımlamaya göre, 16

Ocak 2003 itibariyle Avrupa Birliği üyesi ÷lkelerde, kullanım ömrünü tamamlamış lastikler, tehlikeli olmayan atıklar sınıfına alınmıştır.

3.5.2. Atık lastiklerin yönetim modelleri

Avrupa'da atık lastiklerin yönetilmesi için üç tip yönetim modeli uygulanmaktadır. Bu modeller ana hatlarıyla şöyle tanımlanır.

3.5.2.1. Vergi modeli (Tax system)

Bu modelde üreticiler, ürettikleri her lastik başına devlete vergi öder. Devlet, bütün geri kazanım organizasyonlarından ve bertaraf işlemlerinden sorumludur, geri kazanım kuruluşlarına gerekli ödemeleri yapar..

3.5.2.2. Fon modeli (Take back/fund system)

Bu modelde üreticiler, vergi modelinde devlete yaptıkları ödemeyi, atık lastiklerin toplanması ve geri kazanılması amacıyla kurulan organizasyonlara yaparlar. Devlet ise hem üreticileri, hem de geri kazanım organizasyonlarını belirli yasalar çerçevesinde denetler.

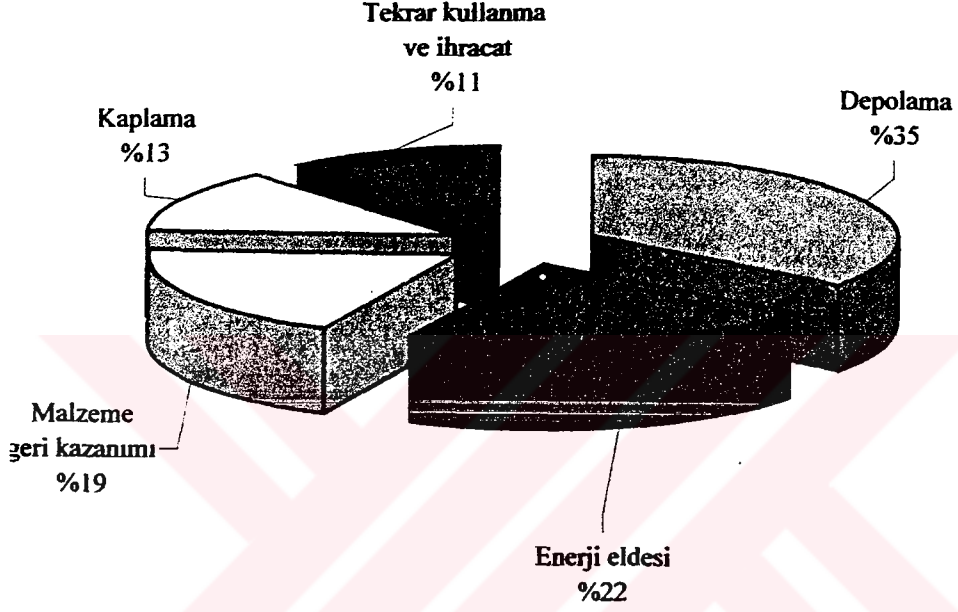
3.5.2.3. Serbest piyasa modeli (Free market system)

Üreticiler ve geri kazanım zincirindeki bütün üyeler, serbest piyasa koşullarında ilişki kurarlar. Devlet ise bu uygulamaları gerekli yasal düzenlemeler ile kontrol eder.

Avrupa'da en yaygın olarak uygulanan model, fon modelidir. Bu sıralamada ikinci sırayı serbest piyasa modeli alır. En etkili model olduğu düşün÷lmesi dolayısıyla, hem serbest piyasa hem de vergi modeli uygulayan ÷lkelerde fon modeline geçiş çalışmaları devam etmektedir (Spuijbroek 2003).

3.5.3. Mevcut durum

Avrupa Birliği üye ÷lkelerinde 2000 ve 2002 yıllarına ait verilere g÷re, atık lastiklerin mevcut bertaraf ve değerlendirme y÷ntemleri aşağıda verilmiştir. şekil 3.6 ve Tablo 3.7'de g÷r÷ldüğü gibi Avrupa'da mevcut durum depolamayı azaltma, kaplamayı, malzeme olarak geri kazanımı ve enerji eldesini artırma eğilimidendir.



şekil 3.6. 2002 yılında Avrupa Birliği ÷lkelerinde atık lastiklerin değerlendirilmesi y÷ntemleri (Spuijbroek 2003)

Tablo 3.7. 2000 ve 2002 yıllarında Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin değerlendirilmesi yöntemleri (Spuijbroek 2003, Shulman 2000a)

Atık değerlendirme yöntemi	Yöntemlerin uygulanma %'leri		
	Yıl	2000	2002
Kaplama		11	13
Malzeme olarak geri kazanım		18	19
Enerji eldesi		21	22
Tekrar kullanma ve ihracat		11	11
Depolama		39	35

4. GERİ KAZANIM ÜRÜNLERİNİN KULLANIM ALANLARI

4.1. Bütün veya Dilimlenmiş Atık Lastikler

Kullanılmış lastiklerin ufak bir kısmı liman ve iskelelerde, deniz taşıtlarının yanaşması esnasındaki çarpmalardan kaynaklanan sarsıntıları azaltmak amacıyla kullanılır. Dağlık bölgelerde toprağı düzgünleştirmek ve takviyelendirmek yolu ile toprak kaymalarını önlemek amacıyla da yine atık lastikler, bütün veya dilimlenmiş olarak kullanılırlar (Shulman 2000a, Beckman et al 1974).

4.2. Öğütülmüş Atıklar

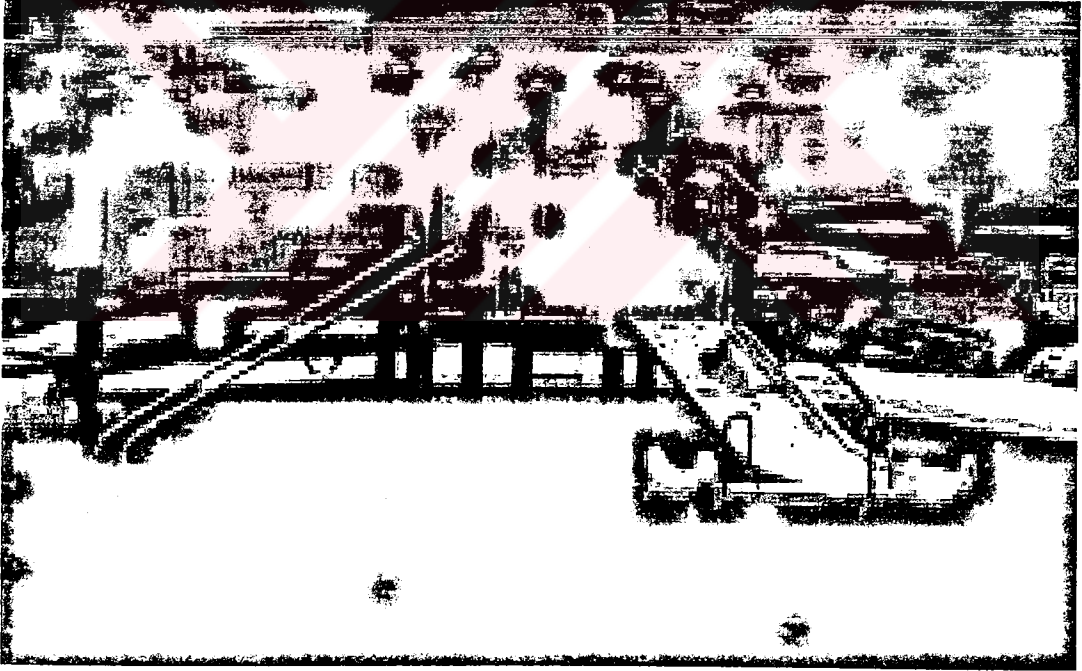
Atık lastikler, bütün ve dilimlenmiş hallerinden daha çok, öğütülmüş halde iken değerlendirilebilir. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te, öğütülmüş atıkların uygulama alanlarının bazılarına ait fotoğraflar görülmektedir.

4.2.1. Zemin ve çatı kaplama uygulamaları

Lastiğin suya karşı dayanıklılığı ve ses yalıtımı özelliklerinden faydalanmak üzere, öğütülmüş atık lastikler, golf sahaları, oyun bahçeleri, gösteri merkezleri ve havuz zeminleri gibi birçok alanda zemin kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. Yüksek sıcaklıkta dahi yüksek dayanım göstermesi, hava ve su geçirgenliğinin düşük oluşu ve kırılğan olmayışı gibi üstünlükleri ile de çatı kaplama ve yalıtım malzemesi olarak da tercih edilmektedirler.



Şekil 4.1. Zemini lastik tozu ile kaplanmış araba yarış pisti



Şekil 4.2. Zemini lastik tozu ile kaplanmış oyun bahçesi

Öğütülmüş atık lastiklerin en yaygın kullanım alanlarından biri de asfalt uygulamalarıdır. Çok ince öğütülmüş atığın, asfalta %5-10 oranında, yüksek sıcaklıklarda karıştırılması ile lastik takviyeli asfalt üretilir. Lastik takviyenin en önemli üstünlükleri asfaltın sağlamlığını artırması, su ve basınç etkisi altında

çatlamasını ve kayganlığını azaltmasıdır. Lastik takviyeli asfalt, yollara çok çeşitli tekniklerle uygulanabilir. En yaygın olarak kullanılan teknikte, öğütülmüş atık ve asfalt 175-200 °C’de 1-2 saat süre ile karıştırıldıktan sonra sıcak halde yola dökülür. 1 km yolu takviyelendirmek için yaklaşık 2 ton atık lastik kullanılır (Adhikari et al 2000).



Şekil 4.3. Lastik takviyeli asfalt ile kaplanmış yol

Yapı sanayinde de betonun sağlamlığını ve yaşlanmaya karşı dayanımını artırmak için, öğütülmüş lastik atıkları kullanılır.

4.2.2. Karışım hazırlama

Öğütülmüş atıklar, hatalı karışım hurdaları ile karıştırılarak, çok yüksek mukavemet gerektirmeyen el arabası lastikleri ve conta üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Hazırlanan karışımlara çekme veya fişkirtme (injection) yolu ile istenen şekil verildikten sonra, yeni hazırlanan karışımlara kıyasla daha düşük basınç ve sıcaklıkta tekrar vulkanize edilirler.

Yeni lastiklerin vulkanizasyonu esnasında, karışımın içerisinde oluşabilecek hava kabarcıklarının engellenmesi amacıyla, kriyojenik yöntem ile öğütülmüş atık lastikler

olmayan dolgu maddesi vazifesi görür. Kriyojenik öğütme ürünü atıklar, ayrıca iç lastik ve astar (inner liner) karışımlarında kullanıldığında, son ürün özelliklerinde önemli bir düşüğe neden olmaksızın çekmeyi kolaylaştırır.

Öğütülmüş atıkların yeni hazırlanan lastik karışımlarında kullanılması ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların ortak sonucu, öğütülmüş atıkların bir ön işleme tabi tutulmaksızın, yeni karışım hazırlamada ancak takviye edici özelliği olmayan dolgu maddesi olarak kullanılabilirdir. Kim (1997), 100-200 µm tane boyutuna öğütülmüş lastik atıklarını yüzey klorlaması işlemine tabi tutarak, farklı polaritelere sahip kauçuk türlerinin karışımlarının hazırlanmasında kullanmıştır. Karışım dağılımını ve bu karışımdan elde edilen son ürünün özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma sonucunda, yüzeyi değiştirilmiş atıkların, polar yapıdaki akrilonitril butadien kauçuklarından (NBR) elde edilen ürünlerde mekanik performansı artırdığını göstermiştir.

4.2.3. Yüzeyde tutma uygulamaları

Atık lastiklerin öğütülmesi ile elde edilen toz lastik, hava kalitesinin iyileştirilmesi uygulamalarında aktif karbon yerine kullanılabilir (Lehmann et al 1998). Bu amaçla elde edilen tozun spesifik yüzey alanı 239-1031 m²/g aralığındadır. Doğal gazdan, özellikle civa olmak üzere yabancı organik ve inorganik maddelerin giderilmesinde kullanılır. Civa tutma kapasitesi, kömürden elde edilen aktif karbona göre çok daha yüksektir, fakat civa dışındaki kirleticilerin tutulmasında, diğer tutucular kadar etkili değildir.

4.2.4. Termoplastik elastomerler

Atık lastik tozlarının en güncel ve en ilginç kullanım alanlarından biri de termoplastik elastomerlerin (termoelastomer) üretimidir. Bu teknolojiye lastiğin iyi dinamik ve mekanik özellikleri, plastiklerin kolay geri kazanılabilirliği ile birleştirilerek çevre dostu alternatif bir malzeme üretilmektedir (Scholz et al 2002).

Pratik uygulamalarda lastik/plastik oranı 40/60 ile 80/20 aralığında değişebilmektedir. Lastik fazı olarak genellikle kamyon lastiği taban atığı tozu ve termoplastik faz olarak da izotaktik polipropilen (iPP) kullanılmaktadır. iPP'in tercih edilmesinin nedenleri, ucuz ve kolay bulunabilir olması ve NR/SBR (doğal kauçuk / stiren-bütadien kauçuğu) karışımlarına karşı yüzey geriliminin düşük olmasıdır. Bu teknolojiye, karıştırma sırasında işlem kolaylaştırıcı bazı kimyasallar da kullanılır. Karıştırma işlemi, iç karıştırıcı (internal mixer), çekme veya fişkırtma ile kalıplama makinalarında gerçekleştirilebilir.

Termoelastomerler, mükemmel geri kazanım özellikleri gösterirler. 10 kez kullanılıp tekrar geri kazanım işlemi sonrasında bile mekanik özelliklerinde sadece çok küçük bir kayıp gerçekleşir. İşlenme kolaylığı ve yüksek dayanımları sayesinde termoelastomerlerin, özellikle ayakkabı sanayi olmak üzere çok sayıda kullanım alanı mevcuttur.

IPP dışında diğer plastiklerden de termoelastomer üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Kumar et al (2002), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ile atk lastik tozunu karıştırarak çeşitli termoelastomer türlerini elde etmiştir. AYPE fazına en kolay ve en verimli şekilde karışan elastomerlerin sırasıyla EPDM, NR ve SBR olduğunu söylemiştir. İlave olarak, hazırladığı karışımları tekrar vulkanize ederek daha iyi mekanik özellikler elde edilebildiğini göstermiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Kullanılan Örnekler

Bu çalışmada kullanılan vulkanize olmamış metalik kumaş hurdaları, İzmit bölgesinde kurulu lastik fabrikalarından ve bu fabrikaların hurdalarını toplayan, İzmit ve Adapazarı bölgelerindeki geri kazanım tesislerinden sağlanmıştır.

5.2. Örnek Hazırlama

Hurdaların soğuma karakteristiklerini belirlemek üzere 16x29 cm ebatlarında örnekler kesilmiştir. Bu örnekler, 2 kattan 9 kata kadar farklı kalınlıklarda üstüste yerleştirilerek, kalınlığa bağlı olarak soğuma sürelerinin ve hızlarının ölçümünde kullanılmıştır. Soğutma deneyleri için örnek hazırlanırken, sıcaklık ölçümünde kullanılacak demir-konstantan ısılıçift uçları, örneklerin en iç noktalarına yerleştirilmiştir.

Metalik kumaş hurdalarının yapışma değerlerinin belirlenmesi için, soğutma öncesi ve sonrasında hurdalardan uygun boyutlarda kesilen örnekler kullanılmıştır.

Hurdaların üzerindeki karışımların başlangıçtaki özelliklerini tayin etmek için yapılan deneylerde kullanmak üzere, hurdaların içindeki çelikkordlar bir pense yardımıyla çıkarılarak karışım kısmı ayrılmıştır. Deney örneklerini istenen boyutlarda hazırlayabilmek için ise ayrılan karışım, Rodolfo Camerio markalı 150 x 300 mm (çap x boy) boyutlarında iki silindri karıştırıcısında 5 dakika karıştırılarak, yaklaşık 5 mm kalınlığında plakalar halinde hazırlanmıştır.

Soğutulmuş hurda örnekleri, kriyojenik öğütme sonucu elde edilebilecek granül haldeki ürünün çelikkorddan kurtarıldıktan sonra kazanılacak karışımı temsil etmek üzere, aynı yolla hazırlanmıştır.

5.3. Uygulanan Testler

Karışımların camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek için farklı firmaların farklı lastik türlerinin üretiminde kullandıkları metalik kumaşların hurdaları kullanılmıştır. Soğutma deneyleri ve soğutma sonucu karışımın özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi için yapılan deneyler ise, tek bir firmanın oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarına ayrı ayrı uygulanmıştır. Sonuçlar, ilk önce her bir tür için kendi arasında değerlendirilmiş, daha sonra birleştirilerek, bütün hurda türlerini karakterize eden birer aralık olarak verilmiştir.

5.3.1. Soğutma deneyleri

Soğutma deneylerini dört ayrı grupta incelemek mümkündür.

Karışımların camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi,
Hurdaların soğuma karakteristiklerinin belirlenmesi,
Soğukta bekletme ve ürkütme deneyleri,
Soğutulan örneklerde dağılım (dispersiyon) kalitesinin belirlenmesi.

5.3.1.1. Karışımların camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi

Bu gruptaki deneylerde, farklı noktalardan toplanan hurda örneklerinin üzerinden sıyrılan karışımların camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu amaçla, Du-Pont Instruments DSC-910 model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Differential Scanning Calorimetry) kullanılmıştır. Soğutucu aksesuar olarak da yine aynı marka LNCA II model soğutucu başlık ve sıvı N₂ tankı kullanılmıştır.

5.3.1.2. Hurdaların soğuma karakteristiklerinin belirlenmesi

Bu gruptaki deneylerde, hurda örneklerinin katı CO₂ ve sıvı N₂ içerisinde soğuma karakteristikleri belirlenmiştir. Katı CO₂, Lang-Yüzer firmasından, 400 kg'lık taşıyıcı yalıtımlı kaplar içerisinde sağlanmıştır. Basınçlı ve yalıtımlı tank içerisinde sıvı N₂ ve deneyler sırasında hurdaların, içine daldırılarak soğutulması amacıyla kullanılan 5 lt'lik Devar kabı, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Anabilim Dalı Laboratuvarları tarafından sağlanmıştır. Katı CO₂ ortamında sıcaklık ölçümü için Yokogawa Hokushin Electric 408129 Hybrid Recorder sıcaklık ölçer ve -210 ve 430 °C sıcaklık aralığında ölçüm yapabilen demir-konstantan ısıçift kullanılmıştır. Sıvı N₂ ortamında sıcaklık ölçümü için Impac Tastoherm MP 2000 model, -200 – 1300 °C sıcaklık aralığında ölçüm yapabilen termometresi ve yine demir-konstantan ısıçift kullanılmıştır.

5.3.1.3. Soğukta bekletme ve ürkütme deneyleri

Bu gruptaki deneylerde, pilot olarak alınan bir lastik firmasının bir tür metalik kumaşı ve bu metalik kumaşın üretiminde kullanılan karışım örnekleri kullanılmıştır.

Bu grupta yapılan deneyler 4 ana başlık altında toplanabilir.

Karışımların katı CO₂ içinde bekletilmesi,

Metalik kumaş hurdalarının katı CO₂ içinde bekletilmesi,

Karışımların sıvı N₂ içinde bekletilmesi,

Karışımların sıvı N₂ içinde ürkütülmesi.

Birinci grup deneylerde, 8 mm kalınlığında karışım örnekleri hazırlanmıştır. Bu kalınlıktaki metalik kumaş hurdalarının -78 °C'ye soğuma süresi 30 dakika olarak Bölüm 5.3.1.2'de anlatıldığı şekilde belirlenmiştir. Örnekler 10, 20, 30, 40 ve 50 dakika boyunca katı CO₂ içinde bekletildikten sonra fiziksel, reolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimler ölçülmüştür.

İkinci grup deneylerde, 4.2 mm kalınlığında metalik kumaş örnekleri hazırlanmıştır. Bu kalınlıktaki metalik kumaş hurdalarının $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğuma süresi 12 dakika olarak belirlenmiştir. Örnekler 5, 15 ve 25 dakika boyunca katı CO_2 içinde bekletildikten sonra metalik kumaşlara yapışma testi uygulanmıştır. Geri kalan kısmından ise Bölüm 5.2'de belirtilen şekilde karışımlar ayrılmış ve karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 5 mm kalınlığında plakalar halinde hazırlanmıştır. Bu karışımların fiziksel, reolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimler ölçülmüştür. Yapışma değerlerinde, artan soğutma süresi ile orantılı bir değişim gözlemlendiğinden, ayrıca 35, 45 ve 55 dakika boyunca da soğutma yapılarak yapışma değerleri ölçülmüştür.

Üçüncü grup deneylerde, 8 mm kalınlığında karışım örnekleri hazırlanmış ve 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika boyunca sıvı N_2 içerisinde bekletilmiştir. Bu kalınlıktaki metalik kumaş hurdalarının $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğuma süresi 50 saniye olarak belirlenmiştir. Soğutma sonrasında karışımların fiziksel, reolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimler ölçülmüştür.

Dördüncü grup deneylerde ise, 8 mm kalınlığında hazırlanan karışım örnekleri, 5, 10, 15 ve 20'şer kez sıvı N_2 içerisinde $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulup, bir su banyosu içerisinde tekrar oda sıcaklığına ısıtılmak yolu ile ürkütülmüştür. İşlem sonrasında karışımların fiziksel, reolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimler ölçülmüştür.

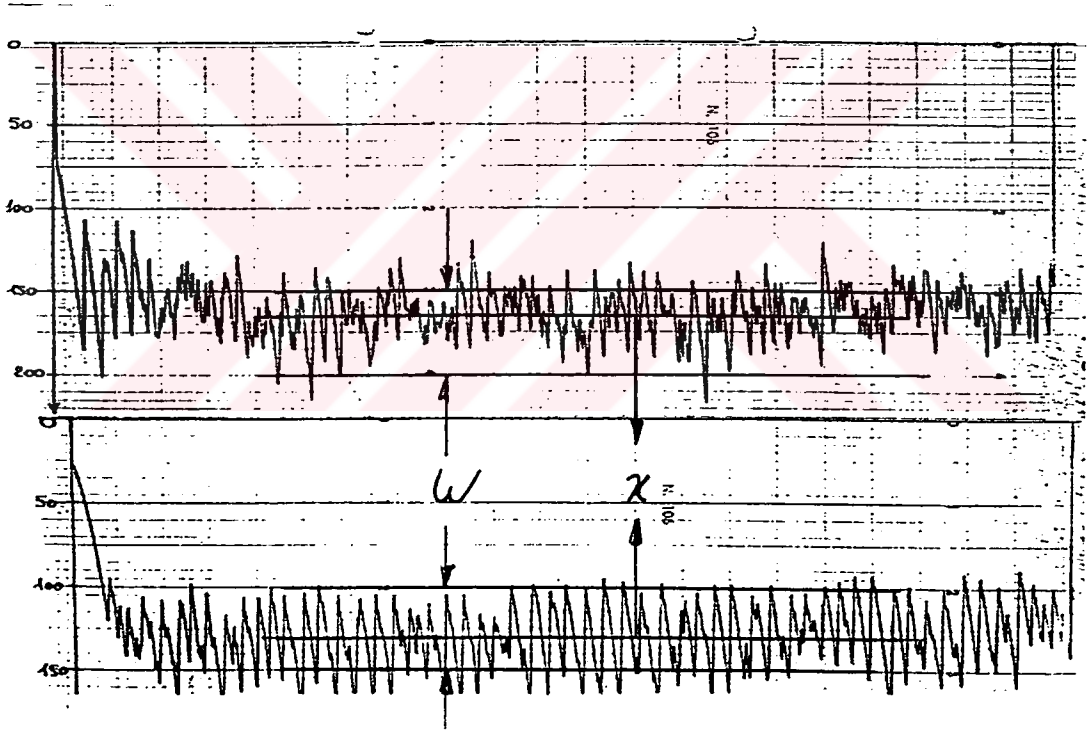
5.3.1.4. Soğutulan örneklerde dağılım kalitesinin belirlenmesi

Karışıma ait örnekler 35, 45 ve 55 dakika boyunca katı CO_2 içinde bekletildikten sonra, uygun şartlarda, 4 mm kalınlığında levha halinde vulkanize edilmiştir. Ölçüm için kullanılacak örnekler, bu levhalardan 2 x 1 mm ebatlarında kesilmiş ve Dispergrader 1000 NT cihazı ile dağılım kaliteleri ölçülmüştür.

Deney sonuçları, soğukta bekletme işlemi öncesinde ve sonrasında, belirli bir kesit alanındaki örneklerde aynı tanecik çapındaki tanecik sayıları olarak verilmiştir.

5.3.2. Yapışma testi

Metalik kumaş hurdalarının yapışma değerlerini belirlemek üzere “Pirelli Peeling Yöntemi” kullanılmıştır. Bu yöntemde, standart boyutlarda hazırlanan birbirinin aynı iki adet metalik kumaş örneği, birer uçlarından alüminyum yaprak ile sarılarak uçların birbiri ile temasları engellendikten sonra, üstüste yerleştirilerek yapıştırılır. İki katlı örnek belirli sıcaklık, basınç ve süre ile pişirilir. Oda sıcaklığında şartlandırıldıktan sonra, alüminyum yapraklı uçlarından tensometre çenelerine tutturularak, sabit hız ve yükte birbirlerinden ayrılmaya çalışılır. Ayırma için harcanan kuvvet, bir kaydedici tarafından grafiğe geçirilerek, yük salınım eğrisi çıkarılır. Şekil 5.1’de tipik bir yük salınım eğrisi görülmektedir.



Şekil 5.1. Tipik bir yük salınım eğrisi

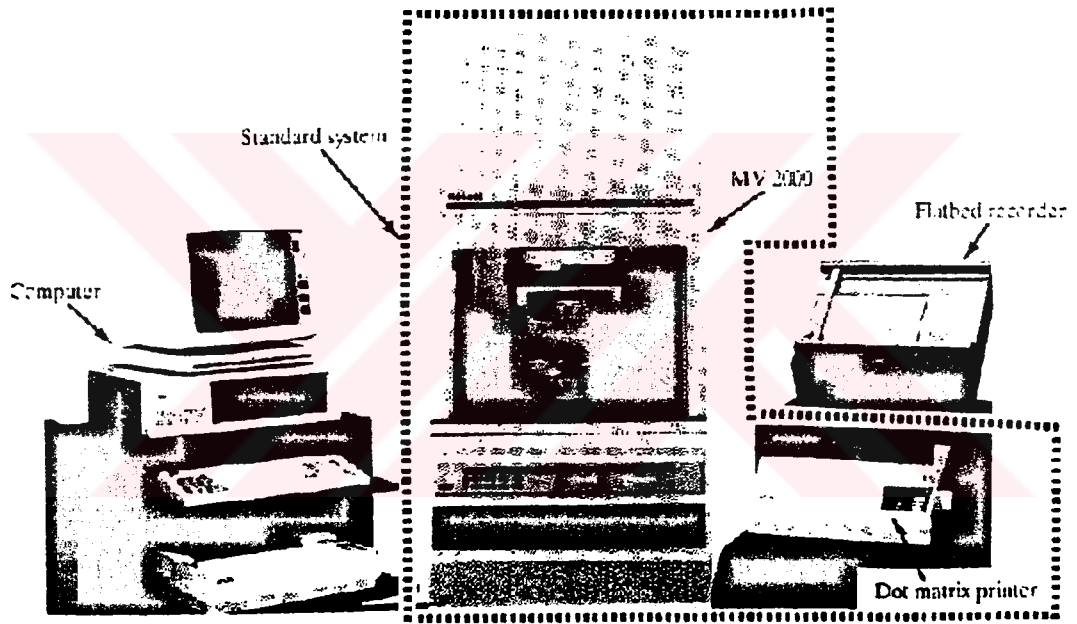
Bu egride X, yük salınım eğrisinin ortalamasına karşı gelen N cinsinden kuvvet değeri, W ise eğrinin minimum ve maksimum noktalarına karşı gelen N cinsinden kuvvet değerlerinin ortalamasıdır. Her tür metalik kumaş için, üretici firma tarafından, kumaştan beklenen minimum X ve W değerleri belirlenmiştir.

5.3.3. Vulkanize olmamış karışımlara uygulanan testler

Vulkanize olmamış karışımlara uygulanan testler, Ek.A. Standart A1, A2 ve A3 yöntemleri uyarınca yapılmıştır.

5.3.3.1. Mooney viskozitesi tayini

Mooney viskozitesi tayinleri Monsanto MV 2000 model Mooney viskozimetresinde, ISO 289-1 standardına göre yapılmıştır. Şekil 5.2’de cihazın fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 5.2. Monsanto MV 2000 Mooney viskozimetresi

Bu yöntemde sabit 2 devir/dk hız ile dönen bir mile bağlı, dairesel rotor üzerine, incelenecek örnek yerleştirilir ve cihazın kapağı kapatılır. Rotora, dolayısıyla da örneğe ilk önce 1 dakikalık bir ön ısıtma uygulanır ve sıcaklık 100 °C’ye getirilir. 100 °C sabit sıcaklıkta 4 dakika boyunca, rotor ve örnek birlikte dönerler. Rotorun, örnek yüzeyi ile temas halinde iken, sabit hızla hareketine devam edebilmesi için harcanan tork kaydedilir. Toplam 5 dk sonunda okunan tork değeri, karışımın Mooney viskozitesidir (M). Test sonucu “M = M_{LS} 1+4 (100 °C)” şeklinde

raporlanır. Burada L ve S indisleri sırası ile büyük (large) ve küçük (small) rotor ile çalışıldığını göstermektedir.

Mooney viskozitesi ne kadar küçükse, karışımın o kadar yumuşak ve kolay işenebilir halde olduğu anlaşılır.

5.3.3.2. Ön pişme zamanı tayini

Ön pişme (scorch) zamanının tayini için Mooney viskozitesinin ölçüldüğü cihaz ve standart yöntem kullanılmıştır. Farklı olarak test, örneğin genellikle 127 °C'de 30 dakika rotor ile temasta tutulması yoluyla yapılmıştır. Sabit durumda ön pişmenin gerçekleşmesi için gereken süre, uygulanan tork değerinin, Mooney viskozitesinden 5 birim daha yüksek olması için gereken süredir.

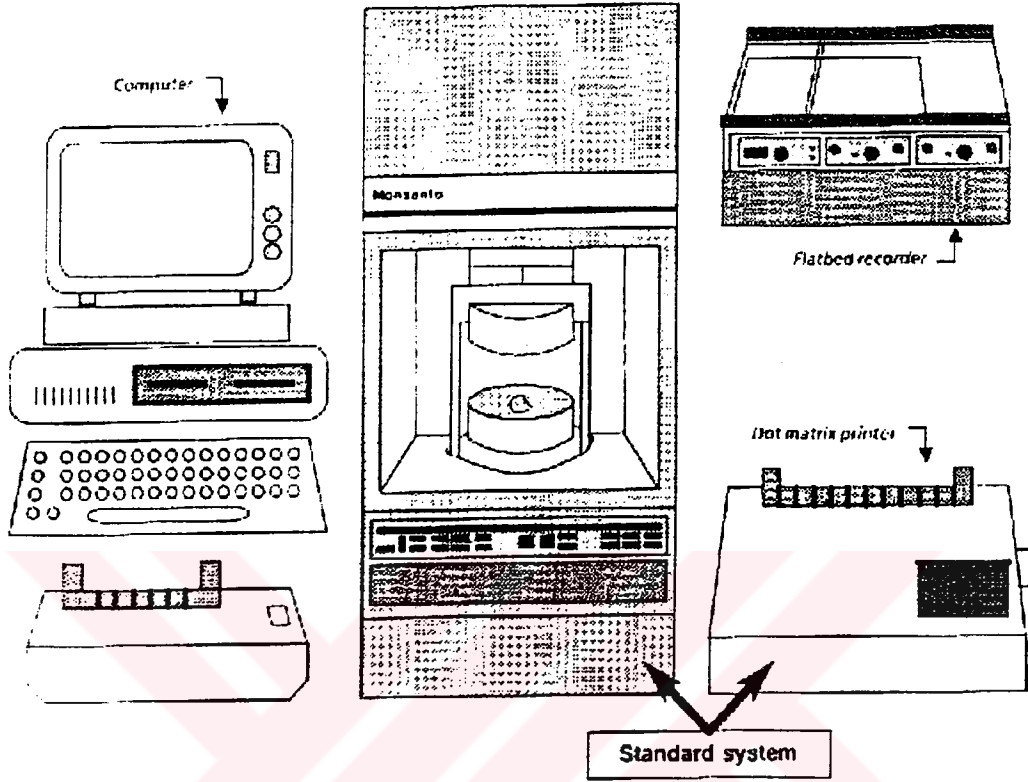
Ön pişme, karışımın işlenmesi esnasında veya bekleme süresinde, zamanı gelmeden vulkanize olmaya başlaması demektir. Eğer karışım hazırlama esnasında gerçekleşirse, çaprazbağ oluşumu nedeniyle karıştırma güçleşir, hatta olanaksız bir hal alabilir. Yarımamülün bekleme esnasında gerçekleşirse de, vulkanizasyon veriminin düşük olmasına, dolayısıyla da elde edilen ürünün özelliklerinin beklenenden kötü olmasına yol açar.

5.3.3.3. Pişme özelliklerinin tayini

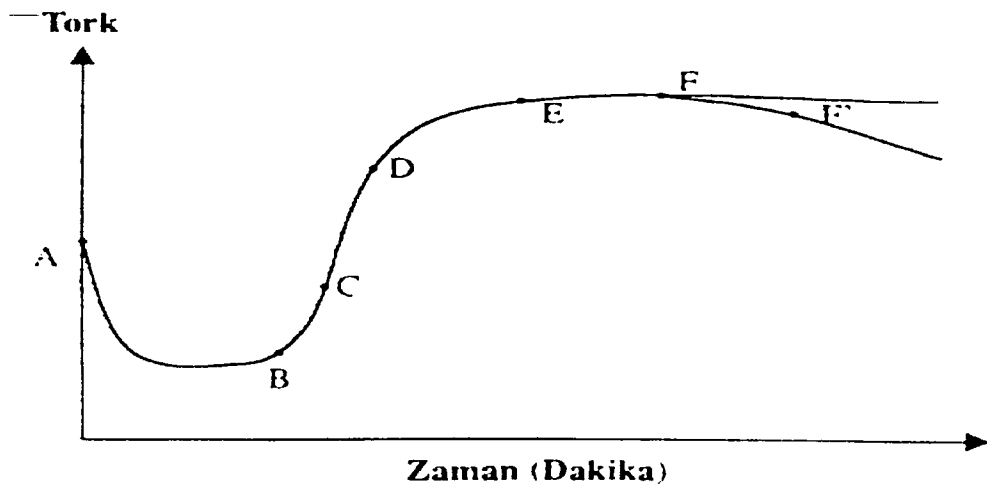
Karışımlarının pişme özelliklerinin tayini, Monsanto ODR 100S model salınımlı disk reometresinde, ISO-3417 standardına göre yapılmıştır. Bu cihaz, Şekil 5.3'te şematik olarak gösterilmektedir.

Bu test sayesinde karışımın pişme özellikleri, bu özellikleri karakterize eden birtakım büyüklükler yardımıyla tanımlanır. Cihaz, Mooney viskozimetresine görüntü olarak çok benzerdir. Ayarlanan sabit sıcaklıkta 1°'lik açı ile sürekli ve konik bir hareket gerçekleştiren rotor üzerine örnek yerleştirilir ve cihazın kapağı kapatılır. Rotorun hareketine aynı şekilde devam edebilmesi için harcanan tork, ayarlanan süre boyunca kaydedilerek grafiğe geçirilir. Elde edilen grafiğe reometre eğrisi adı verilir. Tipik bir

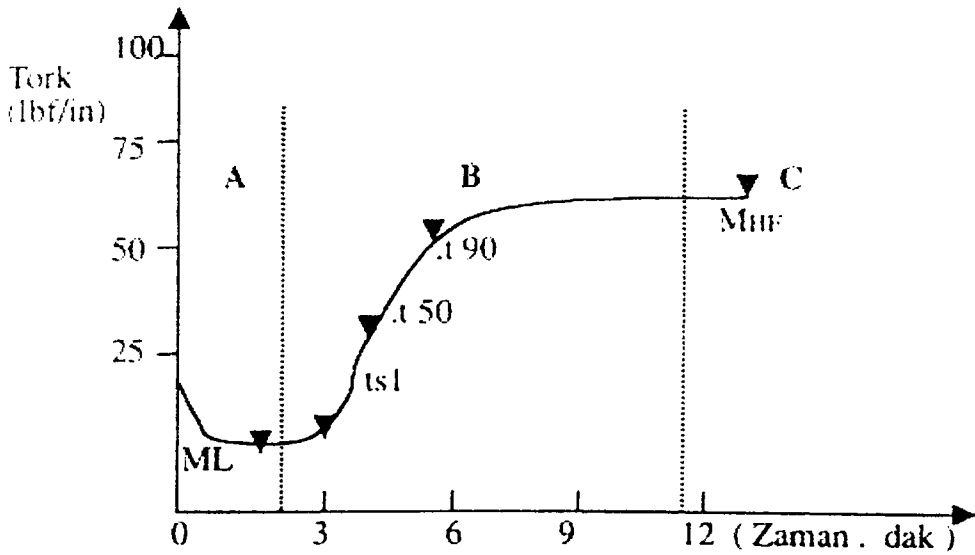
reometre eğrisi, farklı iki tür gösterim ile Şekil 5.4.a ve b'de görülmektedir (Savran 2001).



Şekil 5.3. Monsanto ODR 100S reometre



Şekil 5.4.a. Tipik bir reometre eğrisi



Şekil 5.4.b. Tipik bir reometre eğrisi

Şekil 5.4.a'da A ve B noktaları arasındaki eğri, karışımın plastik halde iken, daha da yumuşayıp kolayca karıştırılabilir bir hal aldığı bölgeyi gösterir. Bu eğrinin minimum noktası, Şekil 5.4.b'de de görüldüğü üzere karışımın minimum viskozitesidir (M_L). B ve C noktaları arasındaki bölgede karışımın içindeki serbest kükürt halkaları açılmaya ve polimeri etkilemeye başlar. Bu bölgeye ön pişme bölgesi denir. C ve D noktaları arasında gösterilen bölgede kükürt halkalarının tamamı açılıp çaprazbağlar kurulmaya başlar. D ve E noktaları arasındaki bölgede ise artık en uygun miktarda çaprazbağ oluşmuş demektir. Bu bölgeye optimum vulkanizasyon bölgesi denir. Eğer ısıtmaya devam edilirse, E ve F bölgeleri arasında, vulkanize olmuş malzeme, artık aşırı çaprazbağ oluşumu nedeniyle sertleşmeye başlar ve esnekliği azalır. F noktasından sonra ise enerji fazlası nedeniyle C-C bağları açılmaya başlar ve malzemenin özellikleri kötüleşir.

C ve E noktaları arasındaki eğrinin eğimi, vulkanizasyon hızı hakkında bilgi verir. Eğri ne kadar dik ise, vulkanizasyon o kadar hızlı demektir. Bu eğri üzerinde belirli noktalarda uygulanan tork değerleri okunarak, eğrinin eğimi hakkında sayısal veriler toplanmış olur. Bu çalışmada optimum vulkanizasyon süresinin %30, %60 ve %90'una karşı gelen, sırasıyla t_{30} , t_{60} ve t_{90} değerleri okunmuştur. Karışımın minimum viskozitesi (M_L) reometre eğrisinin minimum noktası, maksimum

viskozitesi (M_H) de eğrinin maksimum noktası olan F noktası olarak okunmuştur. Toplam pişme süresi ise M_H ve M_L değerlerinin farkıdır.

5.3.4. Vulkanize olmuş karışımlara uygulanan testler

Vulkanize olmuş karışımlara uygulanan testler, Ek.A. Standart A3 ve A4 uyarınca yapılmıştır.

5.3.4.1. Yoğunluk tayini

Vulkanize olmuş karışımların yoğunluğu Sartorius marka hassas terazi yardımıyla Arşimet prensibi uyarınca ölçülmüştür.

$$d_s = \frac{W_a \times d_f}{W_a - W_f} \quad (5.1)$$

Burada;

W_a = Örneğin havadaki ağırlığı (g)

W_f = Örneğin saf sudaki ağırlığı (g)

d_s = Örneğin yoğunluğu (g/cm^3)

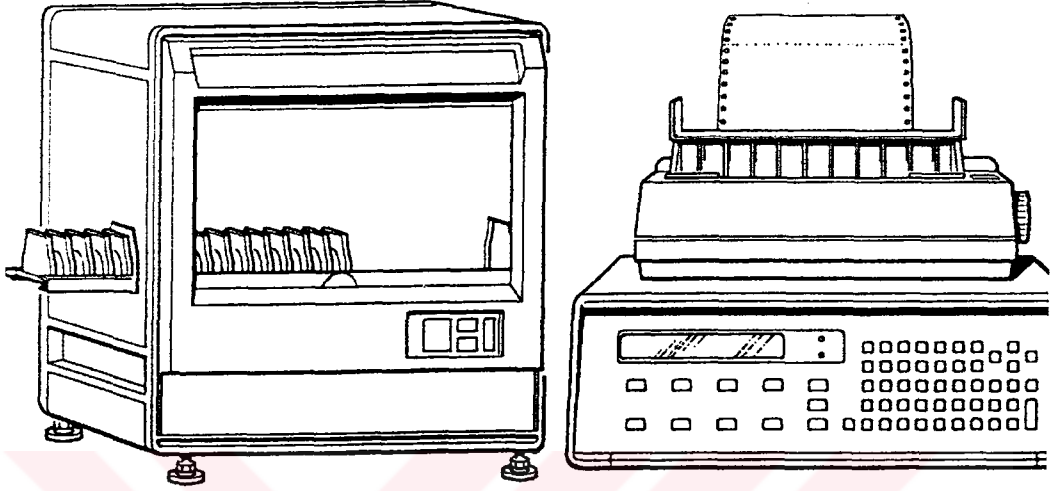
d_f = Saf suyun yoğunluğu (g/cm^3) 'dur.

5.3.4.2. Sertlik tayini

Vulkanize olmuş karışımların sertlik ölçümleri Monsanto Duratron IRHD model durometresinde, ISO-48 standardına göre yapılmıştır. Bu cihaz, Şekil 5.5'te şematik olarak gösterilmektedir.

Bu yöntemde , 2 adet 4'er mm kalınlığındaki örnek sistemine, ucu sivri bir iğne ile ilk önce 5 saniye boyunca ön yük, daha sonra 25 saniye boyunca tam yük uygulanır. Toplam 30 saniye sonunda, iğne ucunun örneğe batma derinliği, cihaz tarafından,

ampirik bir eşitlik uyarınca IRHD (International Rubber Hardness Degree) sertlik birimi cinsinden okunur.

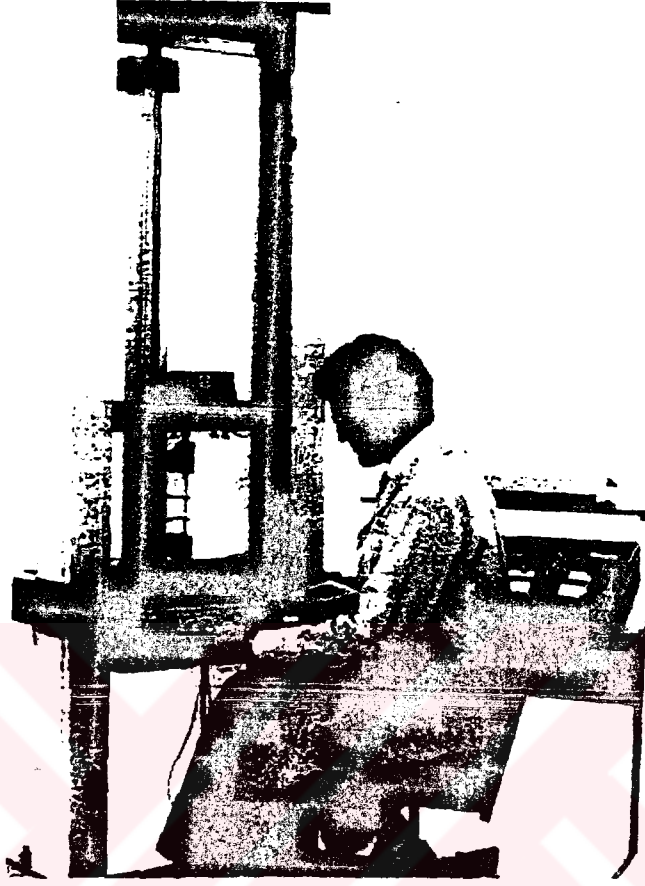


Şekil 5.5. Monsanto Duratron IRHD durometre

5.3.4.3. Gerilme-uzama özelliklerinin tayini

Vulkanize olmuş karışımların gerilme-uzama özelliklerinin tayini Monsanto T10 tipi tensometrede, ASTM D-412 standardına göre yapılmıştır.

Bu yöntemde, hazırlanan halka şeklindeki örnek, tensometre çenelerine yerleştirilir ve sabit hızla çekilir. Örneğin modülüs değerleri $1/2$ boy, 1 boy ve 3 boy uzadığı andaki, kopma mukavemeti ise koptuğu andaki harcanan kuvvetin kesit alanına bölünmesi ile, cihaz tarafından hesaplanır. Kopma uzaması ise örneğin koptuğu anda, başlangıçtaki boyunun % kaçına çıktığını gösterir.



Şekil 5.6. Monsanto T10 tensometre

6. BULGULAR ve YORUMLAR

6.1. Kriyojenik Yöntemin Uygunluğunun İncelenmesi

Bu bölümde hem katı CO₂, hem de sıvı N₂ içerisinde soğutulan metalik kumaş hurdalarında, mekanik etki ile, karışım ve çelikkordun birbirinden ayrılması için uygun koşullar incelenmiştir.

Vulkanize olmuş atıkların geri kazanımı için çok sayıda yöntem uygulanmaktadır. Vulkanize olmamış karışım atıkları da üretimde uygun oranlarda geri beslenebilmekte veya ikincil hammadde olarak çeşitli amaçlarla değerlendirilebilmektedir. Metalik kumaş hurdalarında olduğu gibi, eğer vulkanize olmamış karışımın içerisinde, karışıma yapışmış halde bulunan bir bileşen varsa, bu hurdaların geri kazanımı normal koşullarda olanaksızdır. Ancak soğutulup kırılğan hale getirildikten sonra öğütülerek geri kazanılması mümkündür. Literatürde, vulkanize olmamış hurdaların ve karkasların geri kazanılması hakkında herhangi bir çalışma mevcut değildir. Pratikte ise bu konuda bazı uygulamalara rastlanmaktadır. Örneğin, Hollanda'da metalik kumaş ve karkas atıklarının büyük bir bölümü, Michelin'in lastik üretim tesislerine gönderilmekte ve vulkanize edildikten sonra diğer vulkanize olmuş lastik hurdaları ile birlikte öğütülerek geri kazanılmaktadır (Study-Visit on Share of Experiences on Tyre Recycling 2003). Bu yöntem, henüz birincil hammadde olarak geri kazanılması mümkün olabilecek lastik karışımının daha az değerli bir atık olarak değerlendirilmesi ve vulkanizasyon işlemi için ek bir enerji gerektirmesi nedenleri ile oldukça verimsiz bir yöntemdir.

Bu çalışmada, hem katı CO₂, hem de sıvı N₂ içerisinde örnekler, soğutucu madde sıcaklığına kadar soğutulmuş ve soğutma sonrasında, ortam sıcaklığına çıkarılır çıkarılmaz mekanik darbe ile parçalanmıştır. Bu esnada metalik kumaş üzerindeki karışımın, çelikkorddan kolayca ayrılabilirdiği gözlenmiştir. Eğer bu

mekanik darbenin, vulkanize olmuş karışımlara uygulanan kriyojenik öğütme ile geri kazanım yönteminde olduğu gibi, hurda henüz soğuk iken, bir öğütücü vasıtasıyla uygulanması sağlanırsa, çelik içeren vulkanize olmamış karışımların da granül halinde geri kazanılabileceği anlaşılmıştır.

6.2. Karışımların Camısı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Yapılan deneyler sonucu, farklı firmaların, farklı tür lastiklerin üretimlerinde kullandıkları metalik kumaş hurdaların üzerinden sıyrılan karışımların camısı geçiş sıcaklıklarının -40 ve -60 °C aralığında değiştiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Farklı kaynaklardan toplanan metalik kumaş hurdalarının içerdiği karışımların camısı geçiş sıcaklıkları

Numune no	Tg (°C)
1	-47.1
2	-47.1
3	-46.6
4	-50.3
5	-44.9
6	-42.1
7	-44.9
8	-50.4
9	-51.8
10	-50.2
11	-50.1
12	-48.9

Bu sonuçtan yola çıkılarak, kaynakları farklı olan metalik kumaşlarda kullanılan karışım formülasyonlarının birbirine çok yakın olduğu ve bu metalik kumaş hurdalarının birlikte soğutularak geri kazanılmasının mümkün olabileceği görülmüştür.

6.3. Hurdaların Soğuma Karakteristiklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, farklı kalınlıklarda hurda örneklerinin katı CO₂ ve sıvı N₂ içerisinde soğuma hızları ve kalınlıklarına bağlı olarak soğuma süreleri ölçülmüştür.

Bölüm 6.2'de de belirtildiği gibi, metalik kumaş yapımında kullanılan karışımların Tg' ları -40 ve -60 °C aralığında değişmektedir. Bu sonuçtan yola çıkılarak, hurdaların öğütülebilmesi için -60 °C'ye soğutulmasının yeterli olacağı görülmektedir. Hollanda'nın Amsterdam şehrindeki Rumal firmasında, sıvı N₂ kullanılarak, -60 °C'de kriyojenik öğütme ile vulkanize olmuş atıklar geri kazanılmaktadır (Study-Visit on share of experience on Tyre Recycling 2003). İşlemin pratik uygulamasında, sistemden kaynaklanabilecek aksilikler göz önünde bulundurulursa, hurdaların erişebileceği minimum sıcaklık katı CO₂ içinde -78 °C, sıvı N₂ içinde ise -196 °C'dir. Hurdaların içerdiği karışımların özelliklerinde oluşabilecek maksimum değişimlerin de bu sıcaklıklarda meydana geleceği düşünülerek, başlangıçta oda sıcaklığında bulunan örnekler, belirtilen sıcaklıklara kadar soğutulmuştur.

6.3.1. Katı CO₂ ortamında soğutma

Katı CO₂ içerisindeki örnekler, örneğin en iç noktasının sıcaklığı -78°C 'ye ulaşacak şekilde soğutulmuştur.

Lastik sanayinde oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarının yapımında kullanılan karışım formülasyonları farklıdır. Her iki tür hurdanın da soğuma davranışlarını incelemek üzere, 2 katlı örnekleri soğutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2 ve 6.3'te verilmiştir.

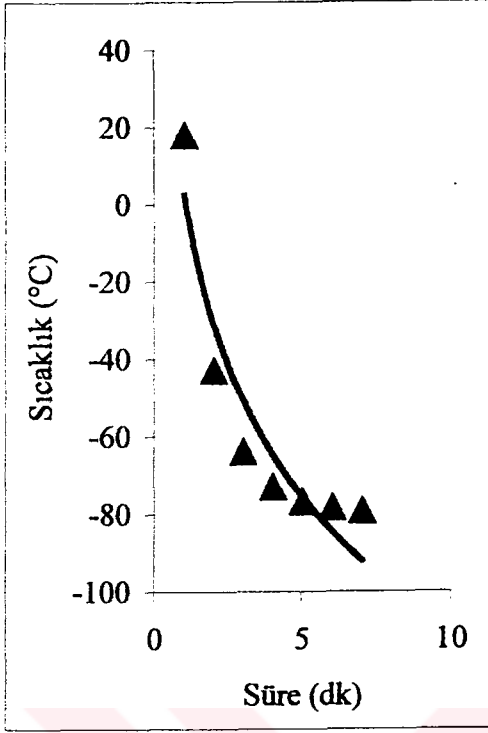
Tablo 6.2. Oto lastiği metalik kumaşının katı CO₂ içinde soğuma davranışı

Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
0	18
1	-43
2	-63.9
3	-73
4	-76.9
5	-78.3
6	-79.2

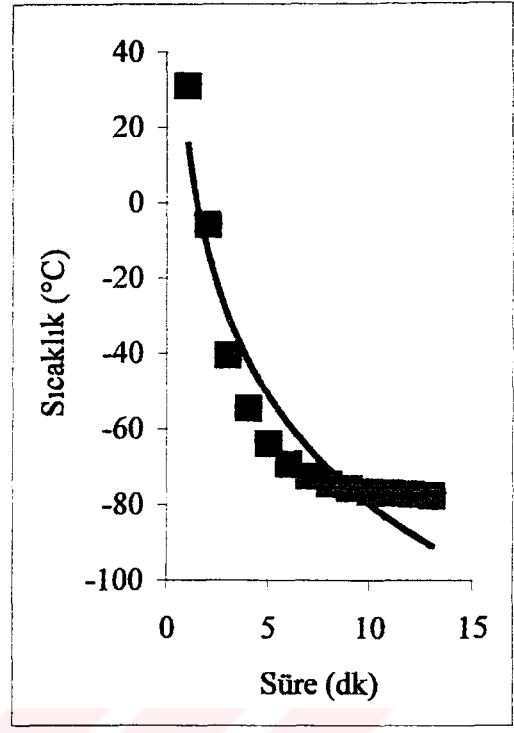
Tablo 6.3. Kamyon lastiği metalik kumaşının katı CO₂ içinde soğuma davranışı

Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
0	31
1	-5.8
2	-40.5
3	-54.5
4	-63.9
5	-69.3
6	-72.5
7	-74.6
8	-75.7
9	-76.6
10	-77.0
11	-77.2
12	-77.7

Tablo ve grafiklerden de görüldüğü üzere, başlangıçta örnek ve soğutucu madde arasındaki sıcaklık farkının çok yüksek olmasından dolayı, çok hızlı bir şekilde ısı iletimi gerçekleşmekte ve örnek hızla soğumaktadır. Zaman ilerledikçe ise soğuma, parabolige yakın bir ilişki ile yavaşlamaktadır. Örnek türlerinin soğuma hızları kıyaslandığında ise, daha ince olan oto lastiği metalik kumaşı hurda örneğinin daha hızlı soğuduğu görülmektedir.



Şekil 6.1. Oto lastiği metalik kumaşının katı CO₂ içinde soğuma davranışı



Şekil 6.2. Kamyon lastiği metalik kumaşının katı CO₂ içinde soğuma davranışı

2 katlı oto lastiği metalik kumaşı örneğinin en iç noktasının $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşması için geçen süre 6 dakikadır. $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğuyabilmesi için ise 2 dakika yeterlidir. 2 katlı kamyon lastiği metalik kumaşının ise $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşması için 13 dakika, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşması için ise 4 dakika gerekmektedir. İki farklı örneğin aynı sıcaklığa soğuması için gerekli süreler arasındaki katsayı, örnek kalınlıkları arasındaki katsayıya yaklaşık olarak eşittir. Bu sonuç, farklı formülasyondaki karışımlar ile üretilen metalik kumaşların benzer soğuma karakteristiklerine sahip olduklarını göstermektedir.

Soğuma davranışları belirlendikten sonra, oto ve kamyon lastiği üretiminde kullanılan, farklı kalınlıktaki metalik kumaş hurdaları ayrı ayrı soğutulmuştur. Artan kalınlıklarına göre soğuma sürelerinin değişimi kendi aralarında incelenmiştir ve hemen hemen doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Elde edilen doğrular, birbirine yakın eğimler vermektedir. Oto lastiği metalik kumaşı doğrusunda korelasyon katsayısı

0.985, eğim ise 4.42'dir. Kamyon lastiği metalik kumaşı doğrusunda ise korelasyon katsayısı ve eğim sırasıyla 0.988 ve 4.83'tür.

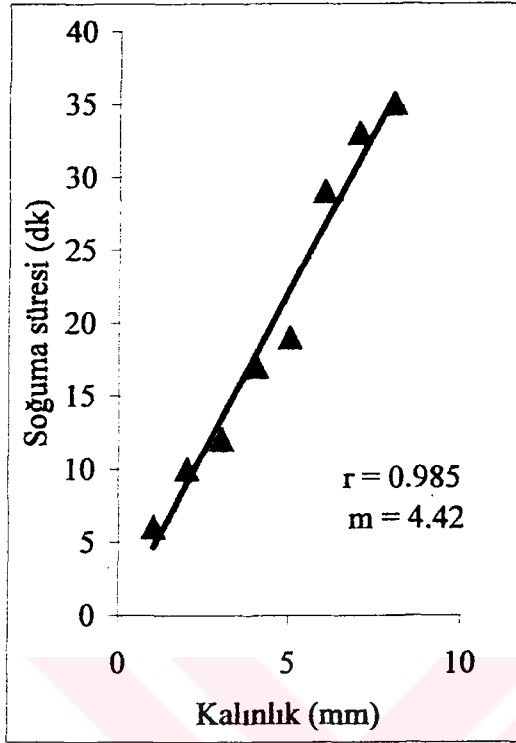
Elde edilen her iki doğruyu da sağlayan bir ortalama doğrusu çizildiğinde, doğrusala daha yakın bir ilişki elde edilir. Bu doğrunun korelasyon katsayısı 0.998, eğimi ise 4.63'tür.

Tablo 6.4. Oto lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi

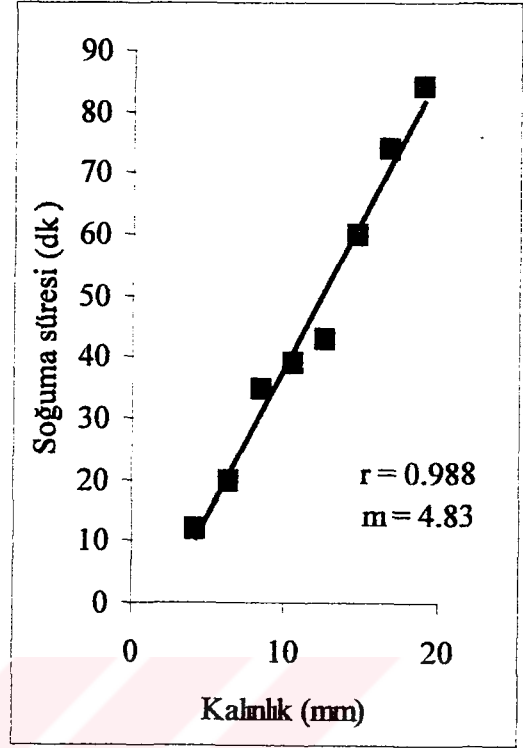
Kalınlık (mm)	Soğuma Süresi (dk)
2	6
3	10
4	12
5	17
6	19
7	29
8	33
9	35

Tablo 6.5. Kamyon lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi

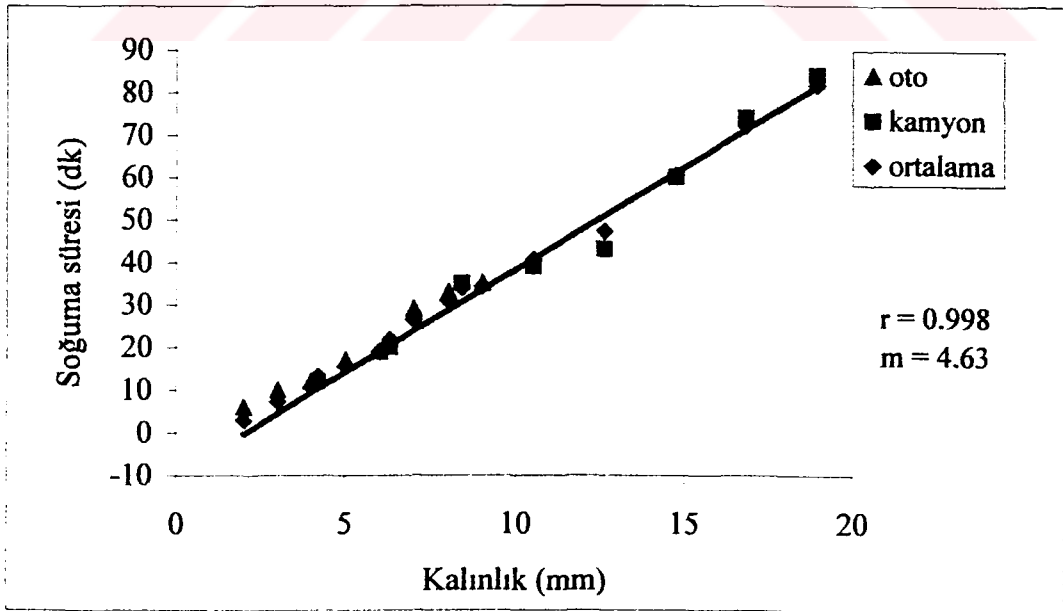
Kalınlık (mm)	Soğuma süresi (dk)
4.2	12
6.3	20
8.4	35
10.5	39
12.6	43
14.7	60
16.8	74
18.9	84



Şekil 6.3. Oto lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi



Şekil 6.4. Kamyon lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi



Şekil 6.5. Oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarının ortalama soğuma süresinin kalınlıkla değişimi

Yukarıdaki tablo ve grafiklerden de görüldüğü gibi, farklı karışımlardan üretilen metalik kumaş hurdalarının dahi soğuma sürelerinin bağlı olduğu tek değişken hurdanın kalınlığı, başka bir deyişle sabit miktardaki soğutucu ile temasta olan madde miktarıdır. Metalik kumaşlardan beklenen özelliklerin, bütün üreticiler için aynı olduğu düşünülürse, kullanılan karışımların ısıl özelliklerinin de birbirine çok yakın olması, beklenen bir sonuçtur. Bu sonuçtan yola çıkarak, farklı kaynaklardan toplanan metalik kumaş hurdalarının birlikte geri kazanılmasının mümkün olduğu düşüncesi desteklenmiş olmaktadır.

6.3.2. Sıvı N₂ ortamında soğutma

Katı CO₂ deneylerinde olduğu gibi, ilk önce oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarının 2 katlı örneklerinin soğuma davranışları belirlenmiştir. Sıvı N₂'a daldırılan örnek çok hızlı soğuduğundan, 2 katlı örneklerin soğuması sırasında sıcaklık değişimi ölçülememiştir. Farklı formülasyonlardaki oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarının ısınma karakteristikleri birbirine yakın ise soğuma karakteristiklerinin de benzer olacağı düşünülmüştür. Bu amaçla -196 °C'ye soğutulan örneklerin tekrar oda sıcaklığına ısınması sırasındaki sıcaklık değişimleri ölçülmüştür.

Aşağıdaki tablo ve grafiklerden de anlaşılacağı üzere, -196 °C'ye kadar soğutulmuş olan hurdalar ile dış ortam arasındaki sıcaklık farkının çok yüksek olması nedeniyle başlangıçta çok hızlı bir ısınma gerçekleşmiştir. Hurda ve ortam sıcaklıkları arasındaki fark azaldıkça ısınma, parabolige yakın bir ilişki ile yavaşlamıştır. Katı CO₂ ile soğutma deneylerinde olduğu gibi, daha ince olan oto metalik kumaşı hurda örneği daha hızlı ısınmıştır.

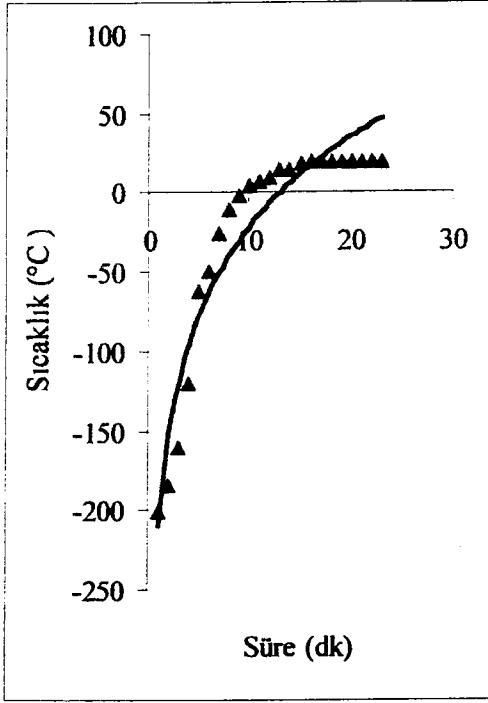
Sıvı N₂ içerisinde soğutma esnasında sıcaklık değişimi ölçülememesine rağmen, farklı kalınlıklardaki örneklerin -196 °C'ye soğumaları için gerekli süreler ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.8 ve 6.9'da verilmiştir.

Tablo 6.6. Oto lastiği metalik kumaşının
-196 °C'den oda sıcaklığına ısınma
davranışı

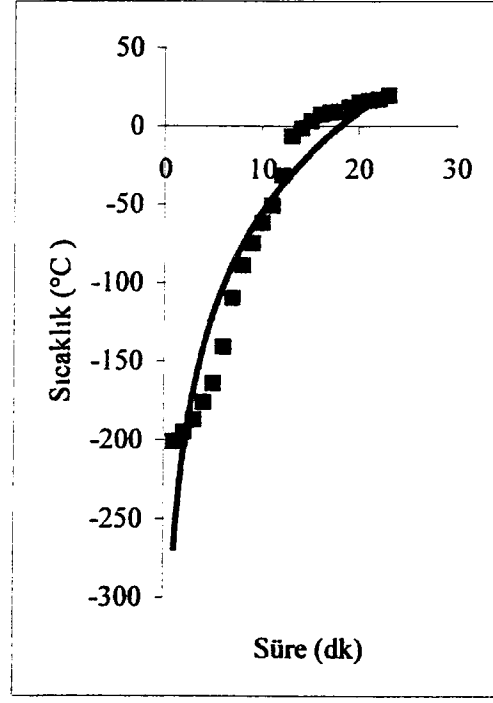
Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
0	-201
0.1	-184
0.3	-160
0.4	-120
0.6	-62
1.0	-49.6
1.7	-26.5
2.5	-10.2
3.3	-2
4	3.8
5	6.8
7	9
10	14.7
12	14.7
13	18.2
17	19.2
18	19.5
20	19.6
25	19.6
30	19.6
33	19.6
37	19.6
39	19.6

Tablo 6.7. Kamyon lastiği metalik
kumaşının -196 °C'den oda
sıcaklığına ısınma davranışı

Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
0	-201
0.1	-195
0.3	-187
0.4	-176
0.6	-164
1.0	-141
1.7	-110
2.5	-89
3.3	-75
4	-62
5	-51
7	-31.6
10	-6.5
12	-1.4
13	3.4
17	7.5
18	8.8
20	9.2
25	12.1
30	15.3
33	16.3
37	17.2
39	19.6



Şekil 6.6. Oto lastiği metalik kumaşının -196 °C'den oda sıcaklığına ısınma davranışı



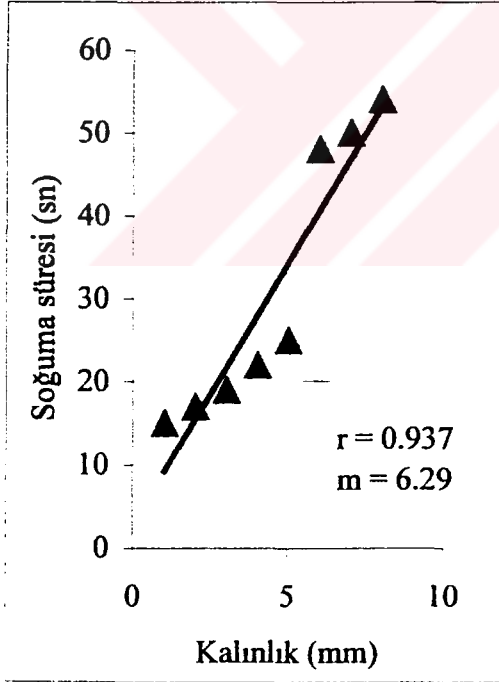
Şekil 6.7. Kamyon lastiği metalik kumaşının -196 °C'den oda sıcaklığına ısınma davranışı

Tablo 6.8. Oto lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi

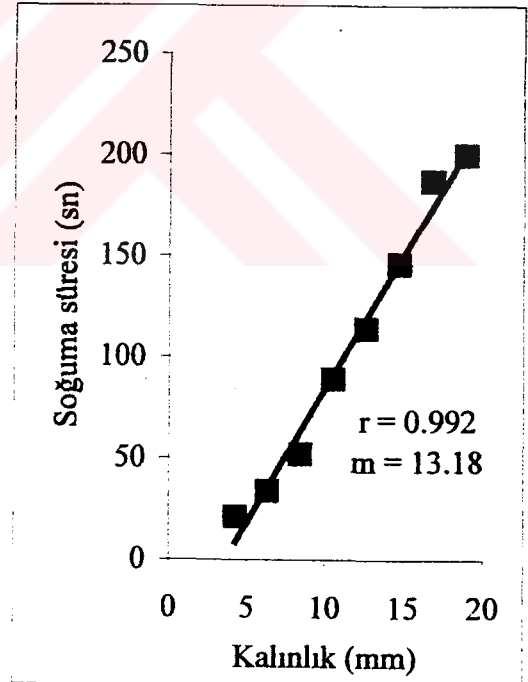
Kalınlık (mm)	Soğuma süresi (sn)
2	15
3	17
4	19
5	22
6	25
7	48
8	50
9	54

Tablo 6.9. Kamyon lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi

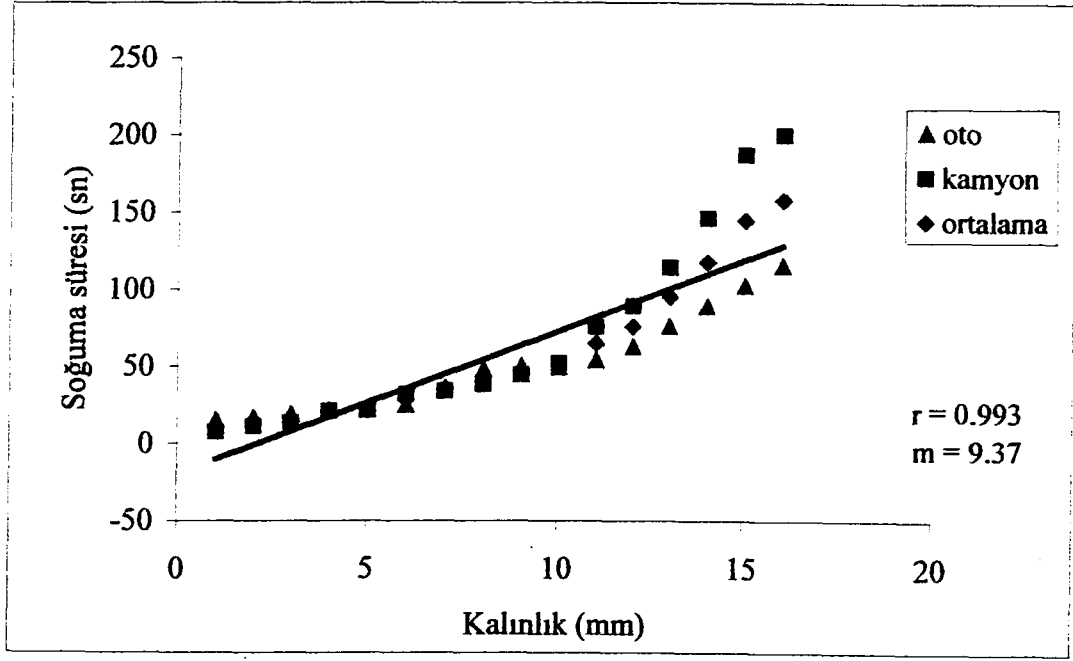
Kalınlık (mm)	Soğuma süresi (sn)
4.2	21
6.3	34
8.4	52
10.5	89
12.6	114
14.7	146
16.8	187
18.9	200



şekil 6.8. Oto lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi



şekil 6.9. Kamyon lastiği metalik kumaşı soğuma süresinin kalınlıkla değişimi



Şekil 6.10. Oto ve kamyon lastiği metalik kumaşlarının ortalama soğuma süresinin kalınlıkla değişimi

Katı CO₂ ile soğutma deneylerinde olduğu gibi, soğuma süresi, hurda kalınlığı ile hemen hemen doğrusal bir ilişki ile değişmektedir. Oto lastiği metalik kumaşı doğrusunda korelasyon katsayısı 0.937, eğim ise 6.29'dur. Kamyon lastiği metalik kumaşı doğrusunda ise korelasyon katsayısı ve eğim sırasıyla 0.992 ve 13.18'dir. Sıvı N₂ kullanılarak yapılan soğutma deneylerinde, katı CO₂ ile yapılanlarda olduğu gibi birbirine yakın eğimlerde doğrular elde edilememiştir. Buna rağmen, her iki doğruyu da karşılayan bir ortalama doğrusu çizildiğinde, doğrusallıktan sapma azalmıştır ve iki doğrunun eğimlerinin yaklaşık olarak ortalaması olan bir eğim elde edilmiştir. Bu doğrunun korelasyon katsayısı 0.993, eğimi ise 9.37'dir.

Katı CO₂ ve sıvı N₂ kullanılarak yapılan soğutma deneylerinde elde edilen sonuçlara göre, her iki durumda da, sabit miktarlardaki soğutucu madde içerisinde farklı formülasyonlardaki karışımlardan üretilen metalik kumaş hurdalarının soğutulması için gereken süreler, sadece hurda miktarına bağlıdır. Başka bir deyişle, hurda yığınının kalınlığı arttıkça, gerekli soğutma süresi de doğrusal kabul edilebilecek bir ilişki ile artmaktadır.

6.4. Soğutma Sonrasında Karışımların Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimlerin İncelenmesi

Deneysel çalışmanın bu bölümünde, vulkanize olmamış metalik kumaş hurdalarının kriyojenik yöntemle geri kazanılması için öngörülen sisteme beslenebileceği tahmini bir yığın kalınlığı seçilmiştir. Bu örnek yığını, yığının en iç noktasındaki sıcaklık soğutucu madde sıcaklığına eşit oluncaya kadar soğutulmuştur. Soğutma etkisi ile hurdanın içerdiği karışımın özelliklerinde meydana gelebilecek maksimum değişimi ölçmek amacıyla, soğutulan yığının en dış katmanındaki örneğin incelenmesi gerektiği düşünülmüştür. Deneysel çalışmada pratiklik sağlaması açısından, farklı hurda türlerinden alınan tek katlı örnekler, kendi türlerindeki yığınlar için daha önceden belirlenmiş olan toplam soğuma süreleri boyunca soğutulmuştur. Örneklerle soğutma öncesinde ve sonrasında yapışma testi uygulanmıştır. Yapışma değerindeki değişimler, X değerindeki değişim ile W değerindeki değişimlerin ortalamaları alınarak hesaplanmıştır. Yine soğutma öncesinde ve sonrasında, örnek üzerinden alınan karışımların fiziksel, mekanik ve reolojik özellikleri ölçülmüştür.

6.4.1. Katı CO₂ ortamında soğutma

İlk olarak oto, daha sonra ise kamyon lastiği metalik kumaş hurdaları incelenmiştir. Soğutma işlemi öncesi karışımın özellikleri 100 birim olarak kabul edilerek, katı CO₂ içinde soğutma işleminin etkileri sonucunda özelliklerdeki değişimler aşağıdaki tablo ve grafiklerde verilmiştir.

Oto ve kamyon lastiği metalik kumaşları için ortalama değişimler ise Tablo 6.11'de görülmektedir. Tablo 6.10'da olduğu gibi karışımların özellikleri başlangıçta 100 birim kabul edilmektedir.

Katı CO₂ içinde soğutma sonrasında, hurdalar üzerindeki karışımların toplam pişme süresi, yoğunluk ve sertlik değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. İşlem sırasında karışımın bileşiminde değişiklik olmadığından yoğunluğunun aynı kalması, zaten beklenen bir sonuçtur. Mooney viskozitesindeki azalmanın sebebinin, hurda üzerinden sıyrılan karışımların tekrar karıştırılması olduğu düşünülmektedir.

Tablo 6.10. Katı CO₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Örnek türü	Katı CO ₂ ile soğutma sonrası (birim)
Yapışma değeri	Oto	89
	Kamyon	88.2
Mooney viskozitesi	Oto	100
	Kamyon	92.5
Ön pişme zamanı	Oto	87
	Kamyon	94
Pişme süresi	Oto	100
	Kamyon	100
Yoğunluk	Oto	100
	Kamyon	100
Sertlik	Oto	100
	Kamyon	100
Kopma mukavemeti	Oto	95
	Kamyon	96.5
Kopmada uzama	Oto	95
	Kamyon	97
1/2 boy uzama	Oto	105
	Kamyon	105
1 boy uzama	Oto	105
	Kamyon	110
3 boy uzama	Oto	103
	Kamyon	108.5

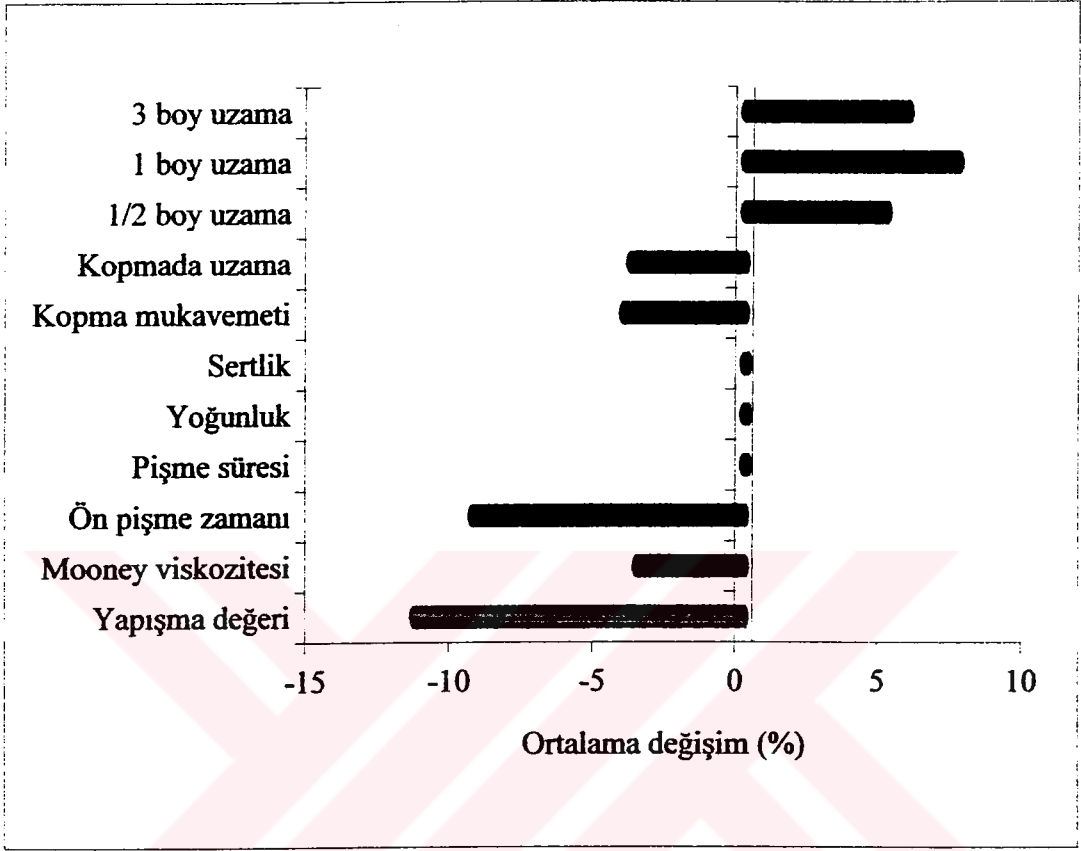
Tablo 6.11. Katı CO₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Katı CO ₂ ile soğutma sonrası (birim)
Yapışma değeri	88.5
Mooney viskozitesi	96.3
Ön pişme zamanı	90.5
Pişme süresi	100
Yoğunluk	100
Sertlik	100
Kopma mukavemeti	95.8
Kopmada uzama	96
1/2 boy uzama	105
1 boy uzama	107.5
3 boy uzama	105.8

Soğutma etkisi ile gerçekleşen en büyük değişim metalik kumaşın yapışma değerinde olmuştur. Bölüm 6.2'de belirtildiği gibi, metalik kumaş hurdalarının üzerindeki karışımlar, -78°C'de camsı haldedirler. Bu karışımların formülasyonlarında yer alan polimer türlerinin her birinin T_g'ları nın birbirinden farklı olduğu düşünülürse, camsı halden tekrar katı hale geçişlerinde polimer ortamının (matrix) yer değiştirmesi mümkündür. Bu durum, karışım içindeki kimyasalların difüzyon ve taşınımının (migrasyon) artmasına neden olur ve karışımın dağılım (dispersiyon) kalitesi bozulur. Ayrıca birbirinden farklı donma hızlarına sahip olan bu kimyasalların, tekrar oda sıcaklığına ısınırken, polimer ortamı içinde başlangıçtakinden farklı yerleşmeleri de beklenebilir. Burada, yapışkanlığı artırıcı kimyasalların, karışım içindeki dağılımının bozulması nedeni ile yapışma değerinin düştüğü düşünülmektedir. Yapışma değerini düşüren diğer bir etken de, işlem esnasında metalik kumaş üzerinde toz ve pisliklerin birikmesi olabilir.

Ön pişme süresi, kopma mukavemeti, kopmada uzama ve modülüs değerlerindeki değişimin de büyük ölçüde dağılımın kötüleşmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, hurda üzerinden karışımın sıyırılması ve tekrar

karıştırılması sırasında kimyasal bağların bir miktar zarar görmesi nedeni ile de gerilme-uzama özelliklerinde düşüş olması mümkündür.



Şekil 6.11. Katı CO₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler

Tablo 6.11'de verilen ortalama değişimlerin grafiksel ifadesi Şekil 6.11'de yer almaktadır.

6.4.2. Sıvı N₂ ortamında soğutma

Katı CO₂ ile soğutma deneylerinde olduğu gibi, hem oto, hem de kamyon lastiğinde kullanılan metalik kumaş hurdalarının içerdiği karışımların, sıvı N₂ içinde soğutma işlemi sonucu fiziksel, mekanik ve reolojik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bulgular, Tablo 6.12, 6.13 ve Şekil 6.12'de verilmiştir. Tablolardaki

veriler değerlendirilirken, karışımların başlangıçtaki özelliklerinin 100 birim olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 6.12. Sıvı N₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Örnek türü	Sıvı N ₂ ile soğutma sonrası (birim)
Yapışma değeri	Oto	109.3
	Kamyon	112
Mooney viskozitesi	Oto	95.5
	Kamyon	100
Ön pişme zamanı	Oto	95
	Kamyon	94
Pişme süresi	Oto	100
	Kamyon	100
Yoğunluk	Oto	100
	Kamyon	100
Sertlik	Oto	100
	Kamyon	100
Kopma mukavemeti	Oto	100
	Kamyon	93.5
Kopmada uzama	Oto	100
	Kamyon	93
1/2 boy uzama	Oto	100
	Kamyon	107.5
1 boy uzama	Oto	100
	Kamyon	106
3 boy uzama	Oto	100
	Kamyon	102

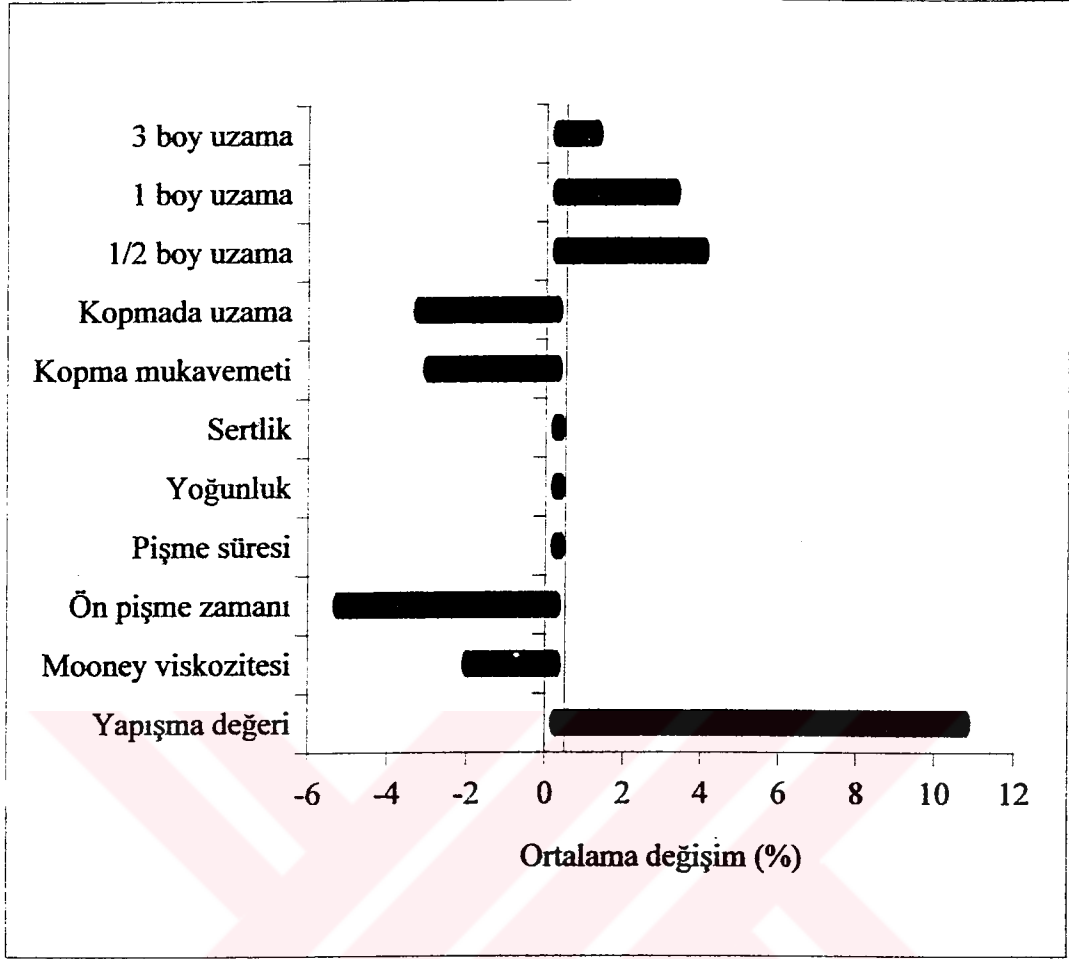
Hurdalar sıvı N₂ ile soğutulduğunda da yapışma değeri dışındaki tüm özelliklerde, katı CO₂ ile soğutma sonrasında gerçekleşen değişimler gözlenmiştir. Yapışma değerlerinde ise, katı CO₂ deneylerinde olduğu gibi düşüş gözlenmemiştir. Bunun

nedeni, soğumanın ve tekrar ısınmanın sıvı N₂ içerisinde çok daha hızlı olması dolayısıyla karışımın polimer ortamındaki yeni yerleşiminin katı CO₂ ile soğutulduğu durumdan farklı olması olabilir.

Tablo 6.13. Sıvı N₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Sıvı N ₂ ile soğutma sonrası (birim)
Yapışma değeri	110.5
Mooney viskozitesi	97.8
Ön pişme zamanı	94.5
Pişme süresi	100
Yoğunluk	100
Sertlik	100
Kopma mukavemeti	96.8
Kopmada uzama	96.5
1/2 boy uzama	96.3
1 boy uzama	103
3 boy uzama	101

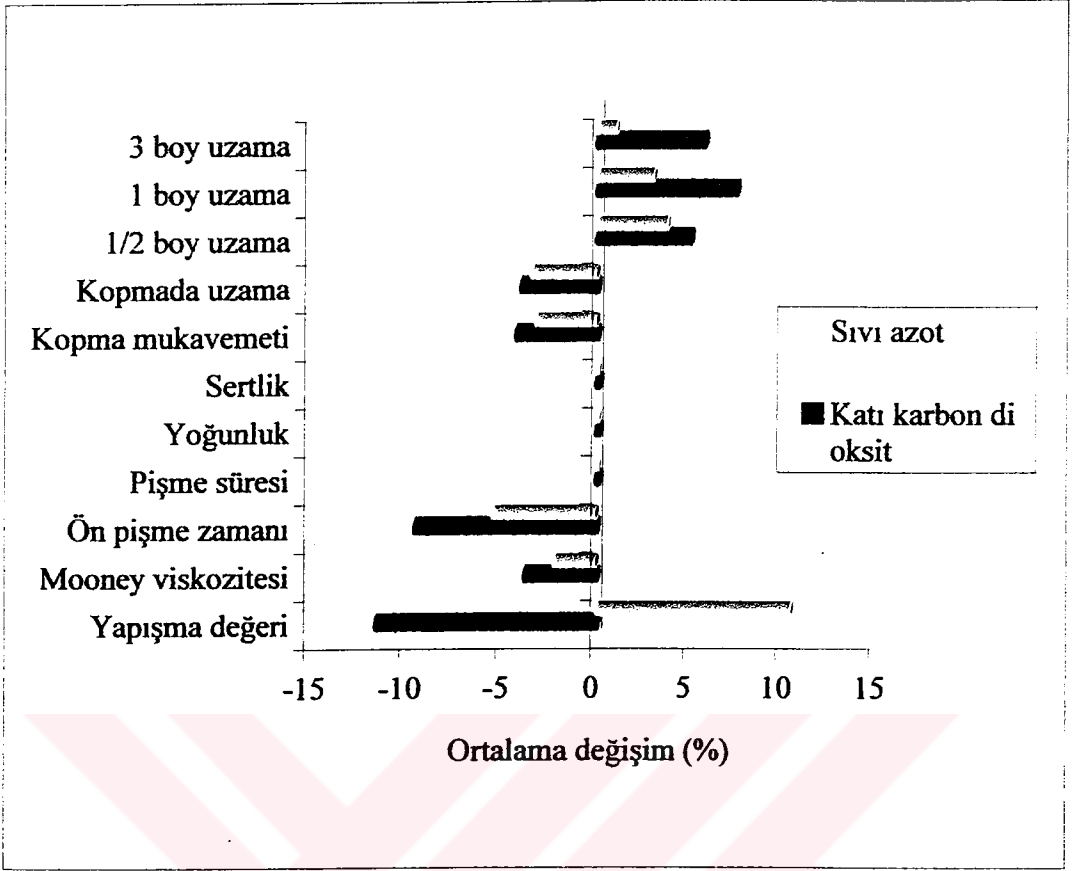
Tablo 6.13'te verilen ortalama değişimlerin grafiksel ifadesi Şekil 6.12'de yer almaktadır.



Şekil 6.12. Sıvı N₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler

6.4.3. Soğutucu ortamların hurda özelliklerine etkilerinin kıyaslanması

Bölüm 6.4.2 ve 6.4.3' yer alan tablo ve grafiklerden de görüldüğü gibi, soğutucu maddeye bağlı olarak, soğutma etkisi ile karışımların özelliklerinde meydana gelen değişimler bazı farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar Şekil 6.13'te görülmektedir.



Şekil 6.13. Katı CO₂ ve sıvı N₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler

Katı CO₂ ile yeterli soğutmayı sağlayabilmek için gerekli süre, sıvı N₂ içinde olduğundan çok daha fazla olması nedeni ile, karışımların yapışma değeri dışındaki tüm özelliklerinde aynı yönde fakat daha fazla değişimin meydana geldiği söylenebilir.

6.5. Soğukta Bekletme ve Ürkütme Sonucu Karışımların Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler

Bölüm 6.4'te metalik kumaş hurdalarını soğutucu madde sıcaklığına kadar soğuttuktan sonra özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmişti. Bu bölümde ise, hurdaların ve metalik kumaş yapımında kullanılan karışımların artan sürelerde, katı CO₂ içerisinde bekletildikten sonra fiziksel, mekanik ve reolojik özelliklerinde ve dağılım kalitesinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca aynı

karışımların sıvı N₂ içerisinde artan sürelerde bekletilmesi ve artan sayılarda ürkütülmesi sonucu sözü geçen değişimler gözlenmiştir.

6.5.1. Karışımların katı CO₂ içinde bekletilmesi

Bu bölümde, metalik kumaş yapımında kullanılan karışımların, tek başlarına soğutulduklarında özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Başlangıçta bütün özellikleri 100 birim kabul edilen örneklerin 10, 20, 30, 40 ve 50 dk boyunca katı CO₂ içinde bekletilmesi sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 6.14'te görülmektedir.

Burada, soğutma işlemi direkt olarak karışımlara uygulandığından, metalik kumaş hurdalarında olduğu gibi, karışım testleri için örnek hazırlamak amacıyla, karışımın tekrar karıştırılması söz konusu değildir. Böylece, Mooney viskozitesinin sabit kalması beklenen bir sonuçtur. Toplam pişme süresi, yoğunluk ve sertlik özellikleri de önceki deneylerde olduğu gibi sabit kalmıştır. Ön pişme zamanı ve gerilme-uzama özelliklerinde de çok belirgin ve belirli bir kurala bağlı olmamakla birlikte, metalik kumaş hurdalarındakine benzer şekilde bir değişim gözlenmektedir. Bu verilerden çıkarılacak en önemli sonuç, soğutma ile özelliklerde meydana gelen değişimin, tekrar karıştırma nedeniyle arttığıdır.

Tablo 6.14. Karışımların katı CO₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Bekletme süresi	Katı CO ₂ içinde bekletme sonrası (birim)				
		10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk
Mooney viskozitesi		100	100	100	100	100
Ön pişme zamanı		99	99	98.7	98.2	98.7
Pişme süresi		100	100	100	100	100
Yoğunluk		100	100	100	100	100
Sertlik		100	100	100	100	100
Kopma mukavemeti		99.5	99	97.3	98.8	96.4
Kopmada uzama		99.5	98.5	96.6	97.8	96.3
1/2 boy uzama		100	100.6	101.1	100.6	101.9
1 boy uzama		100	100.5	100.7	100.9	100.9
3 boy uzama		100.5	100.5	101.2	101.1	101.4

6.5.2. Metalik kumaş hurdalarının katı CO₂ içinde bekletilmesi

Bu bölümde, metalik kumaş hurda örnekleri, 5, 15 ve 25 dakika boyunca katı CO₂ içinde bekletildikten sonra fiziksel, mekanik ve reolojik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Yapışma testi dışındaki testler, hurda örnekleri üzerinden sıyrılan karışımlara uygulanmıştır. Elde edilen verilerden, soğukta bekletme süresinin artışına paralel olarak, yapışma değerinde de bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, daha uzun soğukta bekletme sürelerindeki yapışma değerlerindeki değişimler incelenmek istenmiş ve 35, 45 ve 55 dakika boyunca katı CO₂ içinde bekletildikten sonraki yapışma değerleri de ölçülmüştür. Elde edilen

sonuçlar, başlangıçta özelliklerin herbiri 100 birim kabul edilmek üzere, Tablo 6.15 ve 6.16’da verilmiştir.

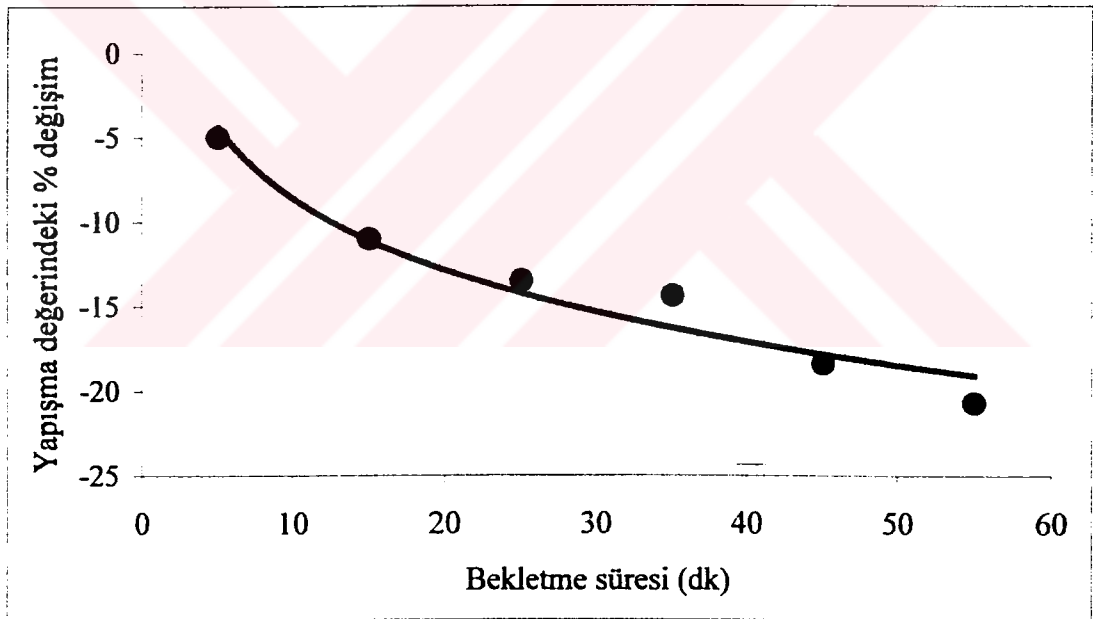
Tablo 6.15. Metalik kumaş hurdalarının katı CO₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Bekletme süresi	Katı CO ₂ içinde bekletme sonrası (birim)		
		5 dk	15 dk	25 dk
Mooney viskozitesi		96.4	89.2	94.7
n pişme zamanı		95.1	95	87.5
Pişme süresi		103.9	104.9	100
Yoğunluk		100	100	100
Sertlik		100	100	100
Kopma mukavemeti		100	96.9	96.3
Kopmada uzama		100	100	100
1/2 boy uzama		101.1	101.3	99
1 boy uzama		100	100	95.4
3 boy uzama		100	100	95

Tablo 6.16. Metalik kumaş hurdalarının katı CO₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu yapışma değerinde meydana gelen değişimler (Yapışma değerinin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Bekletme süresi (dk)	5	15	25	35	45	55
Katı CO ₂ içinde bekletme sonrası yapışma değeri (birim)	95	89	86.5	85.6	81.6	79.3

Katı CO₂ içinde bekletme süresine bağlı olarak örneklerin yapışma değerlerindeki % değişimler de Şekil 6.14'te görülmektedir.



Şekil 6.14. Metalik kumaş hurdalarının katı CO₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu yapışma değerinde meydana gelen % değişimler

Tablo 6.16 ve Şekil 6.14'ten de görüldüğü gibi, soğukta bekletme süresi arttıkça yapışma değeri azalmaktadır. Bölüm 6.3.1'de belirtildiği gibi, 8 mm kalınlığındaki metalik kumaş hurdasının soğuma süresi yaklaşık 35 dakikadır. 35 dakikadan kısa soğutma işlemlerinde, örnek üzerindeki karışımı oluşturan bazı bileşenler henüz camsı hale geçememektedir. Bu nedenle, dağılım kalitesinin tamamen soğumuş

örnekte olduğu kadar değişmemesi ve dolayısıyla da yapışma değerinin daha az düşmesi beklenen bir sonuçtur. Örneklerin 35 dakikadan daha uzun süre soğukta bekletilmesi durumunda da yapışma değerinin düşmeye devam ettiği görülmüştür. Pratikte her zaman düzgün soğutma sağlanamayacağından, 35 dakika soğutulduktan sonra da örneğin iç bölgelerinde henüz camsı hale geçmemiş polimer molekülleri ve farklı hızlarda donmuş yardımcı kimyasal maddeler bulunması yüksek bir olasılıktır. Soğutma devam ettiğinde, iç bölgelerdeki camsılaşma ve donmaların büyük ölçüde tamamlanmış olduğu ve tekrar oda sıcaklığına ısıtma sonrasında dağılım kalitesinin daha fazla düştüğü düşünülmektedir.

Bu bölümde elde edilen diğer sonuçlar, Bölüm 6.4.1'de yer alan, katı CO₂ içerisinde soğutma deneylerinin sonuçları ile oldukça benzerdir.

6.5.3. Karışımların sıvı N₂ içinde bekletilmesi

Bu bölümde de katı CO₂ içinde bekletme deneylerinde kullanılan karışım türünden hazırlanan örnekler 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika boyunca sıvı N₂ içerisinde bekletildikten sonra özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Karışımın başlangıçtaki özellikleri 100 birim kabul edilmek üzere, elde edilen sonuçlar, Tablo 6.17'de görülmektedir.

Bütün testler, Bölüm 6.5.1'de olduğu gibi tekrar karıştırılmaksızın, karışıma direkt olarak uygulandığından, Mooney viskozitesi sabit kalmıştır. Aynı şekilde yoğunluk, sertlik ve toplam pişme süresi değerleri de değişmemiştir. Diğer bütün özellikler, yine belirli bir kurala bağlı olmaksızın değişim göstermektedir. Gerçekleşen bu değişimler, Bölüm 6.4.2'de belirtilen, sıvı N₂ ile soğutma sonrası meydana gelen değişimler ile paralellik göstermektedir.

Tablo 6.17. Karışımların sıvı N₂ içinde, artan sürelerde bekletilmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Bekletme süresi	Sıvı N ₂ içinde bekletme sonrası (birim)						
		5 dk	10 dk	20 dk	30 dk	40 dk	50 dk	60 dk
Mooney viskozitesi		100	100	100	100	100	100	100
Ön pişme zamanı		99.5	98.8	98.8	98.5	98.5	99.5	100
Pişme süresi		100	100	100	100	100	100	100
Yoğunluk		100	100	100	100	100	100	100
Sertlik		100	100	100	100	100	100	100
Kopma mukavemeti		90	84	98.6	97.7	76	98	80
Kopmada uzama		89.3	84.5	96.6	95.5	77.6	87.5	80.3
1/2 boy uzama		109.4	110.9	114.5	108.1	105.9	107.6	106
1 boy uzama		114.3	114.8	115.7	113.3	115.1	106.7	113.3
3 boy uzama		-	-	102.7	103.5	-	-	-

Bütün testler, Bölüm 6.5.1’de olduğu gibi tekrar karıştırılmaksızın, karışıma direkt olarak uygulandığından, Mooney viskozitesi sabit kalmıştır. Aynı şekilde yoğunluk, sertlik ve toplam pişme süresi değerleri de değişmemiştir. Diğer bütün özellikler, yine belirli bir kurala bağlı olmaksızın değişim göstermektedir. Gerçekleşen bu değişimler, Bölüm 6.4.2’de belirtilen, sıvı N₂ ile soğutma sonrası meydana gelen değişimler ile paralellik göstermektedir.

Sıvı N₂ içerisinde bekletme süresi arttıkça, aynı özelliklerin değişimleri arasındaki farklılıklar, katı CO₂ içinde bekletme sonucu elde edilenlerden çok daha fazladır. -78 °C’de karışımdaki bütün polimer türleri camsı haldedir. Fakat yardımcı

kiyasalların donma hızları düşük olabilir. -196 °C'de ise, bunların daha hızlı donarak, tekrar ısınma sonrasında dağılım kalitesini daha fazla düşürmüş olması nedeniyle, bu bölümde elde edilen sonuçların katı CO_2 deney sonuçları ile bazı farklılıklar gösterdiği düşünülmektedir.

6.5.4. Karışımların sıvı N_2 içinde ürkütülmesi

Bu bölümde de, Bölüm 6.5.1 ve 6.5.2'de söz edilen karışımdan alınan örnekler kullanılmıştır. Sıvı N_2 içinde, artan sayılarda ürkütme işlemi sonucu karışımların özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.18'de görülmektedir.

Karışımların sıvı N_2 içinde ürkütülmesi sonucunda, yine aynı soğutucu madde içerisinde bekletme ile meydana gelen değişimlere çok benzer değişimler gözlenmiştir. Buna göre, ürkütme sayısının artması ile karışımın özelliklerinde belirgin bir değişimin gözlenemeyeceği söylenebilir.

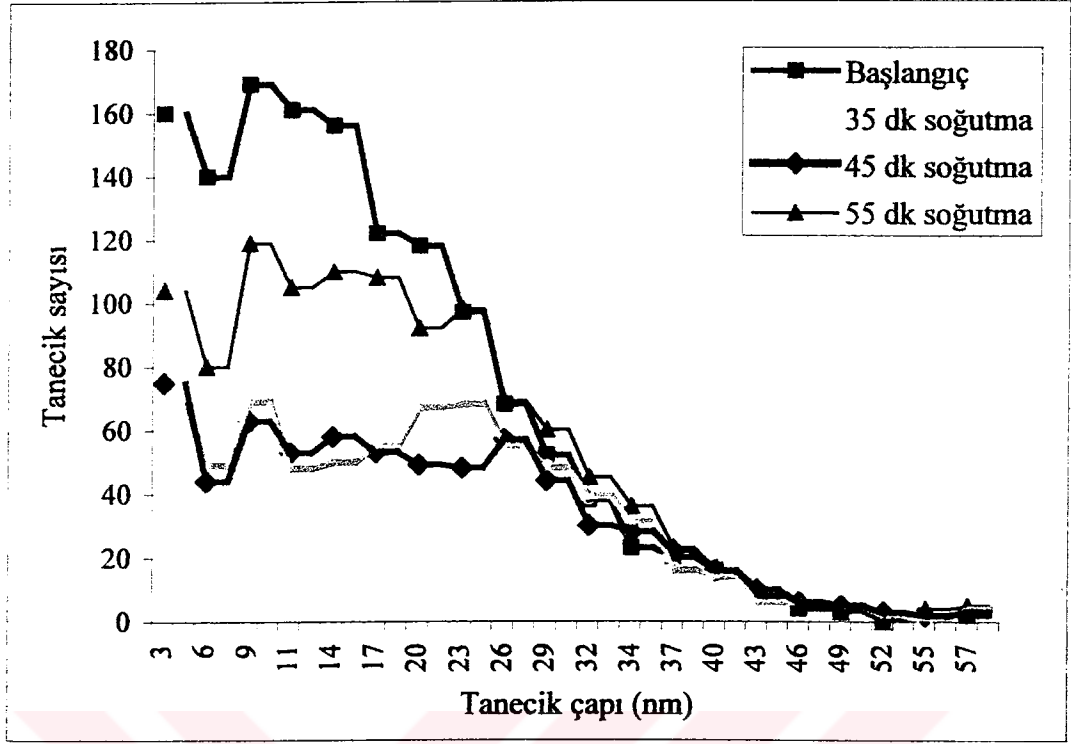
Tablo 6.18. Karışımların sıvı N₂ içerisinde, artan sayılarda ürkütülmesi sonucu özelliklerinde meydana gelen değişimler (Her bir özelliğin başlangıçtaki değeri 100 birimdir)

Özellik	Ürkütme sayısı	Sıvı N ₂ içinde ürkütme sonrası (birim)			
		5	10	15	20
Mooney viskozitesi		100	100	100	100
Ön pişme zamanı		94.7	100	95.3	95
Pişme süresi		100	100	100	100
Yoğunluk		100	100	100	100
Sertlik		100	100	100	100
Kopma mukavemeti		94.8	98	95	97
Kopmada uzama		93.7	95.8	93.7	95
1/2 boy uzama		104.1	113	102.3	111.5
1 boy uzama		112.6	116.6	108.5	117.2
3 boy uzama		103.1	103.7	103.2	103.5

6.6. Katı CO₂ İçinde Bekletme Sonucu Karışımın Dağılım Kalitesinin Değişimi

Önceki bölümlerde anlatılan deneysel çalışmalar sonucunda, soğukta bekletilen metalik kumaş örneklerinin yapışma değerlerinin, karışımların ise fiziksel, reolojik ve mekanik özelliklerinin kötüleştiği görülmüştü. Bunun en önemli nedeninin, işlem sırasında lastik karışımlarının dağılım kalitesinin azalması olduğu düşünülmüştü. Bu bölümde de, 35, 45 ve 55 dakika boyunca katı CO₂ içinde bekletilen karışım örneklerinin dağılım kaliteleri incelenmiş, başlangıçtaki durum ile kıyaslanmıştır.

Aynı çaptaki taneciklerin sayısındaki değişimler, Şekil 6.15'te görülmektedir.



Şekil 6.15. Katı CO₂ içinde bekletme sonucu farklı büyüklükteki taneciklerin örnekler içindeki dağılımları

Şekil 6.15'ten de görüldüğü gibi, başlangıçta karışım, çoğunlukla küçük taneciklerden oluşmaktadır. 35 ve 45 dakika soğukta bekletme sonrasında, küçük taneciklerin sayısı önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum, dağılım kalitesinin azaldığını gösterir. Bölüm 6.5.2'de de, belirtilen sürelerde soğutmanın, metalik kumaşın yapışma değerinde belirli oranlarda düşüşe neden olduğu görülmüştü. 55 dakika soğutma sonrasında da düşüş devam etmekteydi. Burada ise, 55 dakika sonrasında, dağılımın 35 ve 45 dakika sonrasına göre başlangıçtaki durumuna daha çok benzediği görülmektedir. 55 dakika sonrasında yapışma değerinin azalmasına rağmen dağılım kalitesinin daha iyi olmasının nedeninin, tesadüfen yapışkanlık artırıcı kimyasalların dağılımının diğer bileşenlere göre daha az değişmesi olduğu düşünülmektedir.

7. KRİYOJENİK ÖĞÜTMENİN MALİYET ANALİZİ

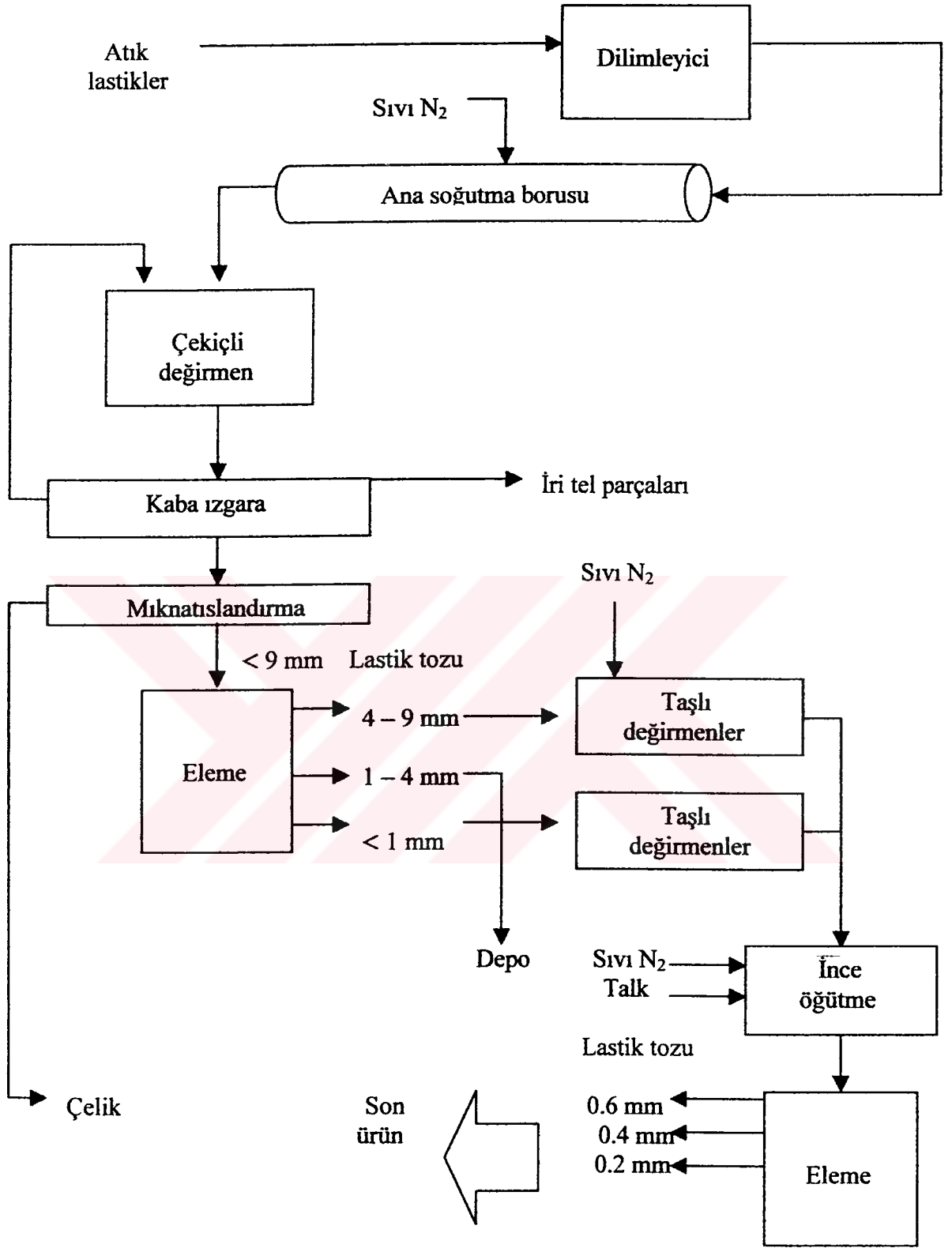
7.1. Giriş

Dünyada, kriyojenik yöntem uygulayarak, vulkanize olmuş lastik atıklarının geri kazanıldığı çok sayıda tesis bulunmaktadır. Fakat, diğer mekanik yöntemlere kıyasla oldukça pahalı bir yöntem olduğundan, ancak karışım hazırlama, asfalt üretimi, yüzeyde tutma uygulamaları ve piroliz gibi özel işlemlerde kriyojenik yöntemle elde edilen lastik tozları tercih edilmektedir. Literatürde, kriyojenik öğütme ile 1 kg ürün elde etmek için gerekli sıvı N₂ miktarının yaklaşık 0.9 kg ve toplam işletme maliyetinin 0.2-0.4 \$ olduğu belirtilmektedir.

7.2. Türkiye’de Kriyojenik Öğütme

Türkiye’de de 1978 yılında, Bursa’nın Orhangazi ilçesinde, Alman Thyssen firmasının teknolojisi ile kurulan ve sıvı N₂ gereksinimini kendi bünyesinde karşılayan, Yenisan A.Ş. adında lisanslı bir kriyojenik öğütme tesisi mevcuttur. Fakat, ekonomik nedenlerle halen çalışmamaktadır. Bunun yanı sıra, birçok farklı bölgede, lisanssız çalışan küçük işletmeler de bulunmaktadır. Bu tesisler, özellikle fren balatalarında, spor sahalarında ve zemin kaplamalarında kullanılmak üzere lastik öğütmektedir.

Yenisan A.Ş.’nin ürün bazında kurulu kapasitesi 11 000 ton/yıl, toplam yeni yatırım maliyeti 5 000 000 \$, kurulu halde satış fiyatı ise 1 000 000 \$’dır. Burada, 1 kg ürün için 0.8 kg sıvı N₂ kullanılmaktadır. Yatırım maliyeti dışında diğer işletme giderleri de dahil edildiğinde, 1 kg ürün maliyeti 0.15 \$ civarındadır. Tesisin akım şeması, ana hatlarıyla Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. Kriyojenik yöntemle geri kazanım yapan bir tesisin akış diyagramı

Atık lastikler, dilimleyicide daha küçük parçalara ayrıldıktan sonra, pistonlu bir besleme sistemi ile ana soğutma borusuna verilir. Bu boruya , saatte 1.8–2.75 ton atığı, -100 °C'nin altına soğutacak miktarda sıvı N₂, direkt olarak püskürtülür. Boru, özel malzemedan yapılmış içiçe iki silindirden ibarettir. İçteki silindir, dönerek, içindeki atıkları öter. Kırılğan hale getirilen atık, gerekirse sıvı N₂ ile soğutulan bir çekiçli değirmende, 9-10 mm büyüklüğüne kadar öğütülür. Öğütölmüş atık, kaba bir ızgara ve mıknatıs sisteminden geçirilerek çelikten büyük ölçüde kurtarılır. 9 mm'den küçük malzeme, bir elek sistemi vasıtasıyla 4-9 mm, 1-4 mm ve 1 mm'den küçük fraksiyonlarına ayrılır. 1-4 mm büyüklüğündekiler, spor sahalarının zemin döşemelerinde kullanılmak üzere depolanır. Diğer fraksiyonlar ise ayrı ayrı dörderli taşlı değirmenlerden oluşan ince öğütme sistemlerine alınırlar. 4-9 mm'lik fraksiyonun öğütöldüğü taşlı değirmen sistemine sıvı N₂ da beslenir. Burada öğütme için -80 ve -100 °C aralığında bir sıcaklıkta çalışılmaktadır. 1 mm'den küçük fraksiyona ise sadece mekanik öğütme uygulanır.

Elde edilen bütün ürünler, sıvı N₂ ile yine -80 ve -100 °C aralığına soğutulduğı ve birbirine çok yakın ince miller arasında talk ile birlikte öğütöldüğü özel bir değirmene alınır. Eleme sonrasında 0.6, 0.4 ve 0.2 mm'lik fraksiyonlar halinde son ürün elde edilir. Değirmende talk katılmasının sebepleri, öğütmeyi kolaylaştırması ve ürün yüzeyinde birikebilecek nemi gidermesidir.

Ayrıca, işlemin bütün öğütme kademelerinde, değirmen girişlerinde mıknatıslandırma yolu ile, başlangıçta giderilemeyen çelik kalıntıları da alınır. Tesisin bütün toz emisyonları öğütme ve eleme sistemlerinin üzerinde bulunan davlumbazlar vasıtasıyla toplanır ve filtre edilir.

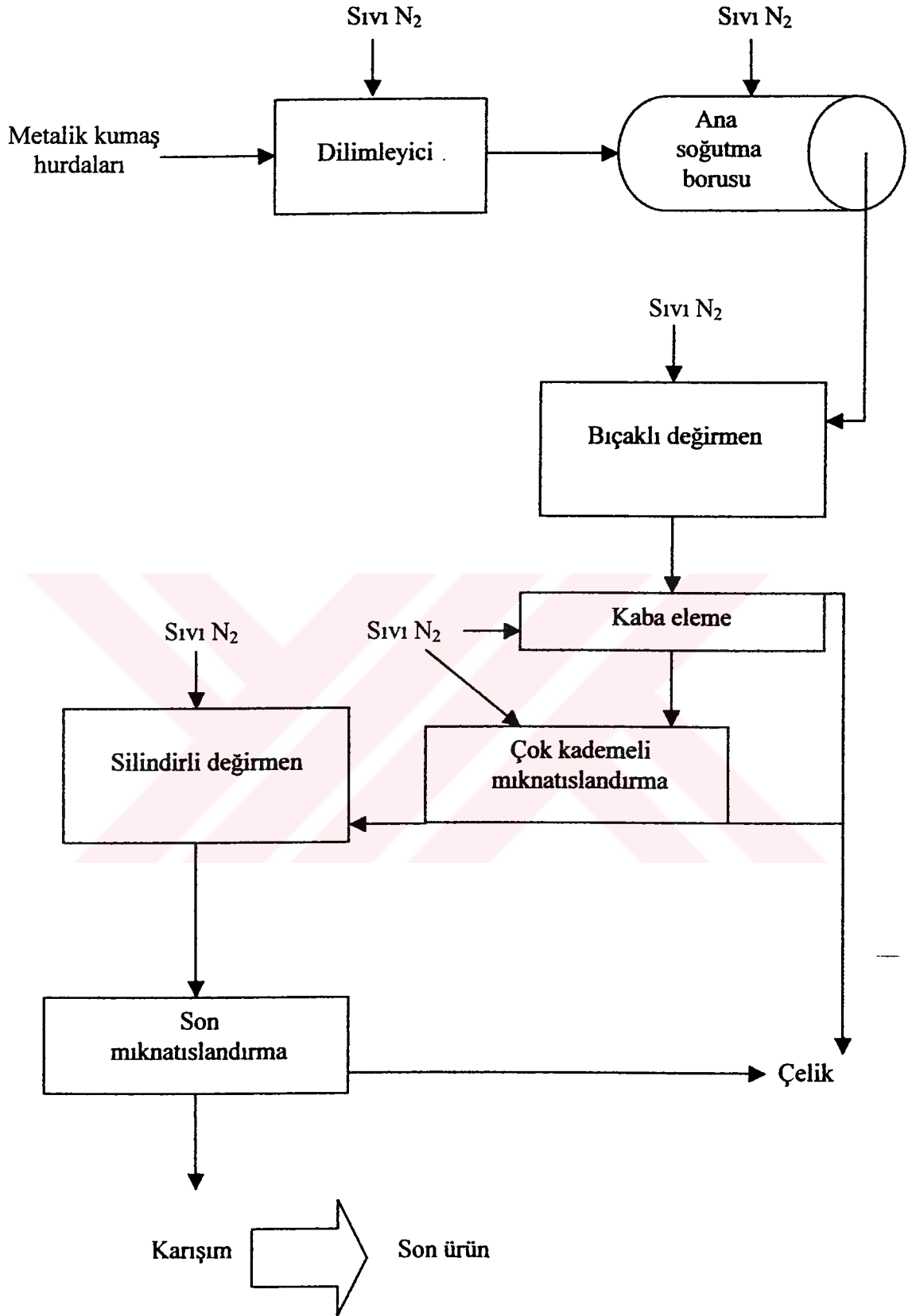
7.3. Metalik Kumaş Hurdalarının Kriyojenik Yöntemle Geri Kazanımı İçin Önerilen Sistem

Bölüm 7.2'de anlatılan sistemde küçük değişiklikler yapılarak, metalik kumaş atıkları gibi vulkanize olmamış lastik hurdalarının da geri kazanımı mümkündür.

Vulkanize olmamış hurdaların geri kazanımındaki en büyük zorluk, biriktirildikleri sırada birbirlerine yapışmalarıdır. Bu durum, hurdaların geri kazanım sistemine beslenmesinde problem yaratabilir. Bu nedenle hurdalar, dilimleyicide de sıvı N₂ ile soğutulmalı ve kırılğan hale getirildikten sonra parçalanmalıdır. Böylece gerekli ana soğutma borusu boyu kısalmış ve işlem hızlanır. Bütün haldeki lastik hurdalarına kıyasla çelik içeriği çok daha yüksek hurdalar geri kazanılacağından, çeliğin ayrılmasını kolaylaştırmak amacıyla, çekiçli değirmen yerine sıvı N₂ ile soğutulan bıçaklı bir değirmen tercih edilmelidir. Bıçaklı değirmen çıkışında, benzer şekilde kaba eleme ve mıknaştırma yapılmalıdır, fakat mıknaştırma 2-3 kademe gerçekleştirilerek etkinliği artırılmalıdır. Ayrıca hem kaba eleme, hem de mıknaştırma aşamalarının tamamında da ekipmanların soğutulması, daha sonraki işlemlerde kolaylık sağlayacaktır. Çelikten büyük ölçüde kurtarılan ürünün daha ince öğütülmesinde, taşlı değirmenler yerine silindirik değirmenler kullanılması yeterlidir. İnce öğütme sonrasında son bir mıknaştırma işlemi ile çok küçük çelik kalıntıları da giderilebilir.

Vulkanize olmamış atıkların geri kazanılacağı böyle bir sistemde öğütmenin, atığın çelikten tamamen kurtarılabilmesi kadar yapılması yeterlidir. Elde edilecek toz karışımın sıcaklığına ısındığında tekrar yapışkan hale geleceğinden, çok ince taneli olması gerekmez.

Böyle bir sistemde, çalışma sıcaklığının, her aşamada -60 °C civarında olması yeterlidir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, metalik kumaş yapımında kullanılan karışımların T_g'leri -60 °C'nin üzerindedir ve öğütme için bu sıcaklığa inilmesi yeterlidir. Ayrıca, vulkanize olmamış karışımların geri kazanıldığı durumda, son öğütme aşamasında talk kullanılması, uygun değildir. İnert bir dolgu maddesi olan talk, elde edilen karışımın yapışma değerini ve vulkanizasyon sonrası mekanik özelliklerini kötüleştirir. Ancak bu karışım düşük kaliteli karışımlara katılacaksa, geri kazanım işlemlerinde öğütme kolaylaştıracağından talk kullanılması faydalı olabilir. Metalik kumaşların kriyojenik yöntemle geri kazanımı için önerilen sistemin akım şeması Şekil 7.2'de görülmektedir.



Şekil 7.2. Kriyojenik yöntemle metalik kumaş hurdalarının geri kazanımı için önerilen sistemin akış diyagramı

Yenisan A.Ş.'nin ekonomik olarak çalıştırılmamasının en önemli nedeninin, atıkların başlangıçta gereğinden fazla soğutulması ve daha sonraki kademelerde ara ürünün sürekli tekrar ısınmasına izin verilmesi dolayısıyla yüksek miktarda sıvı N₂ kayıpları olduğu düşünülmektedir. Oysa, Hollanda'nın Amsterdam şehrinde Rimal firmasının kriyojenik öğütme tesislerinde, vulkanize olmuş hurdalar -60 °C'lerde öğütülmektedir (Study-Visit on Share of Experience on Tyre Recycling 2003).

7.4. Katı CO₂ ile Metalik Kumaşların Geri Kazanımı

Daha önceki bölümlerde, soğutucu ortam olarak katı CO₂ kullanıldığında da, hurdaların T_g'lerinin altına kadar soğutulabileceği görülmüştü. Fakat katı CO₂'in birim maliyetinin sıvı N₂'un yaklaşık 5 katı olması, soğutma için çok daha uzun süre gerektirmesi ve katı halde olduğundan sıvı N₂ gibi kolay püskürtülememesi gibi nedenlerle, kriyojenik öğütme için uygun bir soğutucu olmadığı anlaşılmıştır.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde, vulkanize olmuş lastik sanayi atıklarının geri kazanımı için çok sayıda gelişmiş yöntem bulunmasına rağmen, vulkanize olmamış yarımamul hurdalarının ekonomik ve çevresel açıdan verimli olarak değerlendirilebileceği bir yöntem uygulanmamaktadır. Literatürde de bu konuda yapılan bir çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmada, hem katı CO₂, hem de sıvı N₂ içerisinde soğutulan metalik kumaş hurdalarında, mekanik etki ile, karışım ve çelik kordun birbirinden ayrılması için uygun koşullar incelenmiştir. Bu amaçla, her iki soğutucu madde içerisinde örnekler, soğutucu madde sıcaklığına kadar soğutulmuş ve soğutma sonrasında, ortam sıcaklığına çıkarılır çıkarılmaz, mekanik etki ile parçalanmıştır. Bu esnada metalik kumaş üzerindeki karışımın, çelik korddan kolayca ayrılabilirdiği gözlenmiştir. Eğer bu mekanik darbenin, vulkanize olmuş karışımlara uygulanan kriyojenik öğütme ile geri kazanım yönteminde olduğu gibi, hurda henüz soğuk iken, bir öğütücü vasıtasıyla uygulanması sağlanırsa, çelik içeren vulkanize olmamış karışımların da granül halinde geri kazanılabileceği anlaşılmıştır.

Farklı firmalarının farklı türde metalik kumaşların üretiminde kullandıkları karışımların camsı geçiş sıcaklıkları incelenmiş, her birinin -40 ve -60 °C sıcaklık aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca, her iki soğutucu ortam içinde de farklı türdeki metalik kumaşların dahi soğuma karakteristiklerinin çok benzer olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, farklı kaynaklardan toplanan metalik kumaş hurdalarının katı CO₂ ve sıvı N₂ içinde birlikte soğutularak geri kazanımının mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı türdeki metalik kumaşların katı CO₂ ve sıvı N₂ içinde, soğutucu madde sıcaklıklarına ulaşıncaya kadar geçen sürenin soğutulan hurda kalınlığı ile

olan değişimi ve hurda kalınlığının soğuma süresine etkisi incelenmiştir. Her iki soğutucu ortam içinde de b u ilişkinin hemen hemen doğrusal olduğu görölmüştür.

Kriyojenik yöntemle geri kazanılacak lastik karışımının her iki soğutucu madde ortamında soğutma ve tekrar karıştırma işlemleri sonrasında özelliklerinde meydana gelebilecek değişimler belirlenmiştir. Katı CO₂ içinde soğutma sonucu hurdaların üzerindeki karışımların dağılım (dispersiyon) kalitesinin azalması nedeniyle, özellikle yapışma değerlerinde olmak üzere, reolojik ve mekanik özelliklerinde %10'a kadar kötüleşme olmuştur. Dağılım kalitesindeki düşüşe, karışımların formülasyonlarında yer alan, farklı camsı geçiş sıcaklıklarına sahip polimer türlerinin camsı halden tekrar katı hale geçişlerinde polimer ortamında (matrix) yer değiştirmesinin neden olduğu düşünölmüştür. Çünkü bu durum, karışım içindeki kimyasalların difüzyon ve taşınımını (migrasyon) arttırmaktadır. Ayrıca yapışkanlık arttırıcılar ve diğer kimyasalların da farklı donma hızlarına sahip olduklarından, tekrar oda sıcaklığına ısınmaları sırasında, polimer ortamı içinde başlangıçtan farklı yerleştikleri de düşünölmektedir.

Hurdalar sıvı N₂ ile soğutulduğunda da yapışma değeri dışındaki tüm özelliklerde, katı CO₂ ile soğutma sonrasında gerçekleşen değişimler gözlenmiştir. Yapışma değerlerinde ise, katı CO₂ deneylerinde olduğu gibi düşüş görölmemiştir. Bunun nedeni, soğuma ve tekrar ısınmanın sıvı N₂ içerisinde çok daha hızlı olması dolayısıyla, karışımın içindeki polimer ortamında yeni yerleşimin katı CO₂ ile soğutulduğu durumdan farklı olması olabilir.

Metalik kumaşların ve karışımların artan sürelerde katı CO₂ içinde bekletilmesi sonucunda da, daha önceki katı CO₂ deneylerinde görölen değişimler gerçekleşmiştir. Karışımlar soğutulduklarında, özelliklerindeki kötüleşmenin daha az olduğu görölmüştür. Buna göre, soğutulan metalik kumaşların üzerlerinden sıyrılan karışımların tekrar karıştırılması sırasında, bağ yapılarına bir miktar zarar verildiği düşünölebilir.

Karışımların sıvı N₂ içinde artan sürelerde bekletilmesi ve artan sayılarda örkütölmesi işlemleri sonucunda, karışımın özelliklerinde meydana gelen değişimler,

daha önceki sıvı N₂'ta soğutma deneylerinin sonuçları ile paralellik göstermektedir. Aynı şekilde burada da tekrar karıştırma yapılmadığından, değişimler aynı yönde fakat biraz daha azdır.

Soğutulmuş karışımların dağılım kaliteleri incelendiğinde, soğuma süresi ile paralel olmamakla beraber, dağılımın önemli ölçüde kötüleştiği görülmüştür. Bu sonuç, daha önce varılan sonuçları doğrulamaktadır.

Soğutucu ortam olarak katı CO₂ kullanıldığında da, hurdaların T_g'lerinin altına kadar soğutulabildiği görülmesine rağmen, katı CO₂'in birim maliyetinin sıvı N₂'un yaklaşık 5 katı olması, soğutma için çok daha uzun süre gerektirmesi ve katı halde olduğundan sıvı N₂ gibi kolay püskürtülememesi gibi nedenlerle, kriyojenik öğütme için uygun bir soğutucu olmadığı anlaşılmıştır.

Halen kaliteli bir hammadde olarak kullanılacak bir karışımın değerlendirilebilmesi, sınırlı olan kaynaklarımızın korunması açısından çok önemlidir. Bu çalışmada, lastik üretimi sırasında oluşan metalik kumaş hurdalarının kriyojenik yöntemle geri kazanım koşulları incelenmiştir. Türkiye'de, kriyojenik yöntemle vulkanize olmuş lastik atıklarını geri kazanmak üzere kurulmuş lisanslı bir tesis incelenmiş, bu tesiste yapılabilecek bazı değişikliklerden yola çıkılarak, metalik kumaş hurdalarının geri kazanılabileceği yeni bir sistem önerilmiştir. Bu sistemde, eğer uygun sıcaklıklarda çalışılırsa, kriyojenik yöntemle geri kazanımının, sanıldığı kadar da pahalı olmayacağı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. ADHIKARI, B., DE, D., MAITI, S., 2000. Reclamation and Recycling of Waste Rubber. Progress in Polymer Science, vol. 25, 909-948.
2. Alternatif Yakıtlar, Teknolojiler ve Ekonomik Açıdan İrdelenmesi, Mevzuat ve Çimento Sektöründe Alternatif Yakıt Çalışmaları Toplantısı, Ankara, 2002.
3. ANTONIO, M. E. M., 2002. Improvements in Reclaiming Techniques. Tire Technology International, The annual review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, 86-87.
4. BECKMAN, J.A., CRANE, G., KAY, E.L., LAMAN, J.R., 1974. Scrap Tire Disposal. Rubber Chemistry and Technology, vol. 47, 597-624.
5. BEUKERING, P.J.H., JANSSEN, M.A., 2001. Trade and recycling of Used Tyres in Western and Eastern Europe. Resources, Conservation and Recycling, vol. 33, 235-265.
6. BOUGHTON, P., 2001. New Pyrolysis Process Helps Alter Economics of Recycling Scrap Tyres. European Process Engineer, November.
7. CAPELLE, G., BERSTORFF, H., 1997. Recycling Used Tires, Rubber and Scrap Rubber. Tire Technology International, The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, 278-284.
8. CHANDRA, H., 2002. Rejuvenation of Vulcanized Rubber Scraps. International Rubber Conference, Prague.
9. CEN Workshop Agreement 14243, 2002. <http://www.cenorm.be/CEN>
10. COLLINS, K., 2002. Scrap Tires. Tire Technology International, The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, 50-52.
11. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the Landfill of Waste, 1999.
12. CRANE, G., ELEFRITZ, R.A., KAY, E.L., LAMAN, J.R., 1978. Scrap Tire Disposal Procedures. Rubber Chemistry and Technology, vol. 51, 577-599.
13. ÇINARALP, F., 2003. End of Life Tyres EC Regulatory Framework. BLIC-TAIEX Study Visit on Tyre Recycling, Netherlands.

14. DENİZ,V., Alataş,C., 2001. Atık Lastik Yönetimi. IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Mersin.
15. DENİZ, V., 2002. Used Tyres Management in Turkey. Seminar of the Implementation of EC Landfill Directive (1999/31) and the Management of End of Tyres, Prague.
16. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, 1981, Mc. Ketta., J., vol. 13, 261-275.
17. FANG, Y., ZHAN, M., WANG, Y., 2001. The Status of Recycling of Waste Rubber. Materials and Design, vol. 22, 123-127.
18. FERRER, G., 1997. The Economics of Tire Remanufacturing. Resources, Conservation and Recycling, vol. 19, 221-255.
19. FESUS, E.M., EGGLETON, R.W., 1991. Recycling Rubber Products Sensibly. Rubber World, vol. 203, 23-26.
20. GALVAGNO, S., CASU, S., CASABIANCA, T., CALABRESE, A., CORNACCHIA, G., 2002. Pyrolysis Process for the Treatment of Scap Tyres: Preliminary Experimental Results. Waste Management, vol.22, 917-923.
21. ISAYEV, A.I., CHEN, J., TUKACHINSKY, A., 1995. Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubbers. Rubber Chemistry and Technology, vol. 68, 267-280.
22. KIM, J.K., 1997. Study on Powder Utilization of Waste Tires As a Filler in Rubber Compounding. Rubber Chemistry and Technology, vol. 71, 1028-1041.
23. Kirk Othmer Encyclopedia, 1982, Wiley J. & Sons, vol. 19, 1002-1010.
24. KLINGENSMITH, B., 1991. Recycling, Production and Use of Reprocessed Rubbers. Rubber World, vol. 203, 16-21.
25. LEHMANN, C.M.B., ROSTRAM-ABADI, M., ROOD, M.J., SUN, J., 1998. Reprocessing and Reuse of Waste Tire Rubber to Solve Air-Quality Related Problems. Energy and Fuels, vol. 12, 1095-1099.
26. LEVENDIS, Y.A., ATAL, A., CARLSON, J., DUNAYEVSKY, Y., VOUIROS, P., 1996. Comperative Study on the Combustion and Emissions of Waste Crumb and Pulverized Coal. Environment Science and Technology, vol. 30, 2742-2754.
27. LEYDEN, J.J., 1991. Cryogenic Processing and Recycling. Rubber World, vol.203, 28-29.

28. MATSUNAMI, J., YOSHIDA, S., YOKOTA, O., NEZUKA, M., TSUJI, M., TAMAURA, Y., 1999. Gasification of Waste Tyre and Plastic (PET) by Solar Thermochemical Process for Solar Energy Utilization. *Solar Energy*, vol. 65, 21-
29. NAPOLI, A., SOUDAIS, Y., LACOMTE, D., CASTILLO, S., 1997. Scrap Tyre Pyrolysis: Are the Effluents Valuable Products?. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 40-41, 373-382.
30. RADHESH KUMAR, C., FUHRMANN, I., KARGER-KOCSIS, J., 2002. LDPE-Based Thermoplastic Elastomers Containing Ground Tire Rubber With and Without Dynamic Curing. *Polymer Degradation and Stability*, vol.76, 137-144.
31. ROMINE, R.A., ROMINE, M.F., 1998. Rubbercycle: A Bioprocess for Surface Modification of Waste Tyre Rubber. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, 353-358.
32. Routing Rubberrecycling Granuband BV, 2003. <http://www.granuband.nl>
33. SAINZ-DIAZ, C.I., KELLY, D.R., AVANELL, C.S., GRIFFITHS, A.G., 1997. Pyrolysis of Furniture and Tire Wastes in a Flaming Pyrolyzer Minimizes Discharges to the Environment. *Energy&Fuels*, vol.11, 1061-1072.
34. SAVRAN, H.Ö., 2001. *Elastomer Teknolojisi-I. Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul.*
35. SCHAEFER, R., ISRINGHAUS, R.A., 1959. *Introduction to Rubber Technology. Van Nostrand Reinhold Co., Reinhold.*
36. SCHOLZ, H., MICHAEL, H., GmBh, F., CHEMNITZ, T., 2002. *Tire Technology International, The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology*, 150-151.
37. *Scrap Tire Management Council Report, November, 1992. The Use of Scrap Tires in Cement Kilns.*
38. SHARMA, V.K., MINCARINI, M., FORTUNA, F., COGNINI, F., CORNACCHIA, G., 1997. Disposal of Waste Tyres for Energy Recovery and Safe Environment-Review. *Energy Conservation and Management*, vol. 39, 511-528.
39. SHARMA, V.K., FORTUNA, F., MINCARINI, M., BERILLO, M., CORNACCHIA, G., 2000. Disposal of Waste Tyres for Energy Recovery and Safe Environment. *Applied Energy*, vol. 65, 381-394.
40. SHULMAN, V.L., 2000a. *Introduction to tyre recycling: 2000. European Tyre Recycling Association.*

41. SHULMAN, V.L., 2000b. Post-Consumer Tyres in the European Union. European Tyre Recycling Association.
42. SINGLETON, R., 1982. Rubber Technology and Manufacture. Butterworth Scientific, New York.
43. SOMBATSOMPOP, N., KUMNUANTIP, C., 2003. Rheology, Cure Characteristics, Physical and Mechanical Properties of Tire Tread Reclaimed Rubber/Natural Rubber Compounds. Journal of Applied Polymer Science, vol. 87, 1723-1731.
44. SPUIJBROEK, R., 2003. End of Life Tyres in Europe: Producer Responsibility. TAIEX-BLIC Study Visit on Tyre Recycling, Netherlands.
45. TAIEX-BLIC Study-Visit on Share of Experience on Tyre Recycling, Netherlands, 2003.
46. Basel Technical Guidelines on the Identification and Management of Used Tyres, 1999. <http://www.basel.int/COP5/predocs/Eng/99-008e.htm>
47. UK Environment Agency Tyres Report, 2001. <http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/105385/139545>
48. WARNER, W.C., 1994. Methods of Devulcanization. Rubber Chemistry and Technology, vol. 67, 559-566.
49. WHITBY, G.S., DAVIS, C.C., DUNBROOK, R.F., 1954. Synthetic Rubber. John Wiley & Sons Inc., New York, London.

EK

Ek.A. Kullanılan Standart Yöntem Başlıkları

Standart A1. ISO 289-1 : Rubber, unvulcanized – Determinations using a shearing – disc viscometer

Standart A2. ISO 3417 : Rubber – Measurement of vulcanization characteristics with the oscillating disc curemeter

Standart A3. ISO 48 : Rubber, unvulcanized or thermoplastic – Determination of hardness (hardness between 10 IRHD and 100 IRHD)

Standart A4. ASTM D-412 : Tension testings of vulcanized rubber

Standart A5. Pirelli Peeling Yöntemi

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 1995 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 1999 yılında mezun oldu. 2001 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans’a devam etmektedir.

1999-2000 yılları arasında Sakarya Aydın Örne Tekstil San. ve Tic. A.Ş.’de Laboratuvar Sorumlusu olarak görev yaptı. 2000 yılından beri Kocaeli Lifli Rulo ve Levha San. A.Ş.’de Ar-Ge Sorumlusu olarak görev yapmaktadır.