



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

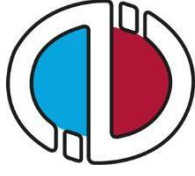
**ATIK LASTİKLERİN KİMYASAL YÖNTEMLE
BOZUNDURULMASI VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Şenay BALBAY
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ**

BİLECİK, 2017

Ref.No:10161326



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

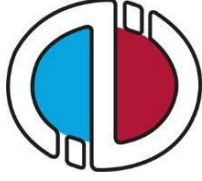
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**ATIK LASTİKLERİN KİMYASAL YÖNTEMLE
BOZUNDURULMASI VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Şenay BALBAY
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ**

BİLECİK, 2017



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**CHEMICAL DECOMPOSITION OF WASTE TIRES AND
EVALUATION OF THE OBTAINED PRODUCTS**

**Senay BALBAY
Doctoral Thesis**

**Thesis Advisor
Prof. Dr. Caglayan ACIKGOZ**

BILECIK, 2017



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA

JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun.....tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından.....tarihinde tez savunma sınavı yapılan Şenay BALBAY'ın, “**ATIK LASTİKLERİN KİMYASAL YÖNTEMLE BOZUNDURULMASI VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ**” başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

ÜYE: Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

ÜYE: Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

ÜYE: Prof. Dr. Müfide BANAR

ÜYE: Prof. Dr. Nezihe AYAS

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun.../.../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, ilgi ve zamanını hiç esirgemeyen, akademik çalışma ve bilimsel araştırma konusunda çok şey öğrendiğim, kendisiyle çalışmaktan zevk aldığım çok kıymetli ve değerli hocam Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Her konuda desteğini esirgemeyen, değerli düşünce ve önerileri ile tezimin şekillenmesinde çok katkıları bulunan çok değerli hocam Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalar sırasında analizleri gerçekleştiren Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MARAL) çalışanlarından Uzman Elif Yaman, Yrd. Doç. Dr. Sinan Temel ve özellikle Uzman Dr. Fatma Özge Gökmen'e desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Ayrıca Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Gıda-Kimya Teknolojisi Laboratuvarı çalışanları Teknisyen Meral Yurt ve Teknisyen Öznur Dursun'a yardım ve desteklerini esirgemedikleri için ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteklerini esirgemeyen ve en zor zamanlarımda hep yanımda olan Yrd. Doç. Dr. Alev Akpınar Borazan, manevi kardeşim Arş. Gör. Ecem Müge Andoğlu ve Makine Müh. Özgür Yılmaz'a tüm içtenliğimle ayrı ayrı teşekkür ederim. Ayrıca analiz sonuçlarımın yorumlanmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Adem Sarıhan ve deneysel çalışmalarda gerçekleşen reaksiyonların belirlenmesinde yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Bilge Eren'e de çok teşekkür ederim.

Her zaman her konuda beni destekleyen, hep yanımda olan ve her zaman yanımda olmalarını istediğim annem ile kardeşlerim Ali Balbay, Vildan Balbay ve meslek hayatımda bir kere şikayet duymadığım aksine her zaman, her şeye rağmen hep destekleyen babacığma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şenay BALBAY
2017

ÖZET

Atık lastik(AL) numunelerinin kimyasal bozundurulması kapsamında farklı derişimlere sahip H₂SO₄ (%96, %80 ve %60'lık) çözeltileri ve farklı H₂SO₄/AL(g/g) oranları (30,67; 18,4; 15,34; 12,27; 7,36) ile gerçekleştirilen ön denemelerde, şişme ve jelleşme durumları süre kontrolü yapılarak incelenmiştir. %96'lık H₂SO₄ ve 12,27 H₂SO₄/AL(g/g) oranında yaklaşık 20 dakika sonunda numunenin homojen bir şekilde şiştiği ve jelleştiği gözlemlenmiştir. %80 ve %60 derişime sahip H₂SO₄ çözeltilerinin kullanıldığı farklı H₂SO₄/AL(g/g)oranları ile yapılan deneylerde AL'de şişme ve jelleşme olaylarının gözlenmediği, ancak AL numunelerinin çözelti içinde iskelet oluşturduğu görülmüştür. Daha sonra %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinin kullanıldığı 12,27 H₂SO₄/AL(g/g)oranı sabit tutularak farklı ortam sıcaklıklarında (110 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 200 °C) deneysel çalışmalar yürütülerek AL numunelerinin şişme ve jelleşme durumları süre ve sıcaklık kontrolü yapılarak tekrar incelenmiştir. 150 °C, 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda AL numunelerinin bir kısmının iskelet yapı özelliği kazandığı gözlemlenmiştir. İkinci aşamada yapılan deneysel çalışmalarda; 12,27 H₂SO₄/AL(g/g)oranı, 140 °C ortam sıcaklığı ve 20 dk jelleşme süresi sabit tutularak devam edilmiştir. %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinde jelleşen numune, oda şartlarında farklı oranlarda hazırlanan NaOH/CH₃OH(g/mL) (0,025; 0,037; 0,05; 0,057; 0,066) çözeltileri içerisine yavaşça eklenmiş ve jel yapı dibe çökerek sıvı faz ayrımı görülmüştür. Bozunma reaksiyonları tamamlandıktan sonra sıvı faz ve jel faz filtre edilerek ayrılmıştır. Kurutulan katı faz numuneleri öğütülmüş ve öğütme işleminden sonra farklı kimyasallar kullanılarak aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Aktivasyonu gerçekleştirilen bazı numunelere karbonizasyon işlemi (sıcaklık 550 °C, ısıtma hızı 10 °C/dk, azot akış hızı 5mL/dk ve süre 3 saat) yapılmıştır. Elde edilen karbon esaslı ürünler; kısa ve elementel analiz, BET, FT-IR, XRD, TGA-DTA ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen karbon esaslı katı ürünün analiz sonuçlarına göre karbon siyahı, aktif karbon, grafit, CNT gibi karbon esaslı malzemelere benzerlikleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler

Atık lastik; Kimyasal bozundurma; Geri kazanım; Karbonlu malzeme; ÖTL

ABSTRACT

In the preliminary experiments carried out with H₂SO₄ solutions with different concentrations (%96, %80 ve %60) and different H₂SO₄/AL (g/g) (30.67; 18.4;15.34; 12.27; 7.36) ratios for the chemical degradation of waste rubber (AL) samples, swelling and gelation conditions were examined by time control. After about 20 minutes at 96% H₂SO₄ and 12.27 H₂SO₄/AL (g/g), the sample swelled and geled homogeneously. Experiments with different H₂SO₄/AL (g/g) ratios of H₂SO₄ solutions with 80% and 60% concentration showed no swelling and gelation events in AL samples, however AL samples were found to form skeleton in solution. Experimental studies were carried out at different ambient temperatures (110 °C,130 °C,140 °C,150°C,200 °C) with a constant 12.27 ratio of H₂SO₄/AL (g/g) and the swelling and gelation states of AL samples were re-examined by controlling the time and temperature. Experimental studies carried out at 150 °C and 200 °C showed that some of the AL samples had skeletal structure properties. In the experimental studies carried out in the second stage; The ratio of 12.27 H₂SO₄/AL (g/g), 140 °C ambient temperature and 20 minutes gelling time were maintained constant. The gelled sample in the 96% H₂SO₄ solution was added slowly to at different ratios NaOH/CH₃OH (g/mL) solutions (0.025; 0.037; 0.05; 0.057; 0.066) prepared in the room conditions and the gel structure precipitated to the liquid phase separation. After the decomposition reactions were completed, the liquid phase and the gel phase were separated by filtration. The dried solid phase samples were milled and, after grinding, activation procedures were carried out using different chemicals. Some of the activated samples were subjected to carbonization (temperature 550 °C, heating rate 10 °C/min, nitrogen flow rate 5 mL/min and duration 3 hours). The obtained carbon based products were characterized by proximate and elemental analysis, BET, FT-IR, XRD, TGA-DTA and SEM analyzes. According to the results of analysis of obtained carbon based solid product; the similarity of solid products to carbon-based materials such as carbon black, activated carbon, graphite, CNT, etc. has been compaired.

Key Words

Waste tyre; Chemical degradation; Recycling; Carbon based material; ELT

İÇİNDEKİLER

JÜRİ ONAY SAYFASI	
TEŞEKKÜR	
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2. LASTİK.....	4
2.1. Lastik Sektörü.....	4
2.2. Lastik Üretimi İçin Kullanılan Kauçuk Türleri ve Katkı Maddeleri.....	4
2.3. Lastik Üretim Aşamaları	6
2.4. Lastiğin Yapısı	8
3. ATIK LASTİK.....	10
3.1. Atık Lastiğin Dünyada ve Türkiye’deki Durumu	10
3.2. Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL) Tanımı ve Yönetimi	10
3.3. ÖTL’nin Çevreye Zararları ve Önemi.....	12
3.4. ÖTL İçin Dünyadaki Yönetmelikler	13
3.5. ÖTL İçin Türkiye’deki Kanun ve Yönetmelikler.....	14
4. ATIK LASTİĞİN DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİ	16
4.1. Depolama.....	18
4.2. Kaplama.....	18
4.3. Enerji Geri Kazanımı.....	18
4.4. Geri Kazanım	18
4.4.1. Fiziksel yöntem.....	18
4.4.2. Kimyasal yöntem (Kimyasal devulkanizasyon)	21
4.4.3. Piroliz.....	21
5. KARBON KAYNAKLI MALZEMELER.....	26

5.1. Karbon Siyahı.....	26
5.2. Karbon Nanotüp	28
5.3. Pirolitik Karbon Siyahı.....	30
5.4. Aktif Karbon.....	30
5.5. Grafit	32
5.6. Fuller	33
6. AKTİVASYON VE KARBONİZASYON	34
6.1 Aktivasyon.....	34
6.2. Karbonizasyon.....	36
7. LİTERATÜR ÖZETİ.....	38
8. MATERYAL VE METODLAR	42
8.1. Materyal.....	42
8.1.2. Atık lastik ve karbonlu malzemeler	42
8.1.3. Kullanılan kimyasal malzemeler	42
8.1.4. Kullanılan alet ve düzenekler	42
8.2. Metod.....	43
8.2.1. Kimyasal bozunma metodu	45
8.2.2. Aktivasyon metodu	48
8.2.3. Karbonizasyon metodu	49
8.2.4. Atık lastik ve katı ürün numunelerin karakterizasyonu	49
9. BULGULAR.....	53
9.1. Kimyasal Bozunma Şartlarının Belirlenmesi	53
9.1.1. Elementel ve kısa analizler	54
9.1.2. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün FT-IR analiz sonuçları.....	57
9.1.3. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün SEM - EDX analiz sonuçları	58
9.1.4. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün XRD analiz sonuçları	60
9.1.5. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün yüzey alanı analiz sonuçları	61
9.1.6. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün TG analiz sonuçları	62
9.1.7. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün hacim ve yoğunluk sonuçları.....	63
9.2. Farklı Kimyasal Maddeler İle Yapılan Aktivasyon Çalışmalarının Sonuçları.....	63
9.2.1. Elde edilen katı ürünlerin kısa ve elementel analizleri	63

9.2.2. Elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları	66
9.2.3. Elde edilen katı ürünlerin SEM analiz sonuçları	71
9.2.4. Elde edilen katı ürünlerin XRD analiz sonuçları	82
9.2.5. Elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı analiz sonuçları	92
9.2.6. Elde edilen katı ürünlerin TGA analiz sonuçları	94
9.2.7. Elde edilen katı ürünlerin hacim ve yoğunluk sonuçları	105
9.3. Aktivasyon Çalışmaları Sonucunda Belirlenen Bazı Katı Ürünlerin Karbonizasyon Sonuçları	105
9.3.1. Karbonize numunelerin elementel analiz sonuçları.....	105
9.3.2. Karbonize numunelerin SEM analiz sonuçları	108
9.3.3. Karbonize numunelerin yüzey alanı analizi.....	114
9.4. Elde Edilen Katı Ürünün Karbon Esaslı Malzemeler ile Karşılaştırılması	117
9.4.1. Elementel ve kısa analiz sonuçlarının karşılaştırılması	117
9.4.2. FT-IR analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	123
9.4.3. Yüzey alanı ve yoğunluk analiz sonuçları karşılaştırılması.....	126
9.4.4. SEM analiz sonuçları karşılaştırılması	129
9.4.5. XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması	130
9.4.6. TGA analiz sonuçlarının karşılaştırılması	130
10. TARTIŞMA	131
11. SONUÇ	147
KAYNAKLAR	150
ÖZGEÇMİŞ.....	163

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Lastik üretiminde kullanılan hammaddeler	5
Çizelge 2.2 Otomobil ve kamyon lastiklerinin malzeme kompozisyonlarının karşılaştırılması	9
Çizelge 5.1 ASTM standardına göre kauçuk karbon siyahına ait yüzey alanı değerleri	27
Çizelge 8.1 Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon uygulamaları.	49
Çizelge 9.1 Farklı derişime sahip H ₂ SO ₄ çözeltileri içerisinde AL numunelerinin jelleşmesi.....	53
Çizelge 9.2 Farklı H ₂ SO ₄ /AL(g/g) oranları deneysel çalışmalar için elementel ve kısa analiz sonuçları.....	54
Çizelge 9.3 Farklı NaOH/CH ₃ OH (g/mL) oranları deneysel çalışmalar için elementel ve kısa analiz sonuçları	55
Çizelge 9.4 Farklı ortam sıcaklığı deneysel çalışmalar için elementel ve kısa analiz sonuçları	56
Çizelge 9.5 Kimyasal bozundurma sonrası farklı kimyasal maddeler aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel ve kısa analiz sonuçları.....	64
Çizelge 9.6 Kimyasal bozundurma sonrası farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz değerleri	93
Çizelge 9.7 Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin yoğunluk ve hacim analiz sonuçları	105
Çizelge 9.8 Karbonizasyon çalışması öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları	106
Çizelge 9.9 Karbonizasyon çalışması öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz değerleri	115
Çizelge 9.10 Atık lastik, katı ürün, aktif karbon, karbon siyahı, grafit ve piroliz çarının elementel ve kısa analiz değerleri.	117
Çizelge 9.11 Literatürde verilen piroliz çarları ve katı ürünün kimyasal özellikleri. ...	118
Çizelge 9.12 Atık lastik, katı ürünün FT-IR analizi spectrum değerleri ve literatürde verilen piroliz çarı, aktif karbon ve karbon siyahı değerleri karşılaştırması.....	124

- Çizelge 9.13** Atık lastik, katı ürünün FT-IR analizi spectrum değerleri ve literatürde verilen grafit ve CNT çeşitleri değerleri karşılaştırması. 125
- Çizelge 9.14** Katı ürünün yoğunluk ve pH analizi değerleri ve literatürde verilen piroliz çarı, karbon siyahı, aktif karbon, grafit, CNT'ün yoğunluk değerleri. 126
- Çizelge 9.15** Ticari aktif karbon, karbon siyahı, grafit ile karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi değerleri. 127



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Lastik üretim akış şeması	7
Şekil 2.2 Araç lastiği kesit görünümü.....	8
Şekil 4.1 Atık lastiğin dünyada değerlendirilme yöntemleri.	17
Şekil 5.1 Farklı karbon nano tüplerin görünümü	28
Şekil 5.2 C60 molekül yapısı	33
Şekil 8.1 Deneysel akış diyagramı.....	44
Şekil 9.2 %96 H ₂ SO ₄ çözeltilisinde AL numunelerinin sıcaklığa bağlı jelleşme süreleri	54
Şekil 9.3 Atık lastik ve kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 9.4 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri	58
Şekil 9.5 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün EDX spektrumları.....	59
Şekil 9.6 Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu..	60
Şekil 9.7 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	61
Şekil 9.8 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	62
Şekil 9.9 Atık lastik ve 1M NaOH ile 1M KOH kimyasal maddeleri ile aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları	66
Şekil 9.10 Atık lastik ve asit kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları	67
Şekil 9.11 Atık lastik ve HF ile HNO ₃ kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları	68
Şekil 9.12 Atık lastik ve NaCl kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları	69
Şekil 9.13 Atık lastik ve farklı derişimlere sahip asit kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları	70
Şekil 9.14 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	71

Şekil 9.15 1M NaOH ve 1M HNO ₃ (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	72
Şekil 9.16 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri	73
Şekil 9.17 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri	74
Şekil 9.18 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO ₃)(AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	75
Şekil 9.19 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO ₃) + 1M HF (AK-NaClNF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	76
Şekil 9.20 1M NaOH +1M HF + (1M HCl + 1M HNO ₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	77
Şekil 9.21 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO ₃) + % 1,5 HF+ % 20 NaCl (AK-NaClNFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	78
Şekil 9.22 1M NaOH + % 1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO ₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	79
Şekil 9.23 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO ₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaClNFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	80
Şekil 9.24 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO ₃)+ % 20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	81
Şekil 9.25 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	82
Şekil 9.27 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	84
Şekil 9.28 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	85

Şekil 9.29 1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO ₃ (AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	86
Şekil 9.30 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO ₃) + 1M HF (AK-NaClNF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	87
Şekil 9.31 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO ₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	88
Şekil 9.32 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO ₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaClNFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	89
Şekil 9.34 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO ₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaClNFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	91
Şekil 9.35 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO ₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu	92
Şekil 9.36 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	94
Şekil 9.37 1M NaOH ve 1M HNO ₃ (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	95
Şekil 9.38 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	96
Şekil 9.39 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	97
Şekil 9.40 1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO ₃ (AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	98
Şekil 9.41 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO ₃) + 1M HF (AK-NaClNF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	99
Şekil 9.42 1M NaOH+ 1M HF+ (1M HCl + 1M HNO ₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	100

Şekil 9.43 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO ₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	101
Şekil 9.44 1M NaOH+ %1,5 HF+ (%30 HCl + %30 HNO ₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	102
Şekil 9.45 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO ₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	103
Şekil 9.46 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO ₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı	104
Şekil 9.47 1M NaOH + 1M HCl + %20 NaCl (AK-NaClT) aktivasyon sonrası karbonizasyonun etkisi.....	108
Şekil 9.48 1M NaOH + 1M HCl (AK-NaCl) aktivasyon sonrası karbonizasyonun etkisi.....	109
Şekil 9.49 1M NaOH + (%30 HCl + %30 HNO ₃) + %1,5 HF + %20 NaCl (AK-NaCINFT-%) aktivasyon sonrası karbonizasyonun etkisi	110
Şekil 9.50 1M NaOH + %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO ₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) aktivasyon sonrası karbonizasyon etkisi	111
Şekil 9.51 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO ₃) + 1M HF+ % 20 NaCl(AK-NaCINFT-M) aktivasyon sonrası karbonizasyon etkisi	112
Şekil 9.52 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO ₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) aktivasyon sonrası karbonizasyon etkisi	113
Şekil 9.53 Katı ürün ile literatürde verilen aktif karbon, karbon siyahı, CNT ve piroliz çarı SEM görüntüleri karşılaştırılması	129
Şekil 10.1 Kauçuk ağının şişme ve bozunma şeması	132

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AB: Avrupa Birliği

ABD: Amerika Birleşik Devletleri

AK: Aktif karbon

AL: Atık Lastik

ASTM: American Society for Testing and Materials

BET : Brunauer-Emmett-Teller

BR: Bütadien kauçuğu

C: Karbon

CNT: Karbon nanotüp

DCNT: Çift katmanlı karbon nanotüp

DD: Difenil disülfid

DVR: Devulkanize olmuş kauçuk

EDX: Enerji dağılım spektrometre

EPA: ABD Çevre Koruma Kurumu

EPDM: Etilen propilen kauçuk

FT-IR : Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre

GAC: Granül aktif karbon

GR: Grafit

H: Hidrojen

HHV: En yüksek ısıl değer

IUPAC: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

K: Karbonizasyon sonrası

KS: Karbon siyahı

LASDER: Lastik Sanayicileri Derneği

MCNT: Multi katmanlı karbon nanotüp

MMCNT: Magnetik multi katmanlı karbon nanotüp

MPa: Mega Paskal

N: Azot

NBR: Nitril bütadien kauçuk

NR: Tabii kauçuk

NV: Vulkanize doğal kauçuk

O: Oksijen

ÖTL: Ömrünü tamamlamış lastik

PAC: Toz aktif karbon

PAHs : Polinükleer aromatik hidrokarbonlar

PCB: Poliklorlu bifeniller

REACH: Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals

S_{BET}: Yüzey alanı

SBR: Stiren-bütadien kauçuğu

SCNT: Tek katmanlı karbon nanotüp

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

Sext: Mezogözenek yüzey alanı

Smic: mikrogözenek yüzey alanı

SWCNH: Tek katmanlı karbon nanohorn

TGA: Termogravimetrik analiz

TÜİK: Türkiye İstatistik Kurumu

UV: Ultraviyole

V_{mezo}: mezogözenek hacmi

V_{mic}: mikrogözenek hacmi

V_t: toplam gözenek hacmi

X: Kükürt bağ sayısı

XRD : X-ray Difraksiyonu



1.GİRİŞ

Yaşadığımız yüzyılda değişen yaşam koşullarına paralel olarak petrol ve petrol türevlerinden üretilen polimerik malzemelerin kullanımı son derece yaygın bir şekilde artmaktadır. Polimerik malzemelerin üretimi içerisinde kauçuk, dünya sıralamasında ilk dört arasında yer almaktadır. En çok üretilen kauçuk esaslı ürünler başta lastik üretimi olmak üzere ayakkabı tabanı, eldiven, boru, hortum, taşıma bantları, kayışlar, sızdırmazlık elemanları, hareketli mekanizmalarda titreşim sönümleyici takozlar, körükler gibi ürünlerdir. Dünyada üretilen kauçuğun %60'dan fazlası lastik üretiminde değerlendirilmektedir.

Dünyadaki küresel gelişmeler nedeniyle otomotiv sektöründe gelişerek, ülkemiz ve dünya ekonomisi için önemli bir yönlendirici güç olmuştur. Otomotivde kauçuk tüketimi, taşıt araçları üretimine ve yenileme talebine paralel olarak artmaktadır. Dahası kullanıma bağlı olarak atık lastik miktarı ve lastik üretimi sırasında ıskarta olarak çıkan atık lastik miktarı da hızla artmaktadır. ABD'de 4,5 milyon ton, Avrupa'da yaklaşık 3,6 milyon ton ve ülkemizde 300.000 ton atık lastik üretilmektedir.

Türkiye'de ve dünyada atık lastiğin %80'i hala değerlendirilememektedir ve ülkemizde terk edilmiş yani doğaya atılmış atık lastikler her yıl iki kat artmaya devam etmektedir. Dahası Türkiye şu anda yetersiz geri dönüşüm sorununa sahiptir, bu nedenle atık lastiklerin yönetimini geliştirmek için acil eylem planına gerek duymaktadır. Bundan dolayı atık lastiklerin bozundurularak hammadde olarak değerlendirilmesi çok büyük önem arz etmektedir.

Polimerik malzemeler kolayca ayrışmadığından atık polimerlerin atılması hem belediyeler hem de hükümetler için büyük bir çevre sorunudur. Atık lastiklerin doğrudan çevreye verilmesi, özellikle alıcı ortama yayılan kimyasal sızıntılar ve taşıdığı yangın riski ile çevre ve insan sağlığı için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Bu yüzden atık lastiklerin doğrudan çevreye verilmesi kanunlar ve yönetmelikler ile yasaklanmıştır. Atık lastik esaslı çevre kirliliğine neden olan insanlar ve/veya tesisler, ilgili zararı telafi etmek için harcamaları ödemek zorundadır. Dünya çapında geliştirilen çeşitli küresel ve ulusal politikalar, plastik ve atık lastikler gibi katı atıkların bertaraf edilmesine yönelik

düzenlenmiştir. Atık lastiklerin kullanımının bir yolu onların geri dönüşümüdür. Mekanik, termomekanik, kriyomekanik, piroliz, kimyasal bozundurma, devulkanizasyon ve mikrobiyal desülfürizasyon teknikleri gibi sayısız teknik atık lastiklerin geri kazanımı için önerilmiştir.

Kimyasal bozundurma ve devulkanizasyon olayları ilk bakışta birbirlerine benzer görünse de gerçekte tamamen farklıdır. Kimyasal bozunma, çapraz bağlı kauçuğun ana zincirinin kırılması ve çapraz bağın ayrılması arasındaki rekabet ile gerçekleşir. İdeal bir devulkanizasyon işlemi ise ana zincirleri kırmadan çapraz bağların kırılmasının meydana geldiği bir süreçtir (Wang, vd., 2017). Devulkanizasyon işlemi sonucu elde edilen kauçuk, orijinal kauçuk ile belirli oranda karıştırılarak tekrar vulkanize edilir. Ancak kimyasal bozundurma sonucu hammadde olarak kullanılabilen ürünler elde edilir.

Lastik kauçuğu kırıntısının boyutu, çözücünün bozunma oranı, şişme derecesi ve şişme oranını etkiler (Wang, vd., 2017). Birkaç çalışmada, çözücüde lastik kauçuğunun şişmesi Fick'in difüzyon yasası ile açıklanmıştır. Boyuttaki azalma, şişme zamanındaki azalmanın kareköküne eşittir. Daha ince parçacıklar homojen bir karışım oluşturma ve çözücü içine dağılmaya daha yatkınken, iri parçacıklar ise iskelet oluşturmaya daha eğilimlidir (Glover, vd., 2000; De, vd., 2005; Shen, vd., 2009).

Lastik kauçuğu ile çözücü arasındaki etkileşimi; kauçuk tipi, temas süresi ve sıcaklık önemli ölçüde etkiler. Sentetik kauçuğun kimyasal yapısı, sentetik kauçuğu doğal kauçuğa kıyasla bozunmaya karşı daha az hassas olmasını sağlar (DE, vd., 2005). Kimyasal bozunma ile ilgili olarak, lastik kauçuğun çapraz bağlı doğal kauçuk ağı, çözücü ile temas ettiğinde bozunmaya başlar. Daha gevşek çapraz bağlı ağdan dolayı bozunma, lastik kauçuğunun şişmesini artırır. Bunu takiben az miktarda bozunmuş doğal kauçuk çözücünün içine doğru hareket eder. Daha sonra sentetik kauçuk ve karbon siyahı yüksek sıcaklıkta çözücünün içine salınır (Wang, vd., 2017).

Tez çalışmasında, ucuz ve piyasada kolay bulunan kimyasal maddeler kullanılarak, atık lastiklerin düşük enerji tüketimi ile bozundurulması, elde edilen ürünün hammadde olarak yeniden kullanılmasını sağlayan ekonomik bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Uygun şartlarda elde edilen katı ürünün, karbon siyahı,

aktif karbon, piroliz çarı, CNT, grafit ile kimyasal, fiziksel ve morfolojik benzerlikleri belirlenmiştir.



2. LASTİK

2.1. Lastik Sektörü

Dünya lastik pazarı, üretici ciroları bazında 150 milyar dolar seviyesindedir. Üretilen lastiklerin yaklaşık %25'i araç firmalarına satılırken %75'i yenileme pazarına satılmaktadır. Türkiye'deki lastik yenileme sıklığı 3 yıl ve Avrupa pazarında ise 2 yıldır. Dünyada farklı ülkelerde bulunan 100'ün üzerinde marka mevcuttur.

Son derece büyük sermaye, teknoloji yatırımları gerektiren ve geçmişi 1894'lere dayanan dünya lastik sektörü 3 firmanın hâkimiyeti altındadır. Japon Bridgestone, Fransız Michelin ve Amerikan Goodyear'in yer aldığı 3 büyüklerin dünya üretimindeki payı %45'ler seviyesindedir (On yıl evvel bu 3'lünün payı %55 idi). Bu üç firmayı sırasıyla takip eden Alman Continental, İtalyan Pirelli, Japon Sumitomo ve Yokohama'dır. Son yıllarda yükselişte olan Çinli firmaların pazar payı %10'ların üzerindedir. Otomobil lastiği üretiminde Brissa'nın Lassa'sı ve Abdülkadir Özcan grubunun Petlas'ı, traktör ve kamyon lastikleri üretiminde Özka yerli markalarımızdır. Ayrıca Bridgestone, Goodyear ve Pirelli de Türkiye'de üretilmektedir. Türkiye pazarında yerli ve yabancı 100'e yakın marka yarışmaktadır. Yenileme pazarında %60 yerli üretim lastikler tercih edilir. Bu da yaklaşık 8 milyon adete tekabül eder. Türkiye'deki üreticilerin yıllık kapasitesi 25 milyon adettir (Şaylan, 2017).

Türkiye'de 2012 yılında yaklaşık 20 milyon lastik üretilmiş ve 5 milyonu da ithal edilmiştir. 25 milyon lastiğin 7 milyonu ihraç edilirken, 6 milyonu araç üreticilerine satılmış, 12 milyonu da yenileme pazarına verilmiştir. Türkiye'de motorlu taşıt sayısı batı ülkelerine göre daha fazla arttığı için her yıl büyüyen bir lastik pazarı söz konusudur (Şaylan, 2017). 2017 yılı Mart ayı sonu verilerine göre Türkiye'de trafiğe kayıtlı toplam motorlu kara taşıt sayısı 21 362 512 adettir. Bu motorlu kara taşıt sayısına bağlı olarak Türkiye'de hali hazırda 85 450 048 adet lastik aktif olarak kullanılmaktadır (TÜİK, 2017).

2.2. Lastik Üretimi İçin Kullanılan Kauçuk Türleri ve Katkı Maddeleri

Lastik hamuru karışımında kullanılan kauçuk türleri; yere değen kısımları stiren-bütadien-stiren kopolimeri, yanları poliizopren ve iç kısımları poliizobüten kauçuklarıdır (Saçak, 2005). Lastiğin sırt katmanı doğal kauçuktan üretilir (Di Mühendislik, 2013). Lastik üretiminde, lastik hamuru karışımında kullanılan

hammadeler tablo 2.1’de verilmiştir (CalRecovery Inc., 2004). Ayrıca Çizelge 2.1’de verilen dolgu maddelerine ilave olarak kalsiyum karbonat ve alüminyum silikatlar, maliyeti düşürmek ve takviye etkisi sağlamaları amacıyla lastik hamuru karışımında kullanılır (Saçak, 2005).

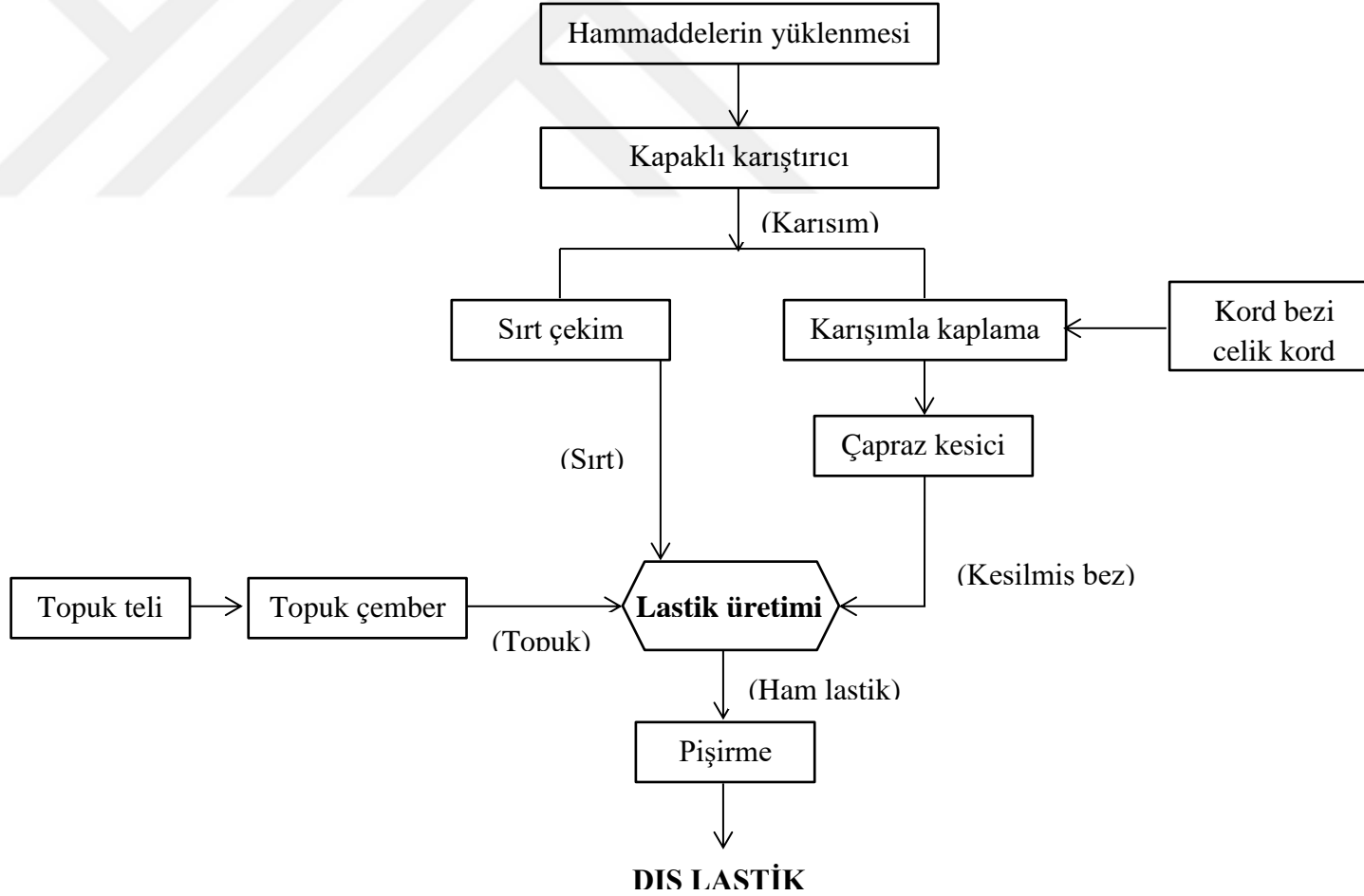
Çizelge 2.1 Lastik üretiminde kullanılan hammaddeler (CalRecovery Inc., 2004).

Polimerler	Doğal kauçuk (poliisoprene)
	Stiren-Bütadien Rubber (SBR)
	cis-Polibutadien kopolimer
Vulkanizasyon ajanları	Kükürt
	Tetrametiltiüram sülfür
Hızlandırıcılar	Difenilguanidin
	2-Mercaptobenzothiazol
	n-Cyclohexil-2-benzothiazolilsulfenamid
	2-(n-Morpholinil)-mercaptobenzothiazol
	Hexamethilen tetramin
Aktivatörler	Çinko oksit
	Çinko karbonat
	Stearik asit
Antiozonanlar	2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
	n,n-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylenediamin
	parafinik wax
Antioksidantlar	Alkilfenoller
	Resorsinol
	2,6-Diterbutylhydroquinone
Geciktiriciler	n-Cycloheksilthiofthalimid
Plastikleştiriciler	Alifatik Yağlar
	Aromatik Yağlar
	Naftanik Yağlar
	Di-(2-ethylheksil)-fthalat
Dolgu maddeleri	Silika jel
	Karbon siyahı

Tekerlek lastiklerin yapımında çelik kord, damak teli, naylon, rayon ve polyester kullanılır (Di Mühendislik, 2013).

2.3. Lastik Üretim Aşamaları

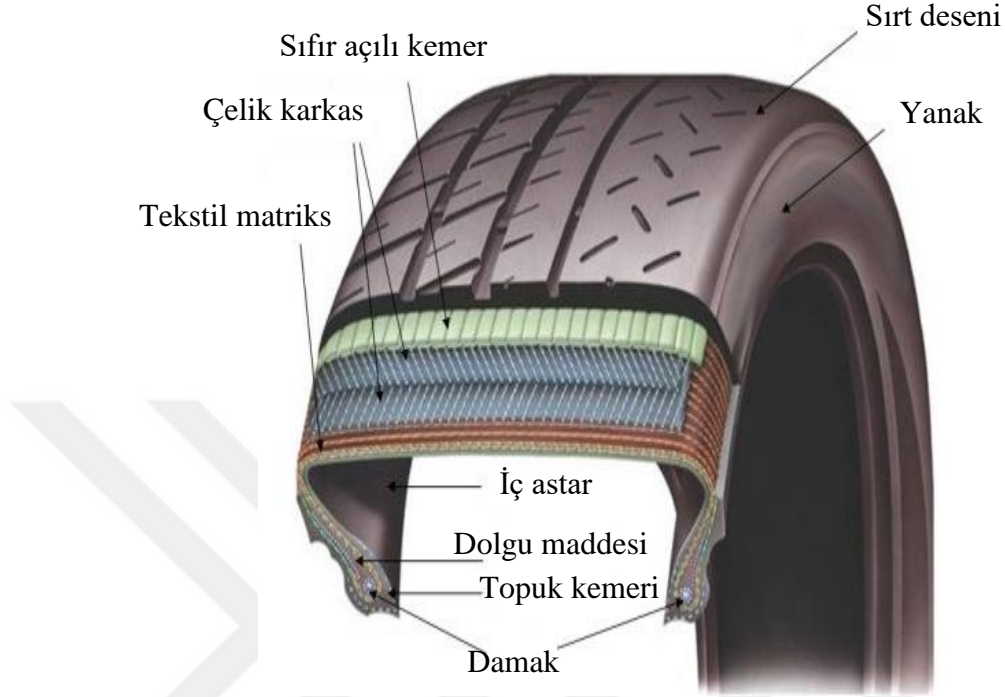
Vulkanizasyona hazır mamul ham lastik; lastik çemberi, sırtı, yanağı ve katları ASTM standartlarına göre lastik makinelerinde bir araya getirilerek hazırlanır. Lastik imalatının ana aşamaları sırasıyla; karışımların mikserlerde karıştırılması, sırt/yanak çekimleri-ekstruder, kalenderleme, kuşak kesimi, kat kesimi, lastik imalat, pişirme, lastik enspeksiyonudur. Lastiğin üretim akış şeması Şekil 2.1’de verilmiştir. Öngörülen karışımlar özelliklerine göre farklı hammaddeler kullanılarak karıştırılır. Lastiğin niteliğini, kullanılan hammaddeler belirler. Ekstruder prosesinde mikserden gelmiş olan karışımlar belli işlemlerden geçirilerek lastik imalinde kullanılacak bileşenler haline getirilir. Kalenderleme aşamasında çelik kord veya kordbezinin her iki tarafı karışımla kaplanarak iki veya daha fazla rulo arasından geçirilir. Böylelikle istenilen kalınlıkta tabaka elde edilir. Karışımla kaplanmış çelik kord veya kord bezi tanımlamada belirtilmiş açılarla kesilir ve birbirine eklenir. Böylece çeşitli genişlikte katlar üretilir. Karışımla kaplanmış çelik kord veya kord bezleri 90 derecelik açı ile kesilerek eklenir ve çeşitli genişlikte katlar üretilir. Topuk aşaması lastiğin topuk kısmının (lastiğin janta temas edildiği kısmın) imal edildiği aşamadır. Lastiğe ait bileşenlerin tanımlar çerçevesinde bir araya getirilip ham lastiğin oluşturulması lastik imalatı olarak isimlendirilir. Pişirme ısı transferi sonucunda oluşur ve vulkanizasyon gerçekleşir. İç ısıtma ortamı için sıcak su veya buhar kullanılan pişirme torbasından faydalanılır. Dış ısı olarak dome tipi proseslerde dome kapandıktan sonra dome içinde kalıbın çevresinde dolaşan buhardan, platen tipi preslerde alt ve üst kapakların bağlandığı platenden sağlanır. Enspeksiyon aşamasında ise el ve göz ile yapılan enspeksiyonların yanı sıra cihazlarda yapılan enspeksiyonlar (X-Ray enspeksiyonu, halografi enspeksiyonu, açık kord enspeksiyonu gibi) mevcuttur (Almer Ltd. Şti., 2013).



Şekil 2.1 Lastik üretim akış şeması (Almer Ltd. Şti., 2013)

2.4. Lastiğin Yapısı

Bir lastik kesiti, birbirinden farklı görevleri olan, farklı konstrüksiyonlara ve malzemelere sahip çeşitli bölümlerden oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Araç lastiği kesit görünümü (Teknik Balans Tic. A.Ş., 2017).

Lastik hamurunu oluşturan malzemeler genel olarak aynı olsa da kamyon ve otomobil lastiklerinde Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi miktar olarak bazı farklılıklar gösterirler. Lastiklerin yapılarında, yüksek mukavemeti karşılamak üzere naylon, rayon, polyester gibi elyaf esaslı kordlar ile çelik kordlar bulunur. Topuk dayanımları ise çelik teller yardımıyla sağlanır. Birbirinden farklı karakterdeki bu elemanların bir arada tutulması ve kullanım anında zeminle temasının güvenle sağlanmasını ve ayrıca yanaklardaki esneme kabiliyetini lastik karışımı sağlar (Konlas A.Ş., 2017).

Çizelge 2.2 Otomobil ve kamyon lastiklerinin malzeme kompozisyonlarının karşılaştırılması (End-Of-Life Tyre Report, 2015).

İçindekiler	Araba Lastiği (%)	Kamyon Lastiği (%)
Kauçuk	47	45
Karbon siyahı	21,5	22
Metal	16,5	25
Tekstil	5,5	0
ZnO	1	2
Kükürt	1	1
Katkılar	7,5	5
Toplam karbon malzeme	74	67

3. ATIK LASTİK

3.1. Atık Lastiğın Dünyada ve Türkiye’deki Durumu

Her yıl dünyada 1,5 milyar atık lastik üretilir (Rani, S., vd., 2014; Parthasarathy, P.,vd., 2016). Çin, Hindistan, Güney Afrika, Güneydoğu Asya, Güney Amerika ve Doğu Avrupa gibi ülkeler büyüyen pazarlardır ve dünya pazarının %40’ını oluşturur. 2013 yılında, Avrupa’da 3,6 milyon ton atık lastiğın olduğu tahmin ediliyor (End-Of-Life Tyre Report, 2015). Lastik Sanayicileri Derneği (LASDER) verilerine göre her yıl Türkiye’de yaklaşık 300 000 ton atık lastik oluşur (LASDER, 2017). Ayrıca lastik üretimi sırasında ıskarta olarak çıkan atık lastik miktarı yaklaşık aylık 2000 tondur. 2009 verilerine göre Türkiye’de atık lastik miktarının en fazla üretildiği iller İstanbul, Ankara, İzmir, Antalya ve Bursa’dır (Altın, vd., 2013).

Dünyada üretilen 1,5 milyar atık lastiğın sadece %15-20’si tekrar kullanılmak üzere alınır. Geri kalan atık lastiklerin %75-80’i yeryüzüne dökülür. Her geçen yıl dünyada lastik talebi arttıkça bu oran muhtemelen yükselecektir. Özellikle ABD, Japonya, Avrupa Birliği (AB), Avustralya, Güney Afrika ve Güney Kore gibi otomobillerin kullanıldığı ülkelerde hurda lastik üretiminin artması bekleniyor. Çin, Hindistan, Brezilya, Tayvan ve Endonezya gibi bazı gelişmekte olan ülkeler, atık lastik yığınlarına büyük katkıda bulunur (Parthasarathy, vd., 2016).

LASDER her yıl 100.000 ton’un üzerinde, kota miktarı atık lastiği tüm Türkiye genelinde toplayarak geri kazanımını sağlar (LASDER, 2017). Ancak Türkiye’de atık lastiğın %80’i hala değerlendirilememektedir. Terk edilmiş yani doğaya atılmış atık lastikler her yıl iki kat artmaya devam etmektedir. Türkiye şu anda yetersiz geri dönüşüm sorununa sahiptir, bu nedenle atık lastiklerin yönetimini geliştirmek için acil eylem planına gerek duymaktadır.

3.2. Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL) Tanımı ve Yönetimi

Ömrünü tamamlamış lastiklerin kontrolü yönetmeliğinde; faydalı ömrünü tamamladığı belirlenerek araçtan sökülen orijinal veya kaplanmış, bir daha araç üzerinde lastik olarak kullanılmayacak durumda olan ve üretim esnasında ortaya çıkan ıskarta lastikleri ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) olarak tanımlanır (ÖTLKY, 2006).

Lastiklerin diř derinlięi binek araç lastikleri için 1,6 mm'nin altına dūřtūęu zaman araç altında kullanımı tehlike arz etmekte olup, yasalar bu tūr lastiklerle trafieęe çıkılmasına izin vermemektedir (LASDER, 2017).

Yeni bir otomobil lastiğinin servis mrū yaklaşık 3 yıl yada 50.000 – 60.000 km'dir. Bu mesafelerdeki araçlar normal diř derinliklerinin yaklaşık %90'ını kaybederler. 1 TL'den 1,479 kg ve 1 otomobilden 5,917 kg lastik atığı oluşur (Altın, vd., 2013).

ABD'de TL'nin yönetimine yönelik uygulanan ortak programlar; (1) lastik veya otomobillerin program finansmanı için vergileri, (2) TL taşıyıcıları, depo, işlemciler ve bazı son kullanıcılar için ruhsatlandırma veya kayıt Őartları, (3) nakliyatları için manifestolar, (4) ūstesinden kimin gelebileceği konusunda sınırlamalar, (5) işleyenlerin finansal gūvence gereksinimleri ve (6) pazar gelişimidir (EPA, 2010).

Avrupa'da TL'ler ū farklı sistemle yönetilir. Bu sistemler, vergi sistemi, serbest sistem ve ūretici sorumluluğudur. Vergi sisteminde, devlet her satılan yeni lastikten vergi alır ve TL toplama, geri kazandırma sistemini de kendisi yūrtür. Serbest sistemde yeni lastik satılırken tūketiciden belli bir "evre katkı payı" toplanır, daha sonra lastik satıcıları bu parayı toplama ve geri kazanım yapan firmalara verir. ūretici sorumluluğu sistemi, AB ūlkelerinin çoğunluğunda uygulanır. ūretici/ithalatçı firmalar yenileme pazarına satmış olduğu her lastikten, bayileri kanalıyla son tūketiciden "evre katkı payı" almakta, daha sonra bu payları TL'nin toplanması, taşınması ve geri kazandırılması ile ilgili yetkili kuruluşlara devreder. Yetkili kuruluşlar da bu parayı TL'nin toplanması, taşınması ve geri kazanımını sağlayan firmalara ve TL'yi alternatif yakıt olarak kullanan imento fabrikalarına ulaştırılmasında kullanır.

Ūlkemizde TL'lerin yönetimi, "mrūnū Tamamlamıř Lastiklerin Kontrolū Yönetmelięi" ne göre, yenileme pazarına lastik satan her ūretici/ithalatçı, o yılı takip eden sene piyasaya sattıęı miktarın, seneler bazında artan bir oranını toplayarak geri kazandırmak zorundadır. LASDER'in pazara girmesiyle saęlanan gūven ve sūrdirebilirlik ile gūnümüzde lisanslı geri kazanım firması 30'un ūzerinde ve en az 15 imento Fabrikası da TL'yi alternatif yakıt olarak deęerlendirir (LASDER, 2017).

3.3. ÖTL'nin Çevreye Zararları ve Önemi

Çevreye atık lastiklerin yasadışı ve gelişigüzel atılması, atık lastikleri yağmur suyu deposu haline getirir. Böylece sıtma, dang ve sarı humma gibi diğer hastalıklar ve sivri sinekler için üreme alanı sağlar. Lastiklerin bileşimi krom, kurşun ve kadmiyum gibi zararlı kimyasalları içerir. Atık lastikler çevrede uygunsuz bir şekilde bertaraf edildiğinde veya rastgele yakıldığında, çevre ve insan sağlığı için bu zararlı kimyasallar daha fazla risk oluşturur. Kauçuktan kaynaklanan kasıtlı veya kasıtlı olmayan yığın atık lastik yangınlarını söndürmek çok zor olabilir. Bu yığın yaklaşık 10 milyon atık lastik içeren kocaman bir dağdır. Lastik yığınları yandığında, çeşitli çevresel, sağlık ve sosyal sorunlar oluşur. Yanan kauçuktan gelen yoğun, siyah, kötü kokulu sis gibi önemli kirlilik üretilir (Kathomi ve Maina, 2013). Şekil 3.1'de atık lastiğin çevreye verdiği zararın gösterildiği resimler verilmiştir. Yanan lastiklerden gelen sis, aşağıdaki gibi çevresel sorunlara neden olabilir:

Hava kirliliği: Bir lastik tamamen yandığında, kükürt dioksit içerebilen inert kalıntılar ve su buharı, sera etkisine katkıda bulunan karbondioksiti üretecektir. Tamamlanmamış yanma dioksinler ve zararlı gazları serbest bırakır. Ayrıca, polinükleer aromatik hidrokarbonlar (PAHs), dioksinler, furanlar, hidrojen klorür, benzen, poliklorlu bifeniller (PCB'ler), arsenik, kadmiyum, nikel, civa, çinko, krom ve vanadyum gibi uçucu organik bileşikler ve tehlikeli hava kirleticileri atmosfere salınırlar.

Su kirliliği: Lastiğin yanması, yağlı bozunma atıklarının oluştuğu kauçuğun pirolizine neden olur. Yağlı deşarj, yakınlardaki derelere, hendeklere ve su yollarına akabilir veya yeraltı sularına sızabilir. Ateşi söndürmek için su kullanıldığında, aromatik sıvılar ve parafin gibi kimyasal bileşikler su ile taşınabilir. Daha sonra uygulamada sıkça görülmeyen bir şekilde ve bertaraf edilmeden önce kullanılmış suyun arıtılması gerekir. Bu durumdaki atık su, yakınlardaki akarsuları kirletebilir veya yeraltı sularına sızabilir.

Toprak Kirliliği: Bir yangından sonra topraktaki kalıntılar çevre üzerinde iki yönde etki oluşturabilir: Toprağa nüfuz eden sıvı ürünlerin ayrışması sonucu ortaya çıkan kirlilik, kül ve yanmamış artıkların süzülmesinden kaynaklanan kademeli kirlilik. Yağlı deşarjın kademeli olarak süzülmesi oluşabilir ve yanmış lastiklerin çinko tuzları

gibi zehirli artıkları fauna ve flora zarar verebilir. İyileştirme ve / veya rehabilitasyon önlemleri alınmadığı sürece kontamine toprağın iyileşmesi genellikle uzun zaman almaktadır (Kathomi ve Maina, 2013).



Şekil 3.1 Atık lastiğin çevreye verdiği zarar.

3.4. ÖTL İçin Dünyadaki Yönetmelikler

Hurda lastiklerle ilgili tehlikeler nedeniyle hemen hemen tüm gelişmiş ülkeler atık lastiğin bertarafını düzenler. ABD Çevre Koruma Kurumu (EPA)'na göre, 48 eyalette hali hazırda hurda lastikleri ilgilendiren yasalar veya düzenlemeler mevcuttur (Messenger, 2013). Düzenlemeler eyalet düzeyinde uygulanmakta ve çoğu eyalet kendi hurda lastik mevzuatını çıkartmıştır. ABD'deki eyaletler, genellikle hurda lastik programlarını başlatan mevzuat kapsamında fonlama mekanizmaları oluşturmaktadır (EPA, 2010). ABD'de 38 eyalette lastiklerin depolanması yasaklanmıştır ve ÖTL'leri çimento fırınlarında ek bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına yönelik düzenlemeler ile teşvik etmektedir. Ayrıca ABD'de eyaletten eyalete hava kirliliği kontrol yönetmelikleri değişir, bundan dolayı ek yakıt olarak kullanıldıklarında analiz emisyon verileri, tesislerin izin verilen sınırlar dahilinde kaldığını gösterir (Messenger, 2013; EPA, 2010).

Avrupa'da ÖTL'lerin düzenlenmesine yönelik tek bir direktif veya yönetmelik yoktur (Messenger, 2013). 75/442/EEC ve 91/156EC direktifine göre ÖTL tehlikesiz atık olarak sınıflandırılmıştır. 1999/31/EC Landfill direktifinde binek otomobil ve kamyon lastiklerinin toprağa verilmesini yasaklamıştır. 2000/53/EC ömrünü tamamlamış araç direktifinde araç parçalama işlemine başlanmadan önce ilk olarak lastiklerin sökülmesi zorunluluğu getirilmiştir. 2000/76/EC atık yakma direktifinde tüm çimento fırınlarının emisyon standartlarını düzenler ve 2008 yılından sonra eski çimento

fırınlarda ÖTL'lerin yakılması yasaklanmıştır. 1907/2006 REACH mevzuatına göre lastikler ve granül olanlar da dahil geri dönüşümlü maddelerin kimyasal içerikleri ve risk durumlarının kayıt altında olmasını gerektirmektedir. COM(2003)572'de doğal kaynaklara olan bağımlılığı azaltmak ve ikincil malzeme olarak geri dönüşümünü hedef göstermiştir. COM(2005)666'de atık hiyerarşisi tanımlanmış ve geri dönüşüm sağlanmıştır. 2008/98/EC'de atıklarla ilgili yenilenmiş çerçeve direktifinde AB geri dönüşüm toplumu olmaya odaklanmıştır. Bu amaç doğrultusunda beş aşamalı hiyerarşide, geri dönüşüm ve yan ürün tanımlanmıştır ve geri dönüşüm için lastiklerin özel ölçütlerini belirlendi (European Commission, 2016).

ÖTL atık yönetimi kapsamında ek yakıt olarak değerlendirilir. Ancak iklim değişikliğine neden olan sera gazı etkisi oluşumunu azaltmaya yönelik uluslararası bir anlaşma olan Kyoto protokolünde çimento, demir-çelik ve kireç fabrikaları gibi yüksek enerji tüketen işletmelerde atık işlemleri yeniden düzenlenmesi ve termik santrallerde daha az karbon çıkartan sistemler, teknolojiler devreye sokulması, ayrıca fazla yakıt tüketen ve fazla karbon üreten daha fazla vergi alınması kararlaştırılmıştır (Kyoto Protokolü, 1992). Atmosferde en fazla sera gazı salınımına neden olan ülke Çin'dir. Çin'i ABD, Avrupa Birliği ülkeleri, Hindistan, Brezilya ve Rusya izliyor. Dahası daha önce imzalamayı kabul etmeyen ABD, 2016 yılında protokolü imzalamıştır (BBC, 2016).

3.5. ÖTL İçin Türkiye'deki Kanun ve Yönetmelikler

Türkiye'de ÖTL yönetimi için 2872 sayılı Çevre Kanunu, Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği ve Ömrünü Tamamlamış Araçların Kontrolü Yönetmeliği uygulanmaktadır (Çevre Kanunu; 1983; ÖTAKY, 2004; ÖTLKY, 2006). 2872 sayılı Çevre Kanununun madde 3'ün g şikkında, kirlenme ve bozulmanın önlenmesi, sınırlandırılması, giderilmesi ve çevrenin iyileştirilmesi için yapılan harcamalar kirlenme veya bozulmaya neden olan tarafından karşılandığı verilmiştir. Her türlü atık ve artığı, çevreye zarar verecek şekilde, ilgili yönetmeliklerde belirlenen standartlara ve yöntemlere aykırı olarak doğrudan ve dolaylı biçimde alıcı ortama vermek, depolamak, taşımak, uzaklaştırmak ve benzeri faaliyetlerde bulunmanın yasak olduğu aynı kanununun madde 8'inde belirtilmiştir. Aynı madde 8 de kirlenme ihtimalinin bulunduğu durumlarda ilgililer kirlenmeyi önlemekle; kirlenmenin meydana geldiği hallerde

kirleten, kirlenmeyi durdurmak, kirlenmenin etkilerini gidermek veya azaltmak için gerekli tedbirleri almakla yükümlü olduğu da bildirilmiştir (Çevre Kanunu, 1983).

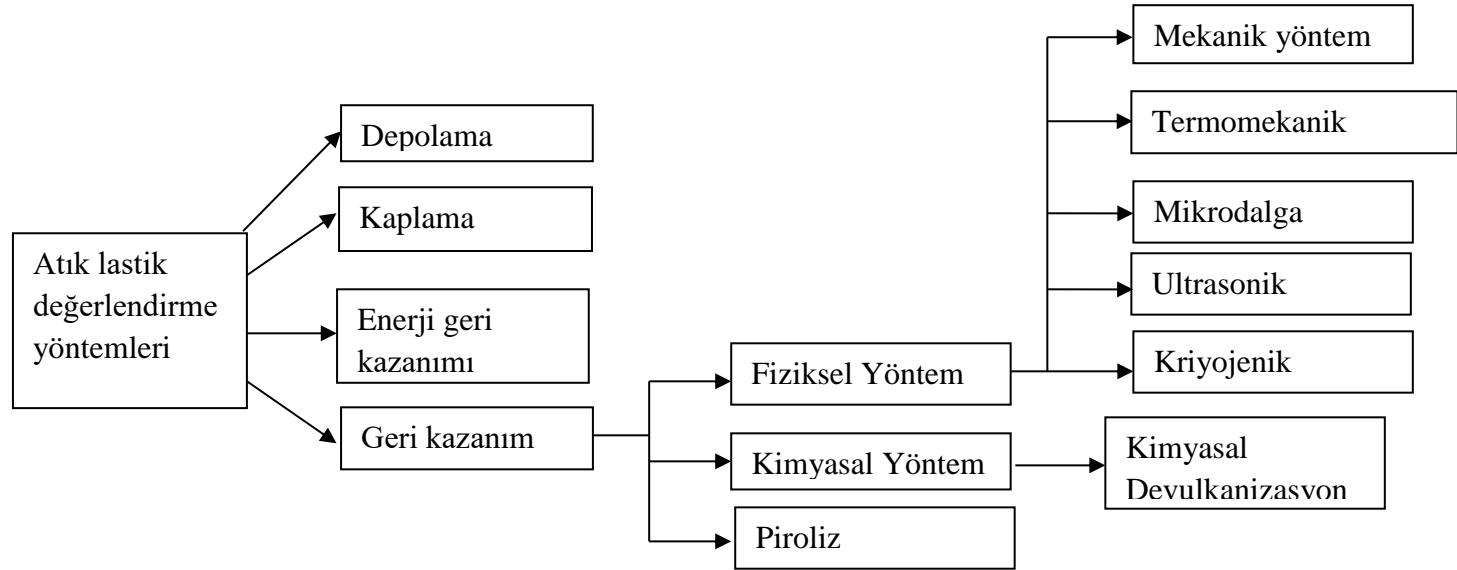
Ömrünü tamamlamış araçların kontrolü yönetmeliğinin Ek-1'in madde 1'inde g şıkında lastik depolama alanlarının bulundurulması hususu ve madde 5'in b şıkında ise ÖTL'lerin bertarafı ve geri kazanımı ömrünü tamamlamış lastiklerin kontrolü yönetmeliğine tabi olduğu vurgulanmıştır (ÖTAKY, 2004).

Ömrünü tamamlamış lastiklerin kontrolü yönetmeliğinde ÖTL'lerin çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesinin önlenmesi, geri kazanım veya bertarafı için toplama ve taşıma sisteminin kurulması, yönetim planının oluşturulması ve ömrünü tamamlamış lastiklerin yönetiminde gerekli düzenlemelerin ve standartların sağlanması amaçlanmıştır. Yönetmeliğin madde 5 ve f şıkında ÖTL'lerin açık alanda biriktirilmesi yasaktır. Biriktirme yerlerinde yangına ve sivrisinek, fare gibi zararlıların üremesine karşı önlem alınır ve yetkili taşıyıcılara teslim edilinceye kadar en fazla altmış gün muhafaza edilebilir. Aynı maddenin g şıkında ÖTL üreticisinin, aracının lastiklerini değiştirdiğinde eski lastiklerini, lastik dağıtımını ve satışını yapan işletmelere veya yetkili taşıyıcılara teslim etmesi gerektiği yükümlülüğü verilmiştir. Madde 17 de ÖTL'lerin çevre ile uyumlu yönetiminin sağlanması amacıyla üretici sorumluluğu kapsamında kota uygulamasını üreticilere zorunlu kılınmıştır. Bu maddeye göre lastik üreticilerine her yıl ürettikleri lastiğin belli bir miktarını geri toplama zorunluluğu getirilmiştir (ÖTLKY, 2006).

4. ATIK LASTİĞİN DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİ

Dünyada ülke yönetimleri, ÖTL'lerin depolanmaları sırasında oluşturdukları riskleri en aza indirmek ve ayrıca doğaya ve insan sağlığına etkilerini azaltmak amacıyla yayımlanan yönetmelikler, çeşitli teşvik ve yaptırımlarla ÖTL'lerin yönetimi konusunda önlem almaya çalışmaktadır. Atık lastiğin dünyada değerlendirilme yöntemleri Şekil 4.1'de görüldüğü gibi dört ana başlık altında gruplandırılmıştır.





Şekil 4.1 Atık lastiğin dünyada değerlendirilme yöntemleri.

4.1. Depolama

Atık lastiklerin depolanma süresi, Avrupa'da ve ülkemizde yönetmeliklerde belirtildiği üzere en fazla 60 gündür (ÖTLKY, 2006; European Commission, 2016). ÖTL'lerin daha fazla sürede depolanması, ortamda sivrisinekler ve çeşitli yanıcı gazlar oluşturarak çevreyi ciddi anlamda tehdit eder. Ancak birçok ülkede atık lastiklerin depolanma uygulaması hala devam eder (Karaağaç, vd., 2015).

4.2. Kaplama

Kaplama yöntemi özellikle hurdaya çıkan kamyon ve traktör lastiklerine uygulanmaktadır. Kaplama işleminde yeni taban ve kaplanacak gövde, sıcak yöntem ve soğuk yöntem olmak üzere iki farklı şekilde birleştirilir. Yeni taban ve kaplanacak gövde arasına sürülen ve hızla vulkanize olabilen yapıştırıcı vasıtasıyla yapıştırıldıktan sonra birlikte tekrar vulkanize edilir (Karaağaç, vd., 2015).

4.3. Enerji Geri Kazanımı

32,6 Mj/kg gibi yüksek ısı değerine sahip atık lastikler çimento fabrikaları ve termik santral gibi çeşitli tesislerde kömür ve sıvı yakıtlara ilave veya alternatif yakıt şeklinde kullanılmakta, böylece atık lastiklerden enerji kazanımı da sağlanmaktadır. Ancak bu değerlendirme yönteminde atık lastiklerin yanması sonucunda çıkan gazların (asit kalıntıları, tortu, dioxin-furan bileşikler, ağır metaller) çevreye zarar vermesi nedeniyle yönetmeliklerle tesislere zararlı gazları bertaraf eden filtre bacalarının kurulmasını zorunlu kılınmaktadır (SKHKKY, 2009; Haines, vd., 2010; Karabörk ve Akdemir, 2011).

4.4. Geri Kazanım

Atık lastiklerin değerlendirilmesi yöntemlerinden en çok tercih edilen yöntem geri kazanım yöntemidir. ÖTL'lerin geri kazanım yöntemi, fiziksel yöntem, kimyasal yöntem ve piroliz olarak üç farklı uygulamada gerçekleştirilir.

4.4.1. Fiziksel yöntem

Atık lastiğin geri kazanım yöntemlerinden biri olan fiziksel yöntemlerin ortak noktası fiziksel bir etki ile atık lastiğin boyutunun küçültülmesi ve yapısındaki çapraz bağların ve ana zincirdeki C-C bağlarının kırılmasıdır. Uygulanan fiziksel yöntemler mekanik, termomekanik, mikrodalga, ultrasonik ve kriyojenik yöntemler olarak adlandırılır.

4.4.1.1. Mekanik yöntem

Atık lastikler, tanecik boyutu küçültülerek endüstride çeşitli şekillerde kullanılabilir. Tanecik boyutu küçültme kesme, parçalama, yongalama, granül haline getirme ve toz haline getirme işlemleri ile gerçekleştirilebilir. Sanayide genellikle içerisindeki çelik ve kord bezinden arındırılmış granül ve toz halindeki lastikler kullanılmaktadır. Ülkemizde de en çok kullanılan malzeme geri kazanım yöntemi lastiğin taneciğinin küçültülerek değerlendirilmesine yöneliktir (Karabörk ve Akdemir, 2011).

Mekanik yöntemde jantları sökülmüş lastikler dilimleyicide kaba parçalara ayrılır. Kaba parçalara ayrılan lastikler daha küçük parçalara ayrılmak üzere zıt yönlü ve iki silindri kaba bir öğütücüde öğütme işlemi yapılır. Öğütülen ürün içindeki tekstil ve çelik parçaları hava ve mıknatıs yardımıyla uzaklaştırılır. Elde edilen ürün daha ince (0 – 40 mm) taneciklere öğütülmek üzere değirmenlere alınır. Öğütülen ürünler bir elek sisteminde boyutlandırılarak kullanıma kazandırılır.

4.4.1.2. Termomekanik yöntem

Lastik kırıntıları, iki silindri bir karıştırıcı içinde ezilir. Ezilme sırasında mekanik etkinin ve ısınmanın yardımıyla malzeme yumuşar ve kısmen devulkanize olur. Kısmen devulkanize olmuş malzeme, rejenere lastik olarak geri kazanılır. Bu işlem karışıma bazı devulkanizasyon yağları da ilave edilerek de yapılabilir. Bu durumda verim daha yüksektir (Acar Bozkurt, 2011).

4.4.1.3. Mikrodalga tekniği

Mikrodalga tekniğinde, vulkanize olmuş atıktaki C-S ve S-S bağlarını parçalamak üzere, mikrodalga enerjisi çok hızlı ve eşit olarak atık kauçuğa uygulanır. Bu dalgaların enerjisi, C-C ana zincirine zarar vermeyecek düzeydedir.

Bununla birlikte, mikrodalga işleminde kullanılan vulkanize kauçuğun yapısı bakımından yeterince polar olması gerekir, böylece mikrodalga enerjisi devulkanizasyon için gerekli olan ısıyı üretir ve yeterli oranda kauçuk tarafından absorbe edilebilir. Lastiklerde mikrodalga enerjisi ile etkili bir şekilde devulkanize edilebilecek kadar polar olan tek lastik EPDM (etilen-propilen dien terpolimeri)'dir. Bu nedenle EPDM hortumlar, butil hortumlar ve ağırlıklı olarak doğal kauçuktan oluşan lastik taban bölümü atıkları mikrodalga tekniği ile verimli bir şekilde geri

kazanılabilmektedir. Lastik üretiminde kullanılan çoğu lastik türü (doğal kauçuk/poliizopren, stiren-butadien kauçuğu, polibutadien, poliizobutilen), mikrodalga teknolojisi ile devulkanize edilecek kadar polar değildir, çünkü devulkanizasyonu teşvik etmek için kauçuk bileşenlerin yeterli derecede ısıtılması sağlanamaz (CalRecovery, Inc.,2004). Kauçukta bu polar yapı karbon siyahı ile sağlanır. Karbon siyahı içeren kauçuk, iyon veya ara yüzey polarizasyonundan dolayı mikrodalga prosesindeki yüksek frekanslara duyarlıdır (Karabörk ve Akdemir, 2011).

4.4.1.4. Ultrasonik yöntem

Ultrasonik yöntemin mikrodalga tekniğine göre en önemli üstünlüğü polar olmayan kauçuk türlerinden oluşan atıklara da uygulanabilmesidir. Ultrasonik devulkanizasyon aslında, ekstrüzyon ve ultrason proseslerinin birleşimi olan bir prosestir. Ultrasonik yöntemde de vulkanize lastik atıkların C-S ve S-S bağlarını kırarak, başlangıçtaki lastik karışımına yakın özelliklere sahip bir ürün elde etmek üzere dışarıdan bir enerji verilmesi esastır. Bu proseste, kauçuk parçacıkları besleyiciden ekstrüdere iletilir, ekstrüder mekanik olarak kauçuğu itme ve çekme hareketi uygular. Bu mekanik hareket kauçuk parçacıklarının ısınmasına ve yumuşamasına neden olur. Yumuşayan kauçuk ekstrüder haznesine doğru taşınır, burada kauçuk ultrasonik enerjiye maruz bırakılır. Ultrasonik enerji yolu ile oluşturulan ultrasonik alan, çeşitli genliklerde ve yüksek frekanslarda titreşimler yaratarak, molekül yapısında parçalanmaya neden olur. Bu özellikten yararlanılarak atık yapısındaki çapraz bağlar parçalanabilir. Isı, basınç ve mekanik olarak uygulanmasının sonucunda çeşitli oranlarda devulkanizasyon gerçekleştirilir (Karabörk ve Akdemir, 2011).

4.4.1.5. Kriyojenik yöntem

Kriyojenik yöntemde, mümkün olduğu kadar küçük parçalara ayrılmış atık ilk önce sıvı azot içerisinde camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa (-60°C ve -90°C aralığına) kadar soğutulur ve kırılğan hale getirilir. Daha sonra yine sıvı azot ile soğutulan bir silindir sisteminde öğütülerek toz halde geri kazanılır. Bu yöntemle, tanecik boyutu 388-20 µm aralığında olan ürünler elde etmek mümkündür. Kriyojenik parçalamayla elde edilen kauçuk tozlarının yüzeyleri daha düzgündür ve daha küçük yüzey alanına sahiptir. Elde edilen toz kauçuk bileşimine katıldığı zaman, polimere zayıf bir fiziksel bağ ile bağlanır. Kriyojenik parçalama işleminde oda sıcaklığında yapılan parçalama işlemine kıyasla, daha az enerjiye ve daha az makineye gerek

duyulmaktadır. Kriyojenik parçalama işleminin bir diğer avantajı da, atık lastik içerisindeki çelik ve elyaf kısmının ayrılmasının kolaylığı ve bunun sonucunda da daha temiz bir ürünün elde edilebilmesidir. Ancak sıvı azot fiyatının yüksek olması ve soğutma maliyeti bu sistemin zayıf yanları olarak ortaya çıkmaktadır.

4.4.2. Kimyasal yöntem (Kimyasal devulkanizasyon)

Devulkanizasyon, vulkanize edilmiş kauçuğun monosülfidik, disülfidik ve polisülfid çapraz bağlarını (karbon-kükürt veya sülfür-sülfür bağları) kırma prosesidir (CalRecovery, Inc.,2004). Kimyasal devulkanizasyon yönteminde kauçuk, devulkanize edici maddelerle birlikte mikserde konular ve ısıtılır. Bu maddeler karıştırılır, çalkalanır, filtreden geçirilir ve istenmeyen atık kimyasal maddelerin uzaklaştırılması için kurutulur. Kimyasal devulkanizasyon prosesinde kullanılmak üzere birçok kimyasal madde geliştirilmiştir. Bunların içinde; petrol esaslı solventler, thiolamin, hidroksit, disülfür bileşikleri, 2-butanol veya klorlu hidrokarbonlar sayılabilir (Karabörk ve Akdemir, 2011). Devulkanizasyon işlemi sonucu elde edilen kauçuk, orijinal kauçuk ile belirli oranda karıştırılarak tekrar vulkanize edilir.

4.4.3. Piroliz

Piroliz, binlerce yıldır biyokütleden kömür üretmek için kullanılmıştır (Rezaiyan ve Cheremisinoff, 2005). Termal damıtma veya termoliz olarak da adlandırılan piroliz, oksijensiz ortamda (inert atmosfer veya vakum) ısıl bozundurma ile kimyasal bağların ayrılmasını sağlayan bir termokimyasal işlemdir ve ayrıca herhangi bir gazlaştırma veya yakma işleminin ilk adımıdır (Buekens, 2006; Wampler, 2007). Piroliz aynı zamanda bir ters polimerizasyon, termal depolimerizasyon veya polimer kraking olarak da adlandırılmıştır. Geri dönüşüm açısından bakıldığında, bu prosesin esas avantajı, geri dönüşümünün zor olduğu atıklarla başa çıkabilmesi ve sonuç olarak, yeniden kullanılabilir ürünler oluşturabilmesidir (Scheirs ve Kaminsky, 2006). Bu termokimyasal uygulama, katı atıkların yüksek kalorili yakıtlara, kimyasallara, monomerlere veya diğer değerli maddelere dönüştürülmesi için hammadde geri dönüşümü olarak kullanılabilir. Piroliz prosesi sonucunda; yüksek enerji yoğunluklu uçucu gazlar, sıvı ürünler ve çar/pirolitik karbon siyahı olarak bilinen yoğun karbonlu katı ürünler elde edilir. Piroliz dehidrasyon, kırılma, izomerizasyon, dehidrojenasyon,

aromatize etme ve yoğunlaştırmayı içeren pek çok kompleks reaksiyondan oluşur (Rezaiyan and Cheremisinoff, 2005).

Isıtma hızı, uçucuların alıkonma süresi ve sıcaklık gibi çalışma koşullarına bağlı olarak piroliz türlerinin pek çok sınıflaması vardır. Yavaş ve hızlı olarak genel bir basit sınıflandırma yapılabilir. Geleneksel olarak, hızlı piroliz akışkanlaştırılmış ve sürüklenebilen yatak reaktörlerinde gerçekleştirilirken yavaş piroliz sabit yataklı reaktörlerde gerçekleştirilir. Bununla birlikte, ısıtma hızını ve uçucu maddelerin kalma süresini ayarlayarak sabit yataklı reaktörlerde hızlı pirolizi gerçekleştirmekte mümkündür. Yavaş piroliz, düşük ısıtma oranları, nispeten uzun katı ve buhar alıkonma süreleri ve bazen düşük sıcaklık ile karakterize edilir. Buna göre, yavaş piroliz aynı zamanda karbonizasyon olarak da adlandırılır (Buekens, 2006). Yavaş pirolizin aksine hızlı piroliz yüksek ısıtma oranları ile kategorize edilen hızlı bir termal bozunmayı kapsar. Aslında, hızlı piroliz, sıvı yakıtlar, kimyasallar ve genellikle kauçuk hammaddesi için ağırlıkça yaklaşık %50-60 yüksek verimli ürünler üretilmesi için etkili bir dönüşüm metodu olarak kabul edilir (Cunliffe and Williams, 1998; Bridgwater and Peacocke, 2000).

Ayrıca piroliz, oksidatif piroliz, hidro-piroliz, buhar-piroliz, katalitik-piroliz ve vakum piroliz gibi kullanılan ortam koşulu ve ısıtıcı sistemine (mikrodalga veya plazma pirolizi gibi) bağlı olarak da sınıflandırılabilir (Fairburn, vd., 1990).

Piroliz sırasında, atık lastik bir katı karbonlu fraksiyon ve uçucu ürünler oluşturmak üzere bozundurulur. Pirolizin amacına bağlı olarak, sıcaklık, reaksiyon süresi, ısıtma oranı, atmosferin tipi ve akış hızı gibi proses parametreleri ve hammadde türü için optimum koşulları belirlemek gereklidir (Martí'nez, vd., 2013). Lastik pirolizi reaksiyonları: 250 – 520 °C'de piroliz reaksiyonu, 600 – 800 °C'de BTX (Benzen-Toluen-Ksilen) ürünlerini güçlü bir şekilde etkileyen pirolitik uçucuların kraking sonrası reaksiyonu ve 750 – 1000 °C'de CO₂, H₂O, O₂ gazları ile pirolitik karbon siyahının gazlaştırma reaksiyonu olarak üç gruba ayrılmaktadır (Buekens, 2006).

Genel olarak lastiğin bozunması yaklaşık 200 °C civarında başlar ve bu sıcaklığın üzerinde belirgin miktarda uçucu maddelerin veriminde artış olduğu belirtilmektedir. Lastiğin bozunma davranışı lastik bileşenlerinin (NR, SBR ve BR)

içeriğine ve dağılımlarına bağlıdır. Genel olarak ifade edilirse, ilk önce NR'nin (380 ° C), ardından SBR'nin (450 ° C) ve daha sonrada BR'nin (460 ° C) ayrıştığı literatürde belirtilmektedir (Martı'nez, vd., 2013).

Piroliz reaksiyon sıcaklığı, diğer birçok proses değişkenine bağlı olarak ürünlerin özelliklerinde olduğu kadar verimlerinde de farklı sonuçlara yol açar. 5, 20, 40 ve 80 °C/dakika için her bir ısıtma oranında sıcaklık 420 °C'den 720 ° C'ye yükseldiğinde katı fraksiyon veriminde azalma ve hem gaz hem de sıvı veriminde artış görülmektedir (Williams, vd., 1990).

Isıtma hızı piroliz reaksiyonunda önemli bir değişkendir çünkü reaksiyon hızını önemli derecede etkiler ve partiküller içindeki sıcaklık profilini belirler. Hızlı pirolizde daha yüksek ısıtma oranları, biriken ve salınan uçucu maddelerin miktarında bir artış sağlamanın yanı sıra, yavaş piroliz ile karşılaştırıldığında proses sıcaklığında bir artışa neden olur. Dahası sıcaklık veya ısıtma hızındaki bir artış, reaksiyon süresinin daha kısa olmasına neden olmaktadır.

Lastik hammadde pirolizinde basınç artışı, daha yüksek koklaşma eğilimi ve daha fazla ikincil ve hidrojen giderme reaksiyonlarına sahip olan daha yapışkan sıvı ürünlerin oluşmasına neden olur (Buekens, 2006). Genel olarak, basınç ne kadar düşük olursa, ikincil reaksiyonların rolü o kadar düşük olur. Ayrıca proses basıncındaki düşüş, piroliz işleminin ihtiyacı olan termal enerjinin azalmasıyla proses sıcaklığında düşüşe yol açabilir.

Piroliz işleminde bir inert gaz varlığı, termal kreaking, yeniden polimerizasyon, yeniden yoğunlaşma ve çar oluşumu gibi ikincil reaksiyonların oluşumunun kontrol edilmesini sağlar. Genel olarak, akış hızı arttıkça, yüzeysel gaz hızı artar ve sonuç olarak buhar alıkonma süresi azalır. Böylece daha yüksek akış hızları, reaksiyon bölgesinden buharları daha hızlı giderir ve dolayısıyla sekonder reaksiyonlar minimize edilir(Williams, vd., 1990; Gonza'lez, vd., 2001; Martı'nez, vd., 2013).

4.4.3.1. Lastiğin pirolizinin avantajları ve dezavantajları

Bazı yazarlara göre, az miktardaki çevresel etkileri ve katı ile sıvı maddenin geri kazanımı nedeniyle atık lastiğin pirolizi diğer termokimyasal süreçlere kıyasla daha cazip görünmektedir (Galvagno, vd., 2002; Aylo'n, vd., 2005; Murillo, vd., 2006;

Aylo'n, vd., 2010). Yanma-yakma, gerçekte piroliz atık değerlendirmesi için verimli bir yöntem olarak kabul edildiğinden öncelikle zararlı bir süreç olarak görülebilir. Ancak atık lastik piroliz ürünleri kolayca üretilebilir ve sonra farklı amaçlara göre ayrı ayrı fiyatlandırılabilir. Atık lastik pirolizinde ana ürün olan sıvı yakıt üretimi, taşıma, depolama ve nakliye kolaylığını arttırır (Williams, vd., 1995; Cunliffe and Williams, 1998). Öte yandan, bir piroliz tesisindeki çıkış gazlarının hacmi, bir yanma işleminin hacmine göre işlenmiş olan hammadde tonundan çok daha azdır ve bu durum önemli miktarda gaz üretiminin minimizasyonu olduğundan dikkate değer bir avantajdır (Sinn, vd., 1976; CEPA, 2006). Ayrıca yakma tesislerinde açığa çıkan dioksinler, dibenzofuranlar ve termal NOx oluşumu düşük sıcaklıklara ve indirgeme koşullarına bağlı olarak büyük oranda önlenmektedir.

Piroliz, yakıtlardan kükürt gibi birçok safsızlığın yanmadan önce ayrılmasını sağlama avantajına sahiptir. Aslında, lastikte bulunan yaklaşık %90'lık kükürt ağırlığının %70'i katı ve %20'si sıvı fraksiyonlarda kalabilir (Sinn, vd., 1976; Rezaiyan and Cheremisinoff, 2005).

Lastik pirolizinden elde edilen ürünler, yanma veya gazlaştırma gibi alternatif termokimyasal prosesler sonucu elde edilen ürünlere göre fiziksel ve kimyasal açıdan daha karmaşıktır. Bu gerçektir, aynı zamanda, atık lastik pirolizinin, endüstride yanma işlemi olarak henüz kabul görmemesine neden olur. Bir diğer önemli dezavantaj, yasama engelleriyle bağlantılıdır çünkü piroliz AB'de yakma olarak sınıflandırılmıştır. Isı geri kazanımına bakılmaksızın atıkların ısı işlenmesine yönelik herhangi bir tesis, yakma tesisi olarak düşünülür. Buna ek olarak, bazı yazarlar, sıvı için geniş bir pazar bulunmaması ve katı fraksiyonların yokluğunun atık lastik pirolizinin endüstriyel proseslerde yaygın olmadığını ima eder. Atık lastik piroliz işleminin büyük ölçekte ekonomik fizibilitesi, elde edilen ürünlerin pazarlanmasını gerektirir (Bouvier and Gelus, 1986; Clark, vd., 1993; Jang, vd., 1998; Roy, vd., 1999; Pakdel, vd., 2001; Chan, vd., 2011). Piroliz işlemi teknik ve çevresel olarak uygulanabilir olmasına rağmen, ekonomik olarak uygulanabilirliği açıkça üç ana üretilmiş ürünün muhtemel kullanımına bağlıdır. Lastik sıvısı, geleneksel olarak üretilen ham petrol ile cari fiyatlarla rekabet etmeli ve bu gerçektir, mevcut dünya enerji panoraması göz önüne alındığında, pirolizin ekonomik fizibilitesi için çok önemli olabilir. Ayrıca katı fraksiyonun, yüksek seviyedeki yabancı madde (kül içeriği) ile ilgili olumsuz

karakteristiklerinden dolayı karbon siyahı olarak pazarlanması sorunu bulunmaktadır (Murillo, vd., 2006). Pirolitik karbon siyahı, %10-15 kadar kül içerir ve bu da yeni lastik imalatında takviye özelliklerini olumsuz yönde etkiler (Clark, vd., 1993).



5. KARBON KAYNAKLI MALZEMELER

Karbon, carbine, fulleren, nanotüpler, non-grafit karbon, grafit ve elmas olmak üzere beş allotropik modifikasyonda bulunur (Çeçen, 2014). Karbonun çeşitli allotroplarının keşfedilmesinden sonra karbon, bilim dünyasında büyük bir ilgi uyandırdı. Karbon esaslı nano malzemeler, yüksek mukavemet, korozyona karşı mükemmel direnç, olağanüstü elektriksel ve termal iletkenlik, kararlılık gibi benzeri görülmemiş fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler (Carbon-Based Materials, 2017).

5.1. Karbon Siyahı

Karbon siyahı en eski üretilmiş malzemelerden biridir. Karbon siyahının doğal kauçuğu takviye ettiği ve böylece on dokuzuncu yüzyılın başlarında lastiklerin ömrünü büyük ölçüde arttırdığı keşfi, malzemeyi modern çağa ulaştırdı. Günümüzde karbon siyahı modern yaşamın her alanında bulunur. Kozmetik ürünleri, gazete kağıdı mürekkepleri, boyalar ve kaplamalarda renklendirme yardımcı maddeleri ve pigment olarak kullanılır (Modern Dispersions Inc. 2011). Ayrıca fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için çeşitli malzeme gruplarında da kullanılırlar. Ancak takviye, UV koruma, esneklik, yırtılma mukavemeti, iletkenlik ve diğer fiziksel özellikleri geliştirdiği için en çok kauçuk ürünlerinin üretiminde kullanılır (Carry Company Inc., 2014).

Karbon siyahı üretimi için üç önemli proses vardır; fırın proses, kanal proses ve asetilen prosesidir. Fırın prosesi, dünyadaki karbon siyahı üretiminin %80'i oluşturan en yaygın yöntemdir. Her proses tarafından yapılan ürünler benzersiz özelliklere sahiptir. Örneğin, asetilen prosesi, çok düşük yapılı karbon karası üretir ve parçacıklar fırın işlemi ile üretilenlerden daha yüksek grafitli içeriğe sahiptir. Prosesler arasında farklılıklar olmasına rağmen, hepsi kontrollü bir atmosfer ortamında yakıtı yakmayı kapsar. Tipik işlem sıcaklıkları 800 °C ila 1200 °C arasındadır (Modern Dispersions Inc., 2011). Çoğu karbon siyahı üretim prosesi, özellikle fırın siyahı prosesi için tercih edilen hammadde yüksek miktarda aromatik hidrokarbon içeren ağır yağdır. Karbonun aromatik biçimi en büyük karbon-hidrojen oranını verir, böylece mevcut karbonu maksimum düzeye getirir ve karbon siyahı verimi bakımından en verimli olanıdır. Teorik olarak, aromatiklik ne kadar büyük olursa, süreç de o kadar verimli olur. Karbon karasının faydası ve nihai ekonomik değeri, karbon kimyası, yüzey enerjisi ve parçacık

fiziğinden oluşan karmaşık bir karışım ile belirlenir. Karbon Siyahı, katı olarak sınıflandırılır ve başlangıçta aerosol veya serbest yüzen parçacıklar olarak oluşturulur. En önemli özellikleri, pelletizasyon prosesinde kullanılan bağlayıcı kimyasalları, yüzey kimyası, yapısı (kompozisyonun karmaşıklığı), birincil parçacık boyutu ve yüzey alanını kapsar.

Karbon siyahı, tipik olarak az miktarda oksijen, hidrojen ve nitrojen içeren % 95'den fazla saf karbon içerir. Yüksek kükürt içeriği, karbon siyahına belirli bir asitlik getirir. Üretim sürecinde, 10 nm ila yaklaşık 500 nm boyutlarında karbon siyahı parçacıkları üretilir. Yoğunluğu 1,7 ile 1,9 g/cm³ arasında değişebilir. Günümüzde kauçuk ürünlerde kullanılan karbon siyahı, ASTM D1765'e göre sınıflandırılması yaygın olarak kullanılır. ASTM standardına göre kauçuk karbon siyahına ait yüzey alanı değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir (Carry Company Inc., 2014).

Çizelge 5.1 ASTM standardına göre kauçuk karbon siyahına ait yüzey alanı değerleri (Carry Company Inc., 2014).

Karbon siyahı türleri	Yüzey alanı (m ² /g)
N100	121-150
N200	100-120
N300	70-99
N500	40-49
N600	33-39
N700	21-32
N900	<10

Karbon siyahı türlerine göre kullanım alanları;

HAF(N330 veya N300) - Kablo, konveyör bandı ve kaliteli kauçuk eşya yapımında, tekerlek lastiğinin sırt kısmının yapımı.

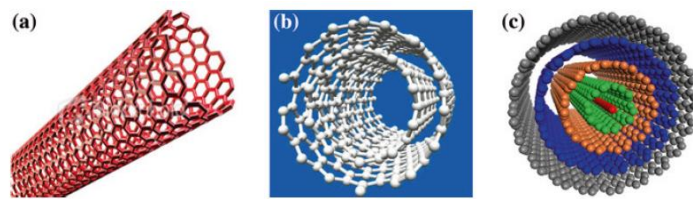
ISAF(N220 veya N200) - Kauçuk eşya, ağır yol şartlarında kullanılan lastikler ve lastiğin yolla temas eden sırt kısmının yapımı.

FEF(N550 veya N500) - Ekstrüzyonla elde edilen kauçuk eşya, iç lastik, kablo döşeme ve tekerlek lastiği gövdesi yapımı.

GPF(N660 veya N600) - Kauçuk eşya, bisiklet iç ve dış lastiği ve özellikle otomobil lastiği gövdesinin yapımı (Darte Grup, 2017).

5.2. Karbon Nanotüp

Bir Karbon Nanotüp, karbondan yapılmış, nanometre ölçeğinde bir çapa sahip olan boru şekilli bir malzemedir. Karbon Nanotüpler, uzunluk, kalınlık, sarmallık türü ve kat sayısı bakımından farklı birçok yapıya sahiptir. Esasen aynı grafit tabakadan oluşturulmuş olsalar da, elektriksel özellikleri, metaller veya yarı iletkenler gibi davranan bu çeşitlemelere bağlı olarak farklılık gösterirler. Sp^2 hibridizasyonundaki elementel karbon, çeşitli inanılmaz yapılar oluşturabilir. Bilinen grafit dışında; karbon, bal peteği atom düzenine sahip kapalı ve açık kafesler kurulabilir. Bir grup olarak, Karbon Nanotüpler tipik olarak <1 nm'den 50 nm'ye kadar değişen çaplara sahiptir. Uzunlukları tipik olarak birkaç mikrondur. Ancak son gelişmelerde Nanotüpler çok daha uzun üretildi ve santimetre cinsinden ölçülmüştür. Bir grafen levha, farklı şekillerde karbon nanotüpleri üreterek birden fazla yuvarlanabilir ve böylece Karbon Nanotüpler, yapıları tarafından kategorize edilebilir; tek katmanlı karbon nanotüp (SWNT), çift katmanlı karbon nanotüp (DWNT), çok katmanlı karbon nanotüp (MWNT), Nanotoru, Nano-bud, Nanohorn (Varshney, 2014). SWNT, DWNT ve MWNT görünüşleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 Farklı karbon nano tüplerin görünümü (a: SWNT, b:DWNT, c:MWNT)(Taka, vd., 2016).

SWNT'ler üç farklı tasarımda oluşturulabilir: Koltuk, Şiral ve Zikzak. Tasarım, grafenin silindir içine sarılma şekline bağlıdır. MWNT'lerin iki yapısal modeli vardır. Rus Doll modelinde bir karbon nanotüp içinde başka bir nanotüp bulunur (iç nanotüp dış nanotüpten daha küçük bir çapa sahiptir). Parşömen modelinde, tek bir grafen levha kendisinin etrafında birkaç kez yuvarlanır ve rulo halindeki bir kağıt gibidir. MWNT'ler, SWNT'ler ile benzer özelliklere sahiptir, ancak MWNT'ler üzerindeki dış

duvarlar, iç karbon nanotüplerini dış malzemelerle olan kimyasal etkileşimlerden koruyabilir. MWNT'ler ayrıca SWNT'lerden daha yüksek gerilme mukavemetine sahiptir (Scoville, vd., 2008).

CNT'ler sadece benzersiz atomik düzenlemelere sahip değil aynı zamanda geniş akım taşıma kapasitesi, uzun balistik taşıma uzunluğu, yüksek ısı iletkenliği ve mekanik mukavemete sahiptir. CNT'ün farklı kullanım alanlarını; tekstil, beton, polietilen, spor malzemeleri, köprüler, yangın malzemeleri, güneş hücreleri, iletkenler, yarıiletkenler ve izolatörler, su ve hava filtreleri, kimyasal nanoteller, sensörlerin üretimleri olarak belirtilmektedir (Herrera-Herrera, vd., 2012; Herrero-Latorre, vd., 2015; Allaedinia, vd., 2016).

Bir nanotorus, teorik olarak bir simit halkası içine eğilmiş karbon nano tüp olarak tanımlanır. Nanotorus'un birçok benzersiz özelliklere sahip olduğu tahmin edilmektedir. Manyetik moment, termal kararlılık gibi özellikler torusun yarıçapına ve tüpün yarıçapına bağlı olarak geniş bir şekilde değişir. Nanotorus parçacıkları, nano fotonik uygulamalarda umut vaat ediyor.

Karbon Nanobudlar, daha önce keşfedilen karbon nanotüp ve fullerenerin karbon allotroplarını birleştiren, yeni oluşturulan bir malzemedir. Bu yeni malzemedede, fullerene benzeri "tomurcuklar", alttaki karbon nanotüpün dış yan duvarlarına kovalent olarak bağlanır. Bu hibrid malzeme fullerenerin ve karbon nanotüplerinin yararlı özelliklerine sahiptir. Özellikle son derece iyi alan yayıcıları olduğu bulunmuştur. Tek katmanlı karbon nanohornlar (SWCNH'ler), konik uçlu boynuz şeklindeki tek katmanlı tüplerdir. SWCNH'lerin başlıca avantajı, sentez için hiçbir katalistin gerekli olmadığıdır. Bu nedenle yüksek saflıkta materyaller üretilebilir. Yüksek yüzey alanı ve mükemmel elektronik özellikleri, enerji depolaması için elektrot malzemesi olarak kullanımları için umut verici sonuçlar vermiştir. Şu anda SWCNH'ler, gaz depolama, adsorpsiyon, katalizör desteği, ilaç verme sistemi, manyetik rezonans analizi, elektrokimya, biyosensyon uygulaması, fotovoltaiik ve fotoelektrokimyasal hücreler, fotodinamik terapi, yakıt hücreleri gibi çeşitli uygulamalar için geniş çapta incelenmiştir (Varshney, 2014).

5.3. Pirolitik Karbon Siyahı

Çar bileşimi piroliz koşullarına ve lastik kompozisyonuna bağlıdır. Lastiğin iyi bir dönüşüm veriminin sağlandığı sıcaklıklarda (500 °C), pirolitik karbon siyahı ağırlıkça yaklaşık %35-40 sabit karbon ve kül içeriği veya lastik kompozisyonuna bağlı olarak daha düşük değerler içerir. Buna ek olarak, polimer türevleri arasındaki yeniden polimerizasyon reaksiyonlarının sonucu olarak ekstra karbonlu bazı maddeler içerebilir. Bu nedenle, piroliz sırasında çıkan organik buharların bir kısmı, dealkilasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları ile kok haline dönüştürülür veya çar yüzeyinde emilir. Bu nedenle, pirolitik karbon siyahının orijinal karbon siyahından daha kaba parçacık boyutlarına sahip olması beklenir. Bu ekstra karbon, pirolitik karbon siyahı buhar veya CO₂ ile daha da aktive edildiğinde ekstra karbon oluşturulur. Vakum pirolizinden sonra elde edilen çar verimi, orijinal karbon siyahının benzer bir karbon konsantrasyonunu verir, çünkü daha düşük basınçlar karbon siyahı yüzeyindeki hidrokarbon adsorpsiyonunu sınırlar.

Pirolitik karbon siyahının en yaygın kullanım alanlarından biri aktif karbon üretimidir. Düşük değerli kauçuk ürünler için dolgu maddesi olarak, yol kaplamasında dolgu maddesi olarak, mürekkep pigmenti olarakta kullanılmaktadır.

Pirolitik karbon siyahı, yüksek karbon konsantrasyonlu (>%80) bir malzeme olmasına rağmen kül içeriği, parçacık boyutu, emme özellikleri, yapısı ve her iki yüzey kimyası ile aktivitesi açısından çok heterojen bir malzemedir (Martı'nez, vd., 2013).

5.4. Aktif Karbon

Aktif karbon, gözeneklilik derecesi yüksek ve geniş yüzey alanı olan bir malzemedir. Aktif karbonun %90'dan fazlası karbon elementinden oluşur. Aktif karbon, sıvı ve gaz fazlı uygulamalarda çeşitli türlerin uzaklaştırılması, geri kazanılması, ayrılması ve modifikasyonu için çevresel, endüstriyel ve diğer alanlarda geniş kullanım bulan çok yönlü bir adsorbenttir. Aktif kömür olarak da adlandırılan aktifleştirilmiş karbon, daha etkin ve gelişmiş bir kömür türüdür ve kullanım tarih öncesi çağlara dayanır.

Aktif karbon üretiminde kullanılan temel hammaddeler bazen yüksek sentetik polimerler, kömür (antrasit veya kahverengi kömür), turba, linyit, odun, fındık

kabukları, petrol koku, hindistan cevizi kabuğu gibi hammaddelerdir. Dünya çapında aktif karbon yıllık üretiminin yaklaşık 100.000 ton olduğu tahmin edilir. Günümüzde, atıkların aktifleştirilmiş karbon üretiminde hammadde olarak kullanılması için büyük çaba sarf edilir.

Aktif karbon üretimi temelde iki farklı aşamayı içerir: karbonizasyon ve aktivasyon. Başlangıçtaki organik açıdan zengin hammaddenin türüne, karbonizasyona ve aktive etme koşullarına bağlı olarak, nihai ürünün özellikleri değişir. Karbonizasyon sonrası elde edilen kömür, gözenek yapısı tam olarak telaffuz edilmediğinden yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip değildir. Bu nedenle, çoğu uygulama için bu gözenek yapısı, aktivasyon olarak adlandırılan bir oksidatif yöntem ile daha da geliştirilir. Bu uygulama fikri, karbonlu malzemenin oksidasyonu ile karbon yapısının tahrip edilmesine ve büyük ölçüde mikro gözeneklerden oluşan oldukça gözenekli bir yapının geliştirilmesine yardımcı olacaktır. Kullanımların çoğunluğu ile ilgili olarak, aktif karbon üretiminde, 2 nm'den daha düşük bir genişliğe sahip gözeneklerin geliştirilmesi (mikro gözenekler) dikkate alınması gereken en önemli faktördür.

Aktif karbonların aktivasyon prosedürü, termal ve kimyasal aktivasyon olarak iki türe ayrılır. Kimyasal aktivasyon normal olarak bir toz aktif karbon (PAC) verir. Genellikle odun ve talaş, fosforik asit ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulanarak PAC elde edilir. Aynı zamanda granül aktif karbon (GAC) da kimyasal aktivasyonla üretilir.

Endüstriyel, çevresel ve diğer alanlardaki farklı gereksinimleri karşılamak için günümüzde farklı şekiller alabilen birçok aktif karbon üretilir. En iyi bilinen tipler Toz Aktif Karbon (PAC) ve Granül Aktif Karbon (GAC)'dur. GAC ve PAC'yi ayıran en temel özellik partikül boyutudur. PAC parçacıkları tipik olarak 100 µm'den daha küçük parçacık boyutuna sahiptir ve genellikle 15-25 µm aralığındadır. GAC parçacıkları 1-5 mm aralığında bir ortalama parçacık boyutuna sahiptir.

Aktif karbon, farklı boyut ve şekillerden oluşan gözeneklerden meydana gelir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (IUPAC) tanımına göre, mikro gözenekler 2 nm'den daha düşük bir genişliğe sahip gözeneklerdir, meso gözenekler 2

ila 50 nm arasında bir genişliğe sahip olarak tanımlanır ve makro gözenekler, daha geniş bir genişliğe sahip gözeneklerdir 50 nm'den daha azdır.

Aktif karbon üretimi sırasında, ilk makro gözenekler, hammaddenin dış yüzey alanındaki kenar gruplarının oksidasyonu ile oluşturulur. Daha sonra makropore yapısının duvarlarında esas olarak ikincil kanal olan mezo gözenekleri oluşur. Son olarak, mikro gözenekler, hammadde yapısı içindeki düzlemsel bölgelerin korozyonu ile oluşur. Hammadde ve karbonizasyon/aktivasyon koşullarına bağlı olarak, aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri geniş bir aralıkta değişir.

Hava ve gaz arıtımında kullanılan aktifleştirilmiş karbonların genel olarak 800-10000 m²/g arasında bir yüzey alanı vardır, oysa suyun arıtılmasında kullanılanlar genellikle 500-1500 m²/g yüzey alanına sahiptir (Çeçen, 2014).

5.5. Grafit

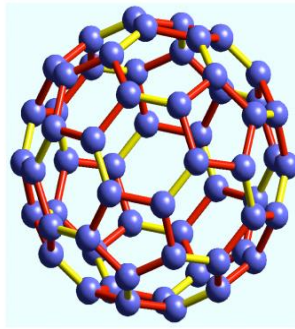
Grafit, hem metal hem de metal olmayan özelliklere sahip olduğundan dolayı benzersizdir. Esneyebilir, ancak elastik değildir. Yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Yüksek derecede refrakterdir ve kimyasal olarak inerttir. Ayrıca grafitin kullanıldığı alana göre grafitleşmiş karbon içeriği değişir. Grafitin en çok kullanıldığı alanlar; makine parçası yağlayıcısı (en az %95 grafitleşmiş karbon), döküm sanayi (%40-60 grafitleşmiş karbon), kurşun kalem ucu üretimi (%96 grafitleşmiş karbon), motor ve jeneratör fırçaları ile kuru pil sanayidir (en az %85 grafitleşmiş karbon).

Grafit, nükleer uygulamalarda özellikle yararlı bir malzeme haline getiren, X-ışınlarının ve nötronların düşük adsorpsiyonuna sahiptir. Karbon atomları düzlemsel yoğunlaştırılmış bir halka sisteminde altıgen olarak düzenlenmiştir. Tabakalar birbirine paralel olarak istiflenir. Yüzüklerdeki atomlar kovalent bağlanır, oysa katmanlar van der Waals kuvvetleri ile gevşek biçimde birleştirilir. Grafitteki yüksek anizotropi derecesi, farklı kristalografik yönlerde etki eden iki bağlanma tipinden kaynaklıdır. Grafitin doğal ve sentetik olarak iki ana kategorisi vardır. Doğal Grafit, grafit karbondan oluşan bir mineraldir. Kristallik bakımından oldukça değişkenlik gösterir. Çoğu ticari (doğal) grafit madendir ve genellikle diğer mineralleri de içerir. Doğal grafit, üç tip malzemeye ayrılmıştır; Amorf, Flake, Yüksek Kristal.

Sentetik grafit, kok ve bacadan üretilebilir. Doğal grafit kadar kristal olmamasına rağmen daha yüksek saflığa sahip olma eğilimindedir. Aslında iki tür sentetik grafit vardır. Birincisi, elektrikli fırında kalsine edilmiş petrol kokundan ve kömür katranından üretilen saf karbon olan elektrografittir. İkinci tip sentetik grafit, kalsine edilmiş petrol hattının 2800 °C'ye ısıtılmasıyla üretilir. Bütün sentetik grafit, daha düşük bir yoğunluk, daha yüksek gözeneklilik ve daha yüksek elektrik direnci eğilimi gösterir. Artan porozite, refrakter uygulamalar için uygun olmamasını sağlar. Sentetik grafit, esas olarak grafitizasyon, grafitik olmayan karbonun ısı işlemleri veya hidrokarbonlardan 2100 K üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal buhar birikimi ile elde edilen grafitik karbondan oluşur (Azo Materials, 2002).

5.6. Fuller

1985 yılından bu yana daha çok ve daha az sayıda karbon atomu bulunan fullerenler keşfedildi, onlar 18 atomdan yüzlerce atoma kadar değişen yapılara sahiptir. Bunların arasında 60 karbon atomu içeren Buckyball en popüleridir. Diğer büyük fullerenlerin fiyatları hızla artarken, C₆₀ en ucuz ve en kolay üretilenidir. C₆₀ Buckyball yapısı, 12 pentagonal ve 20 altıgen halkanın birleşimidir ve 60 karbonlu 60 köşeli sfero şekli oluşturur. İki beşgen halkanın birbirine bitişik olmadığı pentagonal halkaların bir ikosahedron köşelerinde nasıl oturduğunu ortaya koyan molekülün yapısı Şekil 5.2'de görülür.



Şekil 5.2 C₆₀ molekül yapısı (Ulloa, 2013).

Fullerenlerin uygulamaları, güneş hücreleri, hidrojen gazı depolama, metallerin güçlendirilmesi/sertleştirilmesi, optik uygulamaları, sensörler, moleküler dalgalar ve tıbbi uygulamalardır (Ulloa, 2013).

6. AKTİVASYON VE KARBONİZASYON

6.1 Aktivasyon

Aktivasyon prosesi, mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesine neden olan genişletilmiş ve aşırı yüksek yüzey alanlı bir ürün oluşturur. Aktivasyon metodu, termal ve kimyasal aktivasyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel veya gaz halindeki aktivasyon olarak da gösterilen termal aktivasyon, fosil yakıt kaynakları olarak adlandırılan linyit, düşük sıcaklık koku, sert kömür ve antrasit gibi önceden karbonlaştırılmış hammaddeler ile gerçekleştirilir.

Kimyasal aktivasyonda genellikle hammadde ilk önce iyice kurutulur ve oksitleyici kimyasallar emdirilir. Önceden KOH, NaOH, CaCl₂ kullanılmış olsa da günümüzde kullanılan tipik kimyasallar fosforik asit ve çinko klorürdür. Emdirme işleminden sonra, malzemenin bozunmasını sağlamak için yaklaşık 400-800 °C'lik sıcaklıklara ısıtılır. Aktive edici maddenin türüne bağlı olarak, aktivasyon sıcaklığı değişebilir. Son olarak, elde edilen çarın tekrar tekrar yıkanmasıyla aktifleştirilmiş karbon elde edilir. Termal aktivasyonunun aksine, kimyasal aktivasyonda karbonizasyon ve aktivasyon aynı anda ilerlemektedir. Fiziksel aktivasyona kıyasla kimyasal aktivasyonun avantajları, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa aktivasyon sürelerinde gerçekleştirilen işlemdir (Çeçen, 2014).

Literatürde atık lastiğin piroliz metoduyla tekrar geri kazanılmasına yönelik pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda elde edilen çarın porozitesini arttırmak, çarda bulunan külü oluşturan inorganik bileşikler ve kükürdü gidermek için kimyasal aktivasyon uygulanmıştır. Külü gidermek için 1M HCl (Mu., vd., 2004; Hofman ve Pietrzak, 2011; Gupta, vd., 2014), istenmeyen organik bileşikleri gidermek amacıyla KOH (Gupta, vd., 2014) ve makro - mezo gözenekli malzeme elde etmek amacıyla H₂SO₄, HNO₃ (daha büyük gözenekli malzeme) ve H₂SO₄/HNO₃ asit karışımları kullanılmıştır (Manchon-Vizuet, vd., 2004).

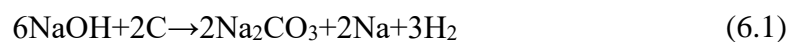
Literatürde piroliz metoduyla geri kazanılan çara uygulanan kimyasal aktivasyon ile kömüre uygulanan demineralizasyon/desülfürizasyon yöntemleri benzerlik göstermektedir. Lastiğin polimerik aromatik yapısı kömüre benzemektedir. Bu nedenle, kömürün ekstraksiyon ile fraksiyonlarına ayrılması sırasında uygulanan prosesler atık lastikler için de kullanılabilir (Acar Bozkurt, 2011). Demineralizasyon

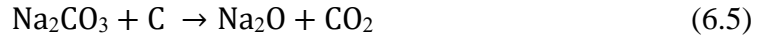
işlemlerinde hem kül hem de inorganik kükürt bileşenleri uzaklaştırılabilir. Demineralizasyon/desülfürizasyon sulu bazik çözeltilerle (Na_2CO_3 veya NaOH , KOH) kullanılarak yapılabilir (Hüyükpınar, 2010). Bazik ortam, tanecikler ve karbonlu malzemede bulunan mikro gözenekler içerisine nüfuz ederek, karbonlu malzemenin hem inorganik hemde organik yapısı ile çeşitli etkileşimlerde bulunur (Demir, 2011). Dahası yalnızca alkali veya asit kullanılmasının yerine alkali ve asidin ardı ardına kullanılmasıyla (baz + asit ve asit + asit gibi ikili kombine) mineral madde ve kükürt miktarında önemli derecede azalmalar gözlenmektedir (Mukherjee ve Borthakur, 2001; Demir, 2011).

HCl diğer kimyasallara göre daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğu için taneciklerin üzerindeki gözeneklere daha kolay nüfuz edebildiğinden dolayı sülfat kükürdünün tamamı veya tamamına yakınının, mineral maddelerin de önemli bir kısmını uzaklaştırır (Demir, 2011).

Nitrik asit, hidrojen peroksit gibi önemli oksitleyici kimyasallardan biri olduğu için karbonlu malzeme bünyesinden kükürt uzaklaştırmada oldukça etkilidir. Ancak %30 HCl ve % 30 HNO_3 karıştırılarak beraber kullanılması durumunda sadece HCl veya sadece HNO_3 kullanılarak yapılan çalışmalardan daha etkili olduğu görülmüştür. Karbonlu malzemede bulunan Ca^{+2} , Mg^{+2} , alkali metalleri, karbonatlar, sülfatlar, silikatlar gibi mineral maddelerin uzaklaştırılmasında diğer etkili bir kimyasal madde Hidroflorik asit (HF)'dir (Demir, 2011).

Ayrıca aktif karbon üretiminin esas maliyetini, aktive edici madde oluşturur. Birim ağırlığa göre en yüksek spesifik yüzey alanı karbon materyali üreten aktive edici madde en ekonomik olanıdır. NaOH ile aktivasyon daha az pahalıdır ve çevre açısından zararsızdır (Viswanathan, vd., 2009). NaOH için aktivasyon mekanizmaları karbon maddesinin hidroksitlerle reaksiyonunu içerir. Çar ağından karbon moleküllerinin tükenmesi gözeneklerin gelişmesine neden olur. Aktivasyon mekanizmaları genelde karmaşıktır. Reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki gibi önerilmiştir (Yahya, vd., 2016);





Aktivasyon prosesinden sonra aktive edilen çar, damıtılmış su ile iyice yıkanmasına rağmen, Na^+ iyonları karbon yüzeyine bağlı kalır. Bundan dolayı NaCl sulu çözeltisi kullanılır (Viswanathan, vd., 2009).

6.2. Karbonizasyon

Karbonizasyonun ana ürünü “çar” olarak adlandırılan karbon içeriği yüksek katıdır. Karbonizasyon, 1000 °C'nin altındaki sıcaklıklarda, genellikle 400-600 °C'lik sıcaklık aralığında oksijensiz ortamda, kömür veya odun gibi heterojen bir ön madde malzemesinin ısı işlemleri veya pirolitik ayrışması olarak tanımlanır. Karbonizasyon sürecinde karbonize edilen ürünün yapısında bulunan suyun ayrılmasının yanı sıra gaz ürün oluşumunda söz konusudur. Bu gaz ürünler sıcaklık etkisi, hızlı ısıtma oranı ve kütle transferi ile karbonize edilen ürün yüzeyinden uzaklaştırılması sırasında gözeneklerin (por) oluşmasına sebep olur. Ayrıca 500-600 °C sıcaklık aralığında elde edilen katı ürünlerde alifatik yapılar, aromatik yapılardan daha azdır (Gül, 2014).

Karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin miktarı, karbonize edilen ürünün bileşimine ve karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişir. Ayrıca karbonize edilen katı ürünün uçucu madde yüzdesi arttıkça karbonizasyon işlemi sonunda elde edilen katı miktarı azalmakta ve buna karşılık sıvı ve gaz miktarları artmaktadır.

Karbonizasyon döner fırınlar, çoklu ocaklı fırınlar ve daha az oranda akışkan yataklı fırınlar gibi fırınlarda yapılır (Çeçen, 2014).

Karbonizasyon katı ürünü demir-çelik endüstrisinde yakıt olarak, metalürjik amaçlarla ve çeşitli kimya endüstrilerinde kullanılır. Kullanıldığı alanlara göre döküm yoğunluğu, kül içeriği, kükürt içeriği, uçucu madde içeriği, porozite, yüzey alanı, ısıl değer, sertlik ve öğütülebilirlik parametreleri önemli özelliklerdir.



7. LİTERATÜR ÖZETİ

Atık lastiklerin kimyasal yöntemlerle geri kazanımı, 1881’de N. Chapman Mitchell’in “Asitli Kazanda Isıtma Yöntemi” ni geliştirmesi ile başlamıştır. Chapman kullandığı bu yöntemde öğütülmüş atıkları, derişik H₂SO₄ veya muriatik asit içinde saatlerce kaynatarak içerdiği tekstil bileşenleri gibi safsızlıkları çözeltiliye aldıktan sonra öğütülmüş atık lastikleri yıkayıp yüksek basınçlı buhar ile ısıtarak devulkanize etmeye çalışmıştır. Ancak elde edilen ürünün yaşlanma özelliklerinin çok kötü olması çözücü etkisi ile serbest hale geçen kükürdün tamamen uzaklaştırılamaması nedeni ile yeniden vulkanizasyon ürünü olarak kullanılamamıştır. Bu yöntemin eksikliklerinin giderilmesi amacıyla 1899 yılında Arthur H. Marks tarafından “Alkali ile Isıtma Yöntemi” geliştirilmiştir. Bu yöntemde atık lastik yüksek basınç altında 20 saat kadar seyreltik kostik soda içinde ısıtılmıştır. Bu çalışmayla tek adımda safsızlıkların giderilmesi serbest kükürt oluşumunun engellenmesi ve devulkanizasyon sağlanmıştır. Asitle ısıtma yöntemi ve alkali ile ısıtma yönteminde ısıtıcı reaktör olarak tek ceketli ve yatay otoklavlar kullanılmıştır. Reaktör basıncı (1,7 – 6,9 MPa) kızgın buhar kullanılarak sağlanmıştır. Bu yöntemlerde yüksek enerji tüketilmesi, ürünün yıkanması aşamasında yüksek miktarda su kullanılması ve elde edilen ürünün vulkanizasyon prosesinde yeniden kullanıma uygun özellikte olmaması sebebiyle bu yöntemlerden vazgeçildiği belirtilmiştir (Schaefer, vd., 1959; Karaağaç, 2003).

Araştırmacılar Nitril Bütadien Rubber (NBR) vulkanizatlarının ağ karakterizasyonunda Tiol-amin kimyasal probunu kullanarak bir çalışma yapmıştır. Çalışmada önce, 23 °C’de 72 saat reaksiyon süresinde azot gazı altında piperidin içerisinde 1M hexan-1-tiol ile disülfid ve polidisülfid çapraz bağlarının kırıldığı belirlenmiştir. Daha sonra 2 saat reaksiyon süresinde toluen içerisinde 0,4 M piperidin ve 0,4 M hexan-1-tiol ile polisülfid çapraz bağlarının bu yöntemle de kırıldığı belirtilmiştir. Sonuç olarak çapraz bağ kırılması ile NBR ağlarının önemli miktarı serbest kaldığı rapor edilmiştir (Kiroski, vd., 1997).

Moore ve Trego, yukarıda bahsedilen çalışmaya benzer bir çalışma yapmıştır. Yaptıkları çalışmada etilen-propilen kauçuğunun vulkanizat ağlarının kırılması için sodyum di-n-bütül fosfitin benzen solüsyonu içerisinde azot gazı altında 25 °C’de 24 saat reaktanlar ile ısıtılmıştır. Sonuç olarak etilen-propilen kauçuğunun kürlenmiş

vulkanizatların çapraz bağı, trifenilfosfin ve sodyum di-n-bütül fosfit kimyasalı varlığında belirlenmiştir (Moore ve Trego, 1964).

Myers vd. yaptıkları buluşlarında vulkanize edilmiş kauçuğun kükürt giderme yoluyla devulkanize edilebileceğini açıklamışlardır. Bu metodda, çözücü olarak toluen ve 30 mesh boyutunda kauçuk kırıntısı karıştırılmış ve bu karışıma daha sonra NaOH eklenmiştir. Daha sonra bu karışımın devulkanizasyonu $H_2(g)$ ortamında, 1380 kPa - 2930 kPa basınç aralığında ve 125 °C-300 °C değişen sıcaklıkta, 1800 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir (Myers, vd., 1997).

MacFarlane vd. yükseltilmiş sıcaklık, reaktif hidrojen kaynağı, kauçuğu şişirme solventi kullanarak vulkanize edilmiş kauçuğun hydro devulkanizasyonu için bir devulkanizasyon prosesi tanımlamışlardır. Bu prosesin üç basamaktan oluştuğu belirtilmiştir. İlk basamakta başlatıcı katalizör ile şişirici solvent karıştırılmış ve daha sonra bu karışım ile vulkanize edilmiş kauçuk karıştırılmıştır. Prosesin uygulanmasında kontrollü, oksijensiz ortamda ve azalan basınç altında kesikli yada sürekli akış reaktörü kullanılmıştır. İkinci ve üçüncü basamakta ise sırasıyla 50-450 °C sıcaklık ve 50-250 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Son iki basamağın reaksiyon süresi 90-180 dakika olduğu belirtilmiştir. Başlatıcı katalizör, bir geçiş metalinin organometalik bileşiğidir ve çalışmada molibden etil hexanoat kullanılmıştır. Şişirici solvent olarak ise n-heptan, p-xylene, decalin ve toluen kullanılmıştır. Sonuç olarak 250 °C sıcaklık ve 90 dakika reaksiyon süresinde ağırlıkça %98 polimerik ürün elde edilmiştir (McFarlane, vd., 2006).

Benko vd. karbondioksit ve 2-bütanol varlığında $3,4 \times 10^6$ Pa basıncından daha düşük basınç altında yaklaşık 150 °C'den 300 °C'ye değişen sıcaklıkta kauçuk kırıntılarını ısıtarak devulkanize etmişlerdir (Benko ve Falls, 2004; Benko, vd., 2006).

Thaicharoen vd. vulkanize doğal kauçuk(NV) için bir mekano-kimyasal devulkanizasyon yöntemi araştırmışlardır. Tiyosalisilik asit, referans olarak difenil disülfid ile karşılaştırılarak devulkanize edici test maddesi olarak kullanılmıştır. NV'nin devulkanizasyonu için öğütülmüş NV'nin seçilen bir devulkanize edici ajan varlığında 140 °C devulkanizasyon sıcaklığı ve 30 dakika karıştırma süresinin optimum koşul olduğu belirlenmiştir. Revulcanized kauçuk, farklı oranlarda devulkanize olmuş kauçuk (DVR) içeren orjinal doğal kauçuk (NR) kullanılarak hazırlanmıştır. DVR/NV kompozitinin çekme mukavemeti, revulkanizasyondan sonra %5-10 oranında azalmıştır,

ancak %5-15'lik bir DVR içeriğinde kopma uzaması %5-10 oranında geliştirilmiştir (Thaicharoen, vd., 2010).

Fan vd. doğal ve/veya sentetik Terpinoller ve Pinenler içeren karışımın devulkanizasyon reaktifi olarak kullanılabileceğini keşfetmişlerdir. Bu reaktifler, 2-bütanol gibi diğer reaktiflerden daha az zehirli ve nispeten daha ucuzdur. Yaklaşık 30 mm x 10 mm ve 60 mm x 20 mm ebatlarında lastik parçasının, α -Terpinol ortamında yaklaşık 70 °C'de, 1 atm basınç altında ve yaklaşık 4 saat sürede, el ile çekilerek yırtılabilir hale geldiği gözlenmiştir. Mevcut buluşta α -Terpinol yeni keşfedilen devulkanizasyon reaktiflerinden biridir. Parçalar, bundan sonra yaklaşık 2 hafta boyunca reaktif α -Terpinol içinde bırakıldıklarında macun benzeri bir kütleye dönüşmüştür. Yukarıda sözü edilen tüm gözlemler ve sonuçlar, geri kazanılan kullanılmış lastik parçalarının (açıkça kükürtle sertleştirilen veya vulkanize edilen) esas itibarı ile tamamen vulkanize edildiğini göstermiştir (Fan ve Shafie, 2010, 2013, 2014, 2015).

Dubkov vd. 180-230 °C'de 6-12 saat reaksiyon süresinde 2-5 MPa değişen basınçta CHCl_3 – aseton karışımı ve lastik kauçuğu kırıntıları içeren azot oksitli reaktörde çalışmışlardır. Sonuç olarak vulkanizat yıkımının derecesi, C=C bağlarının dönüşümü ile artmıştır (Dubkov, vd., 2012).

Pilard vd. periyodik asid (kimyasal bozundurma ajanı) varlığında, atmosfer basıncı ortamında 24 saatten 48 saate değişen reaksiyon süresinde ve 17 °C'den 35 °C'ye değişen reaksiyon sıcaklığında atık lastiğin kimyasal bozundurmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda periyodik asit ile oksidatif kırılma uygulayarak karbonil telefilik oligomerler elde etmişlerdir (Pilard, vd., 2012).

Mangili vd. difenil disülfid(DD) devulkanizasyon ajanı varlığında süperkritik CO_2 kullanarak 180 °C sıcaklık, 15 MPa basınç, 180 dakika işlem süresi ve DD/kauçuk = 1/10 oranında kamyon lastiğini devulkanize etmişlerdir. Uygulama boyunca çapraz bağ ayrılması oluşmuş ve esas olarak DD kimyasalı ana zincirden daha fazla çapraz bağ ile reaksiyona girdiği fikrini desteklemişlerdir (Mangili, vd., 2014).

Liu vd. süperkritik karbon dioksit kullanılarak atık lastik kauçuğunun devulkanizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Devulkanizasyon deneyleri 200 °C reaksiyon sıcaklığı, 18 MPa reaksiyon basıncı, 2 saat reaksiyon süresi ve 12 g/L süperkritik karbon dioksit ortamında yapılmıştır (Liu, vd., 2015).

Fisher buluşunda, hurda lastik kauçuğu gibi bir termoset çapraz bağlı elastomer malzemesini, bir tiol terminüsüne biyolojik-organik katalizörü varlığında mekanik bir karıştırma işleml etkişile devulkanize etmiştir. Bir yüksek kesme mikserinde 25 – 80 °C değişen sıcaklık aralığında %0,5 den 2 ye değişen katalizör ortamında çalışma gerçekleştirilmiştir (Fisher, 2017).

Wang vd. 2017 yılında asfalt içersinde kauçuk kırpıntılarının kimyasal bozunması hakkında yapılan çalışmaları derlemişlerdir. Asfaltta lastik kauçuğu kırpıntılarının kimyasal bozunması, işleme parametrelerinden (sıcaklık, zaman ve kesme) ve malzeme özelliklerinden (asfaltta lastik kırpıntısının türü, boyutu ve konsantrasyonu) etkileri tartışılmıştır. Asfaltın bileşiminin kimyasal bozunmayı etkileyen bir parametre olduğu bildirilmiştir. (Wang, vd., 2017).

Li vd. asfalt modifikasyonunda kauçuk kırpıntılarının fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Şişme ve bozunma davranışı açısından optimum koşulların; %20 kauçuk kırpıntısı dozu, <195 °C sıcaklık ve <1,5 saat reaksiyon süresinde gerçekleştiği belirtilmiştir (Li, vd., 2017).

8. MATERYAL VE METODLAR

8.1. Materyal

8.1.2. Atık lastik ve karbonlu malzemeler

Deneyleerde kullanılan atık lastik (AL) numuneleri, Denizli'de faaliyet gösteren lastik kaplama tesisinden temin edilmiştir ve numuneler maksimum 4,0 mm çapta ve 1,02 cm boyunda oldukları belirlenmiştir. Karbonlu malzeme numunesi olarak kullanılan karbon siyahı Bilecik'te faaliyet gösteren lastik üretim tesisi, aktif karbon Carlo Erba Reagents, grafit SKC Karbon A.Ş. ve petrokok ise Shanghai Yuai Metalürji Malzemeleri firmasından temin edilmiştir.

8.1.3. Kullanılan kimyasal malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler; H₂SO₄ (Tekkim, %96 saflıkta), NaOH (Tekkim, katı), CH₃OH (Tekkim, %99 saflıkta), HCl (Merck, %37 saflıkta), NaCl (Tekkim, katı), HNO₃ (Merck, %65 saflıkta), KOH (Merck, katı), HF (Merck, %38 saflıkta), distile su.

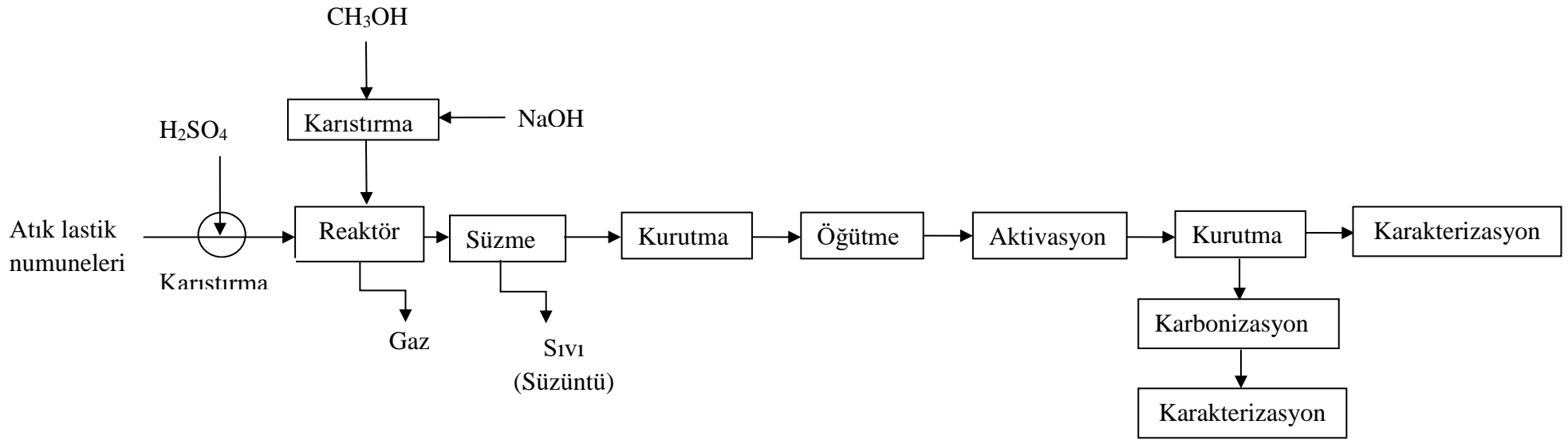
8.1.4. Kullanılan alet ve düzenekler

Kimyasal bozundurma deneylerinde 100 DN flanş ölçüsüne sahip 1000 ml'lik cam reaktör, tüm tartımlar için 0,001 g hassasiyette AND marka hassas terazi, ısı işlemler için MEMMERT marka etüv, çözeltilerin hazırlanması çalışmalarda devri ayarlanabilir STUART marka US152 model ve 2000 rpm karıştırma devrine sahip manyetik karıştırıcı, tüm kurutma işlemleri ve nem tayini çalışmalarda 300 °C sıcaklığa çıkabilen MEMMERT marka etüv, kül ve uçucu madde tayini çalışmalarda 1200 °C sıcaklığa çıkabilen THERMOLYNE marka 48000 model kül fırını, pH ölçümleri için HANNA marka HI 991001Model, distile su üretimi için Puris Expe-RO Serisi distile su sistemi kullanılmıştır. Kimyasal bozundurulmuş ve kurutulmuş katı numuneler, Premier marka PRG-259 model öğütücü ile öğütülmüştür. Kimyasal bozunma reaksiyonları tamamlandıktan sonra sıvı faz ve jel faz buhner hunisi ve 77 mikron gözenek çapına sahip ipek filtre bezi kullanılarak filtre edilmiştir. Aktivasyon çalışmalarda gerçekleştirilen süzme işlemlerinde buhner hunisi ve 20 mikron gözenek çapına sahip kaba filtre kağıdı kullanılmıştır.

8.2. Metod

Deneyel çalışmalar sırasıyla kimyasal bozunma, aktivasyon, karbonizasyon ve karakterizasyon çalışmalarından oluşmaktadır. Şekil 8.1’de deneyel akış diyagramı verilmiştir.





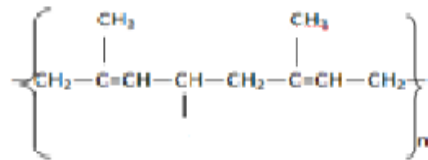
Şekil 8.1 Deneysel akış diyagramı.

8.2.1. Kimyasal bozunma metodu

Kimyasal bozundurma çalışmalarının başlangıcında; farklı H₂SO₄/AL(g/g) oranları, farklı derişime sahip H₂SO₄ çözeltileri ve farklı sıcaklıklarda bir ön çalışma yürütülmüştür. Yapılan ön çalışmada; öncelikli olarak AL numunelerinin 140 °C sıcaklıkta ve etüv ortamında, farklı H₂SO₄/AL(g/g) oranları (30,67; 18,4; 15,34; 12,27; 7,36) ve derişik (%96, %80 ve %60'lık) H₂SO₄ çözeltileri ile muamele edilmesi sonucunda şişme ve jelleşme durumları süre kontrolü yapılarak incelenmiştir. Farklı H₂SO₄/AL(g/g) oranları ile yapılan çalışmada; oranın 12,27 olduğu deneyde, yaklaşık 20 dakika sonunda numunenin homojen bir şekilde şiştiği ve jelleştiği gözlemlenmiştir. %80 ve %60 derişime sahip H₂SO₄ çözeltilerinin kullanıldığı farklı H₂SO₄/AL(g/g) oranları ile yapılan deneylerde AL'de şişme ve jelleşme olaylarının gözlenmediği, ancak AL numunelerinin çözelti içinde iskelet oluşturduğu görülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 9.1'de verilmiştir. Daha sonra %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltilisinin kullanıldığı 12,27 H₂SO₄/AL(g/g) oranı sabit tutularak farklı ortam sıcaklıklarında (110 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 200 °C) deneysel çalışmalar yürütülerek AL numunelerinin şişme ve jelleşme durumları süre kontrolü yapılarak belirlenmiştir ve çalışmaların sonuçları Şekil 9.1'de verilmiştir.

Derişik sülfürik asit çözeltisi içerisinde gerçekleşen AL numunelerinin çapraz bağlarının şişme tepkimesi Eşitlik 8.1'de verilmiştir. AL numunesi tepkimede R – S – S_x – S – R yapısı ve yapıda kükürt bağ sayısı X:0,1,2,3,.....ile gösterilmiştir (Myers, vd., 1997).

R grubu ;

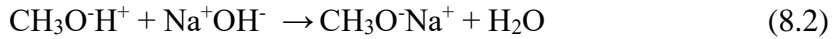


Ayrıca tüm deneysel çalışmalar boyunca elde edilen katı ürün numuneleri, ürünü tanımlamaya yönelik yapılan karakterizasyon çalışmaları tamamlanıncaya kadar saklama poşetlerinde saklanmıştır.

Ön denemelerde kullanılan yöntemin ölçeklendirilebilir olduğunun gösterilmesi amacıyla 140 °C ortam sıcaklığı, 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) çözeltisi ve %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinin kullanıldığı farklı H₂SO₄/AL (g/g) oranları (30,67; 18,4; 15,34; 12,27) kullanılarak ve elde edilen katı ürüne aktivasyon işlemi uygulanarak tekrarlanmıştır ve elde edilen deney sonuçları Çizelge 9.2’de verilmiştir. Elementel ve kısa analiz sonuçları incelendiğinde 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) oranında elde edilen katı ürün numunelerinin; sabit karbon oranının ve ısıl değer sonuçlarının en yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçlar neticesinde takip eden deneysel çalışmalarda; 140 °C ortam sıcaklığı, %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinin kullanıldığı 12,27 H₂SO₄/AL(g/g) oranı sabit tutularak devam edilmiştir.

Kimyasal bozundurma deneylerinde çözücü olarak oda koşullarında ve farklı oranlarda hazırlanan NaOH/CH₃OH (g/mL) (0,025; 0,037; 0,05; 0,057; 0,066) çözeltileri kullanılmıştır. Alkali metal katalizörü olarak sodyum hidroksit katısının metil alkol içerisinde çözünmesi sonucu Eşitlik 8.2’deki reaksiyon tepkimesi gerçekleşmektedir (Rodger ve Griffin, 1984; McFarlane, vd., 2006).

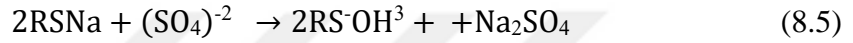
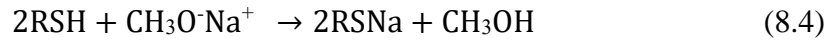
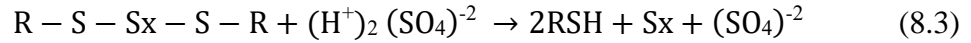


Eşitlik 8.2’de metil alkol ve sodyum hidroksit tepkimesi esnasında oluşan H₂O molekülü güçlü sulu asit veya baz ortamlarında hidroksil proton (OH₃⁺) formuna dönüşmektedir (Solomons, 1992).

140 °C ortam sıcaklığı ve 20 dk jelleşme süresi sonunda %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinde jelleşen numune, oda şartlarında farklı oranlarda NaOH/CH₃OH(g/mL) çözeltileri içerisine yavaşça eklenmiştir ve jelleşen AL numuneleri NaOH/CH₃OH (g/mL) çözeltisi içinde baloncuklar oluşturarak dağılmıştır. Baloncuk oluşumunun gözlenmediği, yani bozunmanın tamamlandığı 15 dk bekletme (bozunma) süresi sonunda sıcaklığın 80 °C’ye düştüğü karışımda jel yapı dibe çökerek sıvı faz ayrımı görülmüştür.

Bozunma reaksiyonları, Eşitlik 8.1 reaksiyonu sonucu elde edilen jel ve Eşitlik 8.2 formülasyonu sonucu hazırlanan NaOH/CH₃OH(g/mL) çözeltisinin karıştırılması ile

gerçekleşen esterleşme tepkimelerine göre Eşitlik 8.3, 8.4, 8.5’de görüldüğü gibi aynı anda veya ard arda gerçekleşmektedir. Ayrıca R-S-Sx-S-R yapısında, C-S bağının sıradan bir ester bağında bulunan C-O bağından daha zayıf olduğu ve buna bağlı olarak –SR yapısının –OR yapısından daha iyi ayrıldığı belirtilmiştir (Solomons, 1992). Buna göre aşağıda bahsedilen reaksiyonlarda vulkanize kauçuk yapısında bulunan çapraz bağlar kolayca kırılmaktadır.



Bozunma reaksiyonları tamamlandıktan sonra sıvı faz ve jel faz filtre edilerek ayrılmıştır. Tüm çalışmalarda katı faz distile su ile 2 kez yıkanmıştır. Daha sonra çeşitli kauçuk kimyasallarında bulunan düşük kaynamalı organik bileşenler ve nem gibi uçucu maddelerin 70 °C’de kaybının belirlendiği ASTM D4571-06 test metodunda (ASTM D4571-06, 2012) belirtildiği gibi katı faz yapısında bulunan uçucu maddeleri kaybetmemek için 40 °C sıcaklıkta ve 14 saat sürede kurutulmuştur. Kurutulan katı faz numuneleri öğütülmüş ve öğütme işleminden sonra farklı kimyasallar kullanılarak aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Uygulanan aktivasyon prosesi bölüm 8.2.2’de verilmiştir. Aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünler tekrar 40 °C sıcaklıkta 14 saat etüv içinde kurutulmuştur. Aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünün elementel ve kısa analiz sonuçları Çizelge 9.3’de verilmiştir. Elementel ve kısa analiz sonuçları incelendiğinde katı ürün numunelerinden, 0,05 NaOH/CH₃OH(g/mL) çözelti oranının kullanıldığı çalışma sonucunda elde edilen katı ürünün; sabit karbon oranının en yüksek olduğu belirlenmiştir.

Daha sonra deneysel çalışmalara %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinin kullanıldığı 12,27 H₂SO₄/AL(g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH(g/mL) çözelti oranları sabit tutularak farklı ortam sıcaklıklarında (110, 130, 140, 150, 200 °C) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Aktivasyonları gerçekleştirilen katı ürün numunelerinin elementel ve kısa analiz sonuçları irdelendiğinde; 140 °C bozundurma sıcaklığında elde edilen katı ürün numunesinin sabit karbon ve hidrojen miktarlarının yüksek olduğu görülmüştür

(Çizelge 9.4). 12,27 H₂SO₄/AL(g/g) oranı, 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) çözelti oranı ve 140 °C ortam sıcaklığında yapılan kimyasal bozundurma işleminde elde edilen katı ürünlere farklı kimyasal maddeler kullanılarak 12 farklı aktivasyon işlemi uygulanmıştır.

8.2.2. Aktivasyon metodu

Aktivasyon işlemleri bazik+asidik, bazik+asidik+asidik, bazik+asidik+asidik+tuz ortamlarının birlikte kullanıldığı ikili, üçlü ve dördü kombinasyonlar şeklinde gerçekleştirilmiştir. Asidik ve bazik ortamlarında yapılan aktivasyon işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirilirken tuz ortamında yapılan aktivasyon işlemleri 70 °C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bazik ortam 1M NaOH ve 1M KOH çözeltileri kullanılarak, asidik ortam farklı konsantrasyonlarda HCl, HNO₃ ve HF asitleri kullanılarak sağlanmıştır. Aktivasyon işleminde tuz olarak %20 NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Aktivasyon işlemleri 1 L'lik beherler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ögütülmüş katı ürün numuneleri bazik ortamda 1 gece, asidik ortamda 2 saat ve tuz ortamında 1 saat bekletilmiştir. Numuneler bazik, asidik ve tuz ortamında bekletilme süreleri sonunda filtre edilmiş ve iki kez distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktivasyonu tamamlanmış numuneler 40 °C'de etüv içerisinde kurutulmuştur. Çizelge 8.1'de farklı kimyasal maddeler ile gerçekleştirilen aktivasyon uygulamaları verilmiştir.

Çizelge 8.1 Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon uygulamaları.

Deney Kodu	Baz	Asit	Asit	Tuz
AK-NaClT	1M NaOH	1M HCl	-	% 20 NaCl
AK-NaCl	1M NaOH	1M HCl	-	-
AK-NaN	1M NaOH	1M HNO ₃	-	-
AK-NaF	1M NaOH	1M HF	-	-
AK-KCl	1M KOH	1M HCl	-	-
AK-NaClN	1M NaOH	1M HCl + 1M HNO ₃	-	-
AK-NaClNF	1M NaOH	1M HCl + 1M HNO ₃	1M HF	-
AK-NaFCIN	1M NaOH	1M HF	1M HCl+ 1M HNO ₃	-
AK-NaClNFT-%	1M NaOH	%30 HCl + %30 HNO ₃	%1,5 HF	% 20 NaCl
AK-NaFCINT-%	1M NaOH	%1,5 HF	%30 HCl + %30 HNO ₃	% 20 NaCl
AK-NaClNFT-M	1M NaOH	1M HCl + 1M HNO ₃	1M HF	% 20 NaCl
AK-NaFCINT-M	1M NaOH	1M HF	1M HCl + 1M HNO ₃	% 20 NaCl

8.2.3. Karbonizasyon metodu

Aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünler arasından sabit karbon miktarı yüksek olan ve katı ürün % değeri (>90) yüksek olan katı ürün numunelerine karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon çalışmaları; 4 g katı ürün numunesi, 550 °C sıcaklık, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 5mL/dk azot gazı atmosferi altında 3 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon, fiziksel aktivasyonda numunenin gözenek yapısının oluşturulduğu önemli bir yöntemdir ve aktif karbon üretim prosesinin tasarımında önemli rol oynamaktadır (Aweed, 2008; Özdemir, 2009; Takahashi, vd., 2015).

8.2.4. Atık lastik ve katı ürün numunelerin karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmalarında atık lastik ve katı ürün numunelerinin kısa ve elementel analizi (nem, kül, kükürt, sabit karbon, uçucu madde, C, H, N, O) ile ısıtma değeri ve katı ürünün minerolojik analizi (XRD), ısıtma ortamında meydana gelen değişim (DTA-TG), fonksiyonel yapısını belirlemek amacıyla FTIR, mikroyapısı ve morfolojisi (SEM-EDX), pH, yüzey alanı (BET) ve özgül ağırlığı belirlenmiştir.

8.2.4.1. Kısa analiz

Nem tayini (ASTM D3173)

Havada kuru olarak tartılmış $1\pm 0,1$ g numune sabit tartıma getirilmiş bir kroze içerisine konulmuştur ve $104-110$ °C'ye kadar ısıtılmış etüvde hava atmosferinde 1 saat bekletilmiştir. Bu ısıl işlem 30' ar dakika aralıklarla tartım sabitlenene kadar devam ettirilmiştir. Numunedeki nem oranı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem} = (A-B) \times 100 / A$$

A: Nem tayininde kullanılan numune ağırlığı (g),

B: Nemi uzaklaştırılan numune ağırlığı (g)

Kül tayini (ASTM D3174 - 12)

Havada kuru olarak tartılmış $1\pm 0,1$ g numune sabit tartıma getirilmiş olan kroze içine ince bir tabaka olacak şekilde yerleştirilmiştir. Kül fırınında 1 saat ısıtma işlemi sonunda 500 °C sıcaklığa ve 2 saat ısıtma işlemi sonunda 750 °C sıcaklığa ve 3 saat ısıtma işlemi sonunda 950 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Örnek, bu sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar bekledikten sonra, çıkarılıp bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki külün yüzde olarak miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kül} = (G_2) \times 100 / G_1$$

G_1 : alınan örneğin ağırlığı (g), G_2 : külün ağırlığı (g)

Uçucu madde tayini (ASTM D3175 - 11)

Havada kuru olarak tartılmış 1 g numune sabit tartıma getirilmiş kroze içinde, önceden ısıtılmış 950 ± 20 °C sıcaklıktaki kül fırınına konulmuştur. Numune kroze içinde 950 °C'de 7 dakika tutulmuştur. Numunedeki uçucu madde yüzdesi, aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Uçucu Madde} = \{(M_1 - M_2) \times 100 / M_1\} - \% \text{ Nem}$$

M_1 : Alınan numune ağırlığı, M_2 : Isıl işlem sonrası numune ağırlığı (g)

Sabit karbon tayini

Numunelerin kuru temelde sabit karbon içerikleri; uçucu madde, nem ve kül yüzdeleri toplamını 100'den çıkarmak suretiyle hesaplanmıştır.

Numunedeki sabit karbon yüzdesi;

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu Madde} + \% \text{ Nem})$$

8.2.4.2 Elementel analiz

Atık lastik ve katı ürünün elementel analizi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan CHNS-628 (LECO) elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazda element analizi, yüksek sıcaklıkta (1000°C – 1100°C) yakma suretiyle belirlenmektedir. C, H, N ve S analiz sırasında yanma sonucu CO₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazlarına dönüşmektedir. Cihaz, oluşan bu gazlar üzerinden numunedeki C, H, N ve S miktarlarını yüzde olarak vermektedir.

8.2.4.3. Isıl değer analizi

Atık lastik ve bazı katı ürünlerin ısıl değer analizleri, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde kullanılan kalorimetre cihazında ASTM D-5865 metoduna göre belirlenmiştir. Bazı katı ürünlerin en yüksek ısıl değerleri (HHV-MJ/kg), Beckman's formülü {HHV (MJ/kg)= 0,352C + 0,944H + 0,105 (S-O)} ile hesaplanmıştır.

8.2.4.4. Minerolojik analiz

Katı ürünün minerolojik analizi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical Empyrean model yüksek sıcaklık X-ışını difraktometresi (HT-XRD) analiz cihazı ile yapılmıştır. X-ışını difraktometresi ile malzemedeki fazlar, fazların miktarı, kristal boyutu, latis parametreleri, yapıdaki değişimler, kristal yönlenmesi ve atom pozisyonları hakkında bilgi elde edilmektedir.

8.2.4.5. Isıl ortamda meydana gelen değişim (TG-DTA)

Katı ürünün artan ortam sıcaklığına bağlı olarak malzemedemeydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Setaram Labsyvevo model simultane termal analiz cihazı ile yapılmıştır.

8.2.4.6. Fonksiyonel grupların analizi (FT-IR)

Atık lastik ve katı ürünün fonksiyonel gruplarının analizi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 model fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) ile yapılmıştır. Analizler, 4000-400 cm^{-1} dalga boyu tarama aralığında gerçekleştirilmiştir.

8.2.4.7. Mikroyapı ve morfoloji analizi (SEM-EDX)

Katı ürünün gözenek yapısı ve yüzey morfolojisinin belirlenmesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan SEM-ZEISS Supra 40VP taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

8.2.4.8. Yüzey alanı analizi

Katı ürünün yüzey alanı ve gözenek dağılımı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Micromeritics ASAP 2020 model yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu analiz cihazı ile belirlenmiştir. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin eder ve cihaz tarafından Brunauer-Emmett-Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplanmıştır.

8.2.4.9 Özgül ağırlık analizi

Katı ürünün gerçek hacim ve yoğunluğu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Micromeritics ACCUPYC II 1340 model otomatik yoğunluk ölçüm cihazı (gaz piknometresi) ile belirlenmiştir.

8.2.4.10 Yüzey pH tayini

0,1 g katı ürün 5 ml saf suya eklenmiş ve süspansiyon dengeye ulaşana kadar bir gece karıştırılmıştır. Daha sonra süspansiyonun pH'ı ölçülmüştür (Seredych, vd., 2012).

9. BULGULAR

9.1. Kimyasal Bozunma Şartlarının Belirlenmesi

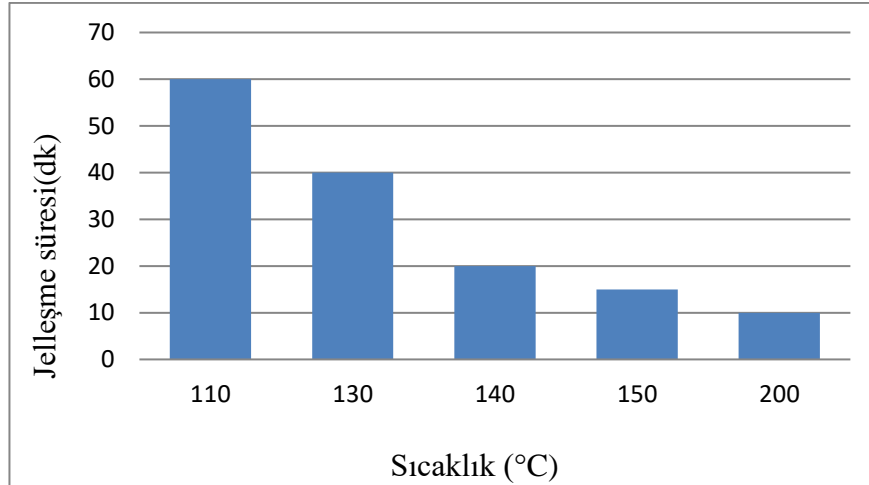
Deneysel çalışmalarda farklı derişime sahip H_2SO_4 çözeltileri, farklı H_2SO_4/AL (g/g) ve $NaOH/CH_3OH$ (g/mL) çözeltileri oranları ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalarda sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel ve kısa analiz sonuçları değerlendirilerek en uygun deneysel şartlar belirlenmiştir. Karbon kaynaklı malzemelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde elementel ve kısa analiz yöntemleri etkin olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle deneysel çalışmalarda sonucunda elde edilen bütün katı ürünlerin elementel ve kısa analizleri gerçekleştirilmiştir. Elementel ve kısa analiz sonuçları bölüm 9.1.1’de verilmiştir.

%96, %80 ve %60 derişime sahip H_2SO_4 çözeltilerinin kullanıldığı, farklı H_2SO_4/AL (g/g) oranlarında ve 140 °C ortam sıcaklığında gerçekleşen ön çalışmalarda; jelleşme olayında gözlemlenen deneysel sonuçlar Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1 Farklı derişime sahip H_2SO_4 çözeltileri içerisinde AL numunelerinin jelleşmesi (140 °C ortam sıcaklığı ve atmosfer basıncı).

H_2SO_4/AL (g/g)	Jelleşme Süresi (dk)		
	%96 H_2SO_4	%80 H_2SO_4	%60 H_2SO_4
30,67	20	—	—
18,4	20	—	—
15,34	20	—	—
12,27	20	—	—
7,36	20	—	—

%96 H_2SO_4 çözeltilerinde 12,27 H_2SO_4/AL (g/g) oranında AL numunelerinin sıcaklığa bağlı jelleşme süreleri Şekil 9.2’de verilmiştir.



Şekil 9.2 %96 H₂SO₄ çözeltisinde AL numunelerinin sıcaklığa bağlı jelleşme süreleri (12,27 H₂SO₄/AL (g/g) oranı ve atmosfer basıncı).

9.1.1. Elementel ve kısa analizler

Ön denemelerde kullanılan yöntemin ölçeklendirilebilir olduğunun gösterilmesi amacıyla 140 °C ortam sıcaklığı, 0,05 NaOH/CH₃OH(g/mL) çözeltisi ve %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinin kullanıldığı farklı H₂SO₄/AL(g/g) oranları kullanılarak ve 1M NaOH, 1M HCl, %20 NaCl kimyasal maddeleri ile aktivasyon işlemi uygulanarak tekrarlanmıştır. Elementel ve kısa analiz sonuçları incelendiğinde katı ürün numunelerinde 12,27 H₂SO₄/AL(g/g) oranında sabit karbon oranı ve ısı değeri sonuçlarının en yüksek olduğu belirlenmiştir(Çizelge 9.2).

Çizelge 9.2 Farklı H₂SO₄/AL(g/g) oranları deneysel çalışmalar için elementel ve kısa analiz sonuçları (aktivasyon:1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C'de 1 saat).

T= 140 °C, NaOH/CH ₃ OH (g/mL)= 0,05				
H ₂ SO ₄ / AL (g/g)	30,67	18,4	15,34	12,27
Katı ürün (%)	84,1	85,85	89,4	90,46
Sbt karbon(%)	33,95	37,95	42,68	45,1
Uçucu mad (%)	52,98	51,73	47,55	45,01
Kül (%)	7,73	5,54	5,38	5,6
Nem (%)	5,34	4,78	4,39	4,29
C (%)	68,1	68,41	66,89	66,18
H (%)	6,57	6,04	5,8	5,93
N (%)	0	0	0	0
O ^a (%)	21,4	20,84	23,9	23,71
S (%)	3,93	4,71	3,41	4,18
GHV ^b (Mj/kg)	28,34	28,09	26,87	31,09*

*Kalorimetre cihazında analiz edildi ^aAğırlık farkından hesaplandı ^bBeckman's formülü ile hesaplandı

Kimyasal bozundurma deneylerinde çözücü olarak farklı oranlarda hazırlanan NaOH/CH₃OH (g/mL) çözeltisi deneysel çalışmaları için elementel ve kısa analiz sonuçları Çizelge 9.3’de verilmiştir. Elementel ve kısa analiz sonuçları incelendiğinde katı ürün numunelerinden, 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) çözelti oranında sabit karbon oranının en yüksek olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 9.3 Farklı NaOH/CH₃OH (g/mL) oranları deneysel çalışmalar için elementel ve kısa analiz sonuçları (aktivasyon:1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C’de 1 saat).

T= 140 °C, H₂SO₄/AL (g/g)=12,27					
NaOH/CH₃OH (g/mL)	0,025	0,037	0,05	0,057	0,066
Katı ürün (%)	93,7	95,52	93,22	90,99	94,97
Sbt karbon(%)	38,11	42,54	45,8	44,76	42,19
Uçucu mad (%)	49,7	43,29	43,23	44,77	40,95
Kül (%)	7,92	9,24	6,1	6,19	12,18
Nem (%)	4,27	4,93	4,87	4,28	4,68
C (%)	68,39	67,75	67,21	67,9	66,69
H (%)	5,92	5,84	5,82	5,7	5,54
N (%)	0,19	0,12	0,1	0,11	0,094
O^a (%)	20,36	21,65	21,97	21,83	23,066
S (%)	5,14	4,64	4,9	4,46	4,61
GHV^b (Mj/kg)	28,06	27,57	26,88*	27,46	26,77

*Kalorimetre cihazında analiz edildi ^aAğırlık farkından hesaplandı ^bBeckman’s formülü ile hesaplandı

Kimyasal bozundurma deneylerinde farklı ortam sıcaklığında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen katı ürün numunelerinin elementel ve kısa analiz sonuçları Çizelge 9.4’de verilmiştir. Katı ürün numunelerinin elementel ve kısa analizleri sonuçları irdelendiğinde; 140 °C bozundurma sıcaklığında elde edilen katı ürün numunesinin sabit karbon ve hidrojen miktarlarının yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 9.4 Farklı ortam sıcaklığı deneysel çalışmalar için elementel ve kısa analiz sonuçları (Aktivasyon:1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C'de 1 saat).

NaOH/CH₃OH (g/mL)=0,05, H₂SO₄/AL (g/g)=12,27					
Sıcaklık (°C)	110	130	140	150	200
Jelleşme süresi (dk)	60	40	20	15	10
Katı ürün (%)	106,21	99,26	91,92	90,54	84,34
Sbt karbon(%)	42,13	45,57	46,0	44,86	41,18
Uçucu mad (%)	39,68	42,57	41,88	44,52	46,84
Kül (%)	12,91	6,77	6,91	5,88	6,53
Nem (%)	5,28	5,09	5,21	4,74	5,45
C (%)	64,52	67,64	67,71	66,54	65,94
H (%)	5,69	5,76	6,0	5,69	5,58
N (%)	0,12	0,12	0,065	0	0
O^a (%)	24,99	21,86	21,35	17,73	23,48
S (%)	4,68	4,62	4,87	4,49	5
GHV^b (Mj/kg)	25,95	27,44	27,77	29,31	26,54

^aAğırlık farkından hesaplandı

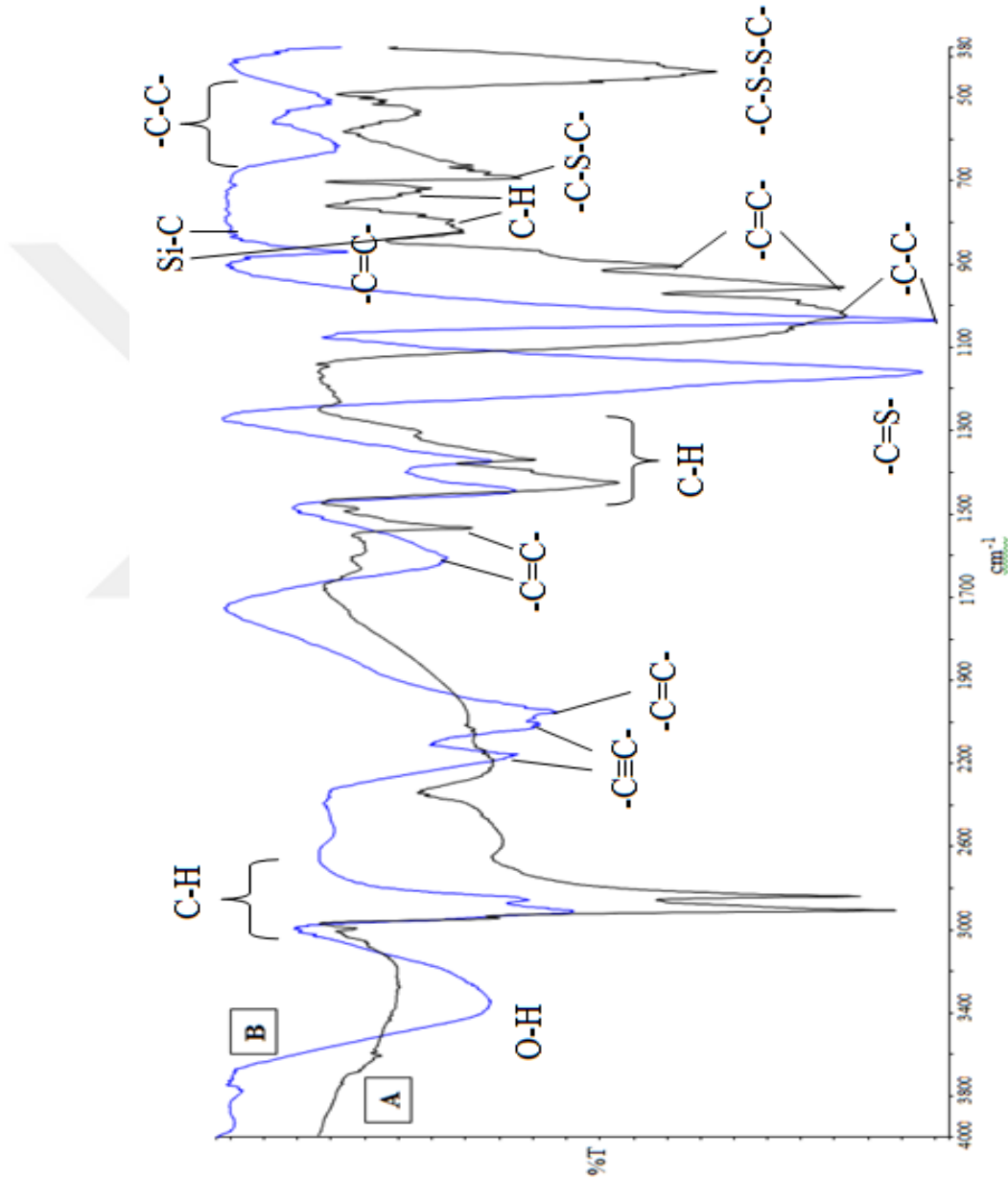
^bBeckman's formülü ile hesaplandı

Deneysel çalışmalar sonucunda; kimyasal bozundurmanın % 96 H₂SO₄ çözeltisi varlığında, atmosfer basıncı ortamında, 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) oranlarının çalışıldığı koşulların en ideal olduğu belirlenmiştir.

Atık lastik kauçuğunda vulkanizasyon işlemi sonucu oluşan C-S-C veya C-S-S-C bağlarının kırılması ve kauçuk ana zincirinde meydana gelen bozunma, FT-IR analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen katı ürünlerin gözenek yapısı ve yüzey morfolojisi SEM – EDX, yüzey alanı ve gözenek dağılımı BET, minerolojik analizi XRD, ısı ortamında meydana gelen değişim TG-DTA, hacim ve yoğunlukları gaz piknometresi ile belirlenmiştir. Kimyasal bozundurma deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen katı ürünler arasından ideal çalışma koşullarında elde edilen katı ürün numunesine FT-IR, SEM-EDX, BET, XRD, TGA, yoğunluk ve hacim analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

9.1.2. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün FT-IR analiz sonuçları

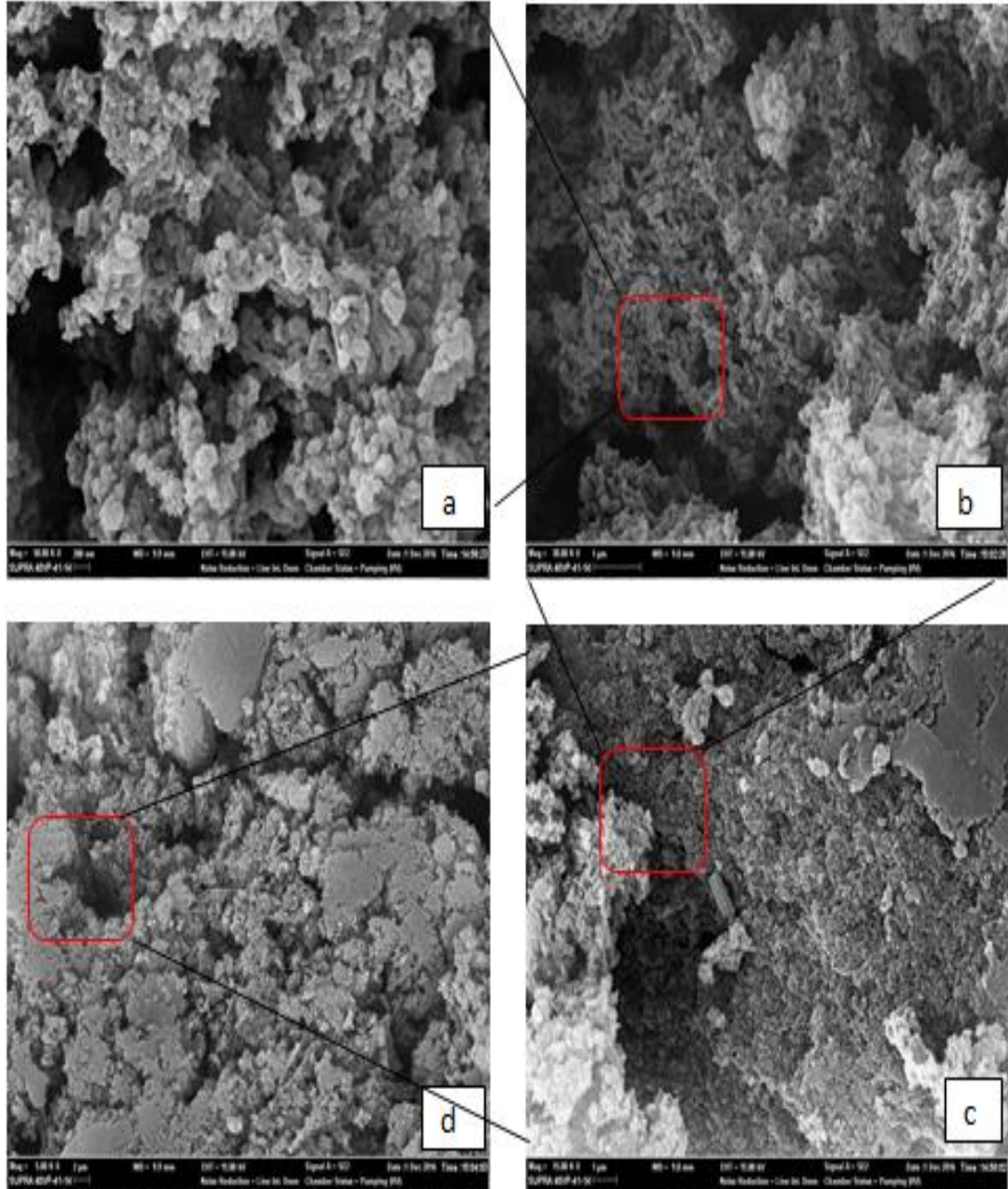
Deneyisel çalışmalar sonucunda atık lastik içerisinde vulkanizasyon işlemi sonucu oluşan C-S-C veya C-S-S-C bağlarının kırılması ve ana zincirin bozunması, kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürün ve atık lastiğin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması ile Şekil 9.3’de verilmiştir.



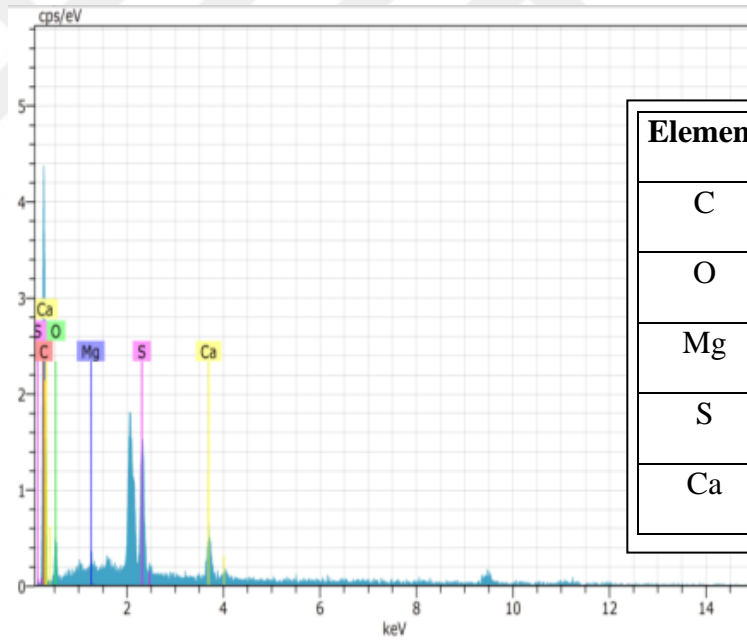
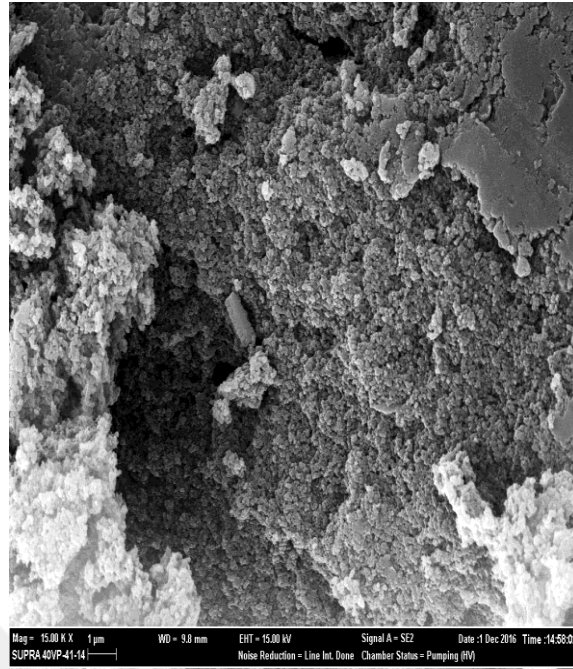
Şekil 9.3 Atık lastik ve kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumları (A: atık lastik, B: katı ürün)(Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AL}$ (g/g) ve 0,05 $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ (g/mL) oranları ve aktivasyon: 1M $\text{NaOH}+1\text{M HCl}+\%20 \text{NaCl}$. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C’de 1 saat).

9.1.3. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün SEM - EDX analiz sonuçları

Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.4'de ve EDX spektrum sonuçları Şekil 9.5'de verilmiştir.



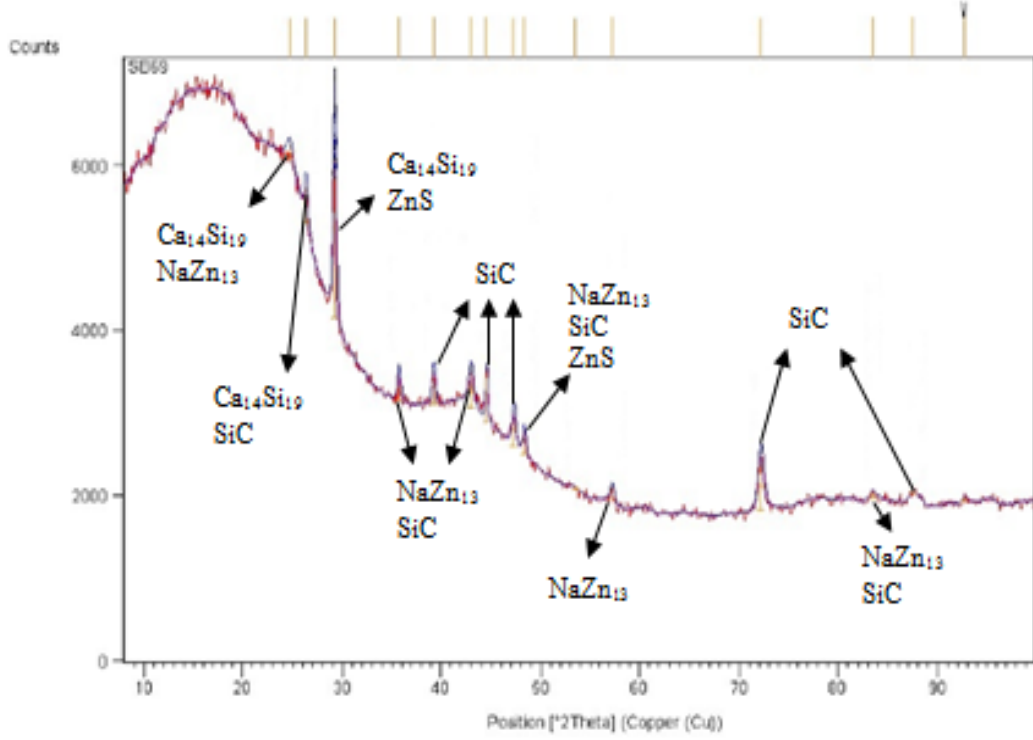
Şekil 9.4 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:30.000X, c:15.000X, d:5000X)(Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) oranları ve aktivasyon:1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C'de 1 saat).



Şekil 9.5 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün EDX spektrumları (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) oranları ve aktivasyon: 1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C’de 1 saat).

9.1.4. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün XRD analiz sonuçları

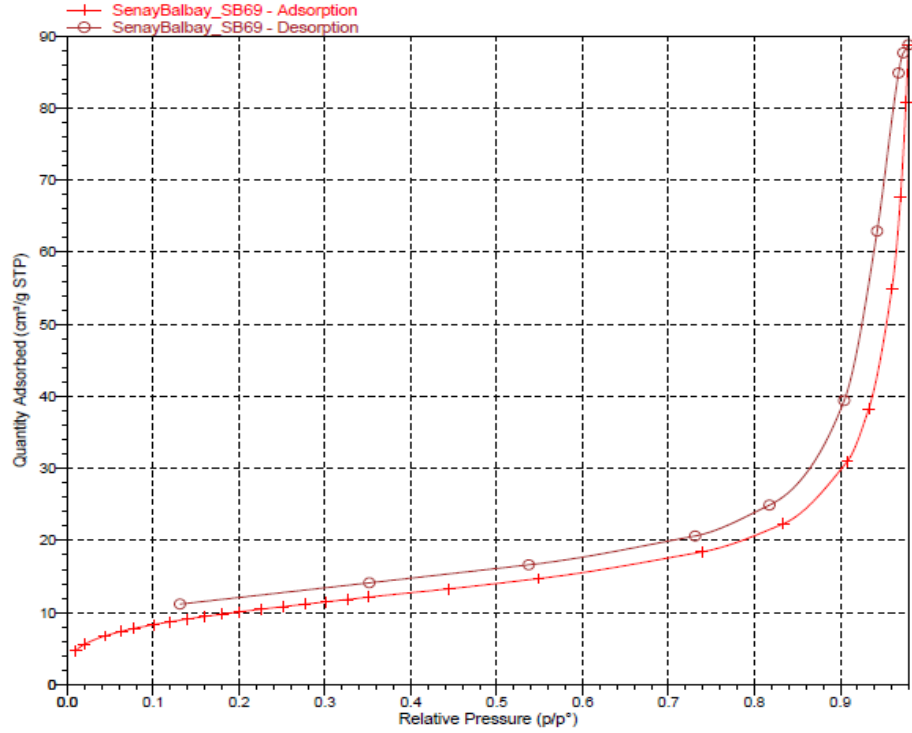
XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.6'da verilmiştir.



Şekil 9.6 Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) oranları ve aktivasyon: 1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C'de 1 saat).

9.1.5. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün yüzey alanı analiz sonuçları

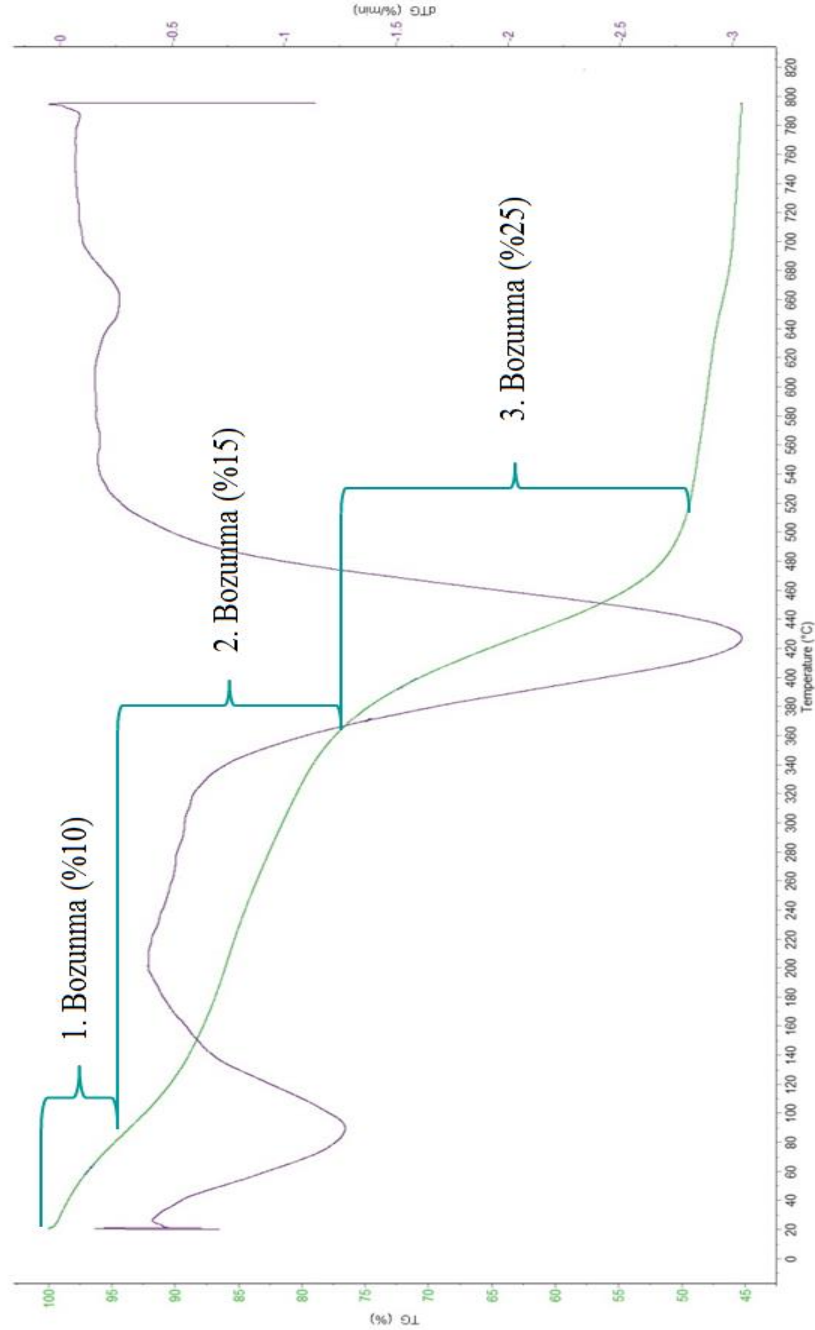
Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürüne ait BET adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 9.7’de verilmiştir.



Şekil 9.7 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) oranları ve aktivasyon:1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C’de 1 saat).

9.1.6. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün TG analiz sonuçları

Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün taramalar sonunda elde edilen TG eğrileri Şekil 9.8’de verilmiştir.



Şekil 9.8 Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) oranları ve aktivasyon:1M NaOH+1M HCl+%20 NaCl. Baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması 70°C’de 1 saat).

9.1.7. İdeal koşullarda elde edilen katı ürünün hacim ve yoğunluk

Kimyasal bozunma sonucu elde edilen katı ürünün yoğunluğu $1,36 \text{ g/cm}^3$ ve hacmi $2,35 \text{ cm}^3$ belirlenmiştir.

9.2. Farklı Kimyasal Maddeler İle Yapılan Aktivasyon Çalışmalarının Sonuçları

Bölüm 8.2.2 ve Çizelge 8.1'de verilen farklı kimyasal maddeler ile gerçekleştirilen aktivasyon uygulamaları; ideal kimyasal bozunma şartlarında elde edilen katı ürünlere uygulanmıştır.

9.2.1. Elde edilen katı ürünlerin kısa ve elementel analizleri

Çizelge 9.5'de farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon uygulamaları sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel ve kısa analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.5 Kimyasal bozundurma sonrası farklı kimyasal maddeler aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel ve kısa analiz sonuçları (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL), Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

Deney Kodu	AK-NaCIT	AK-NaCl	AK-NaN	AK-NaF	AK-KCl	AK-NaCIN	AK-NaCINF	AK-NaFCIN
Katı ürün (%)	91,92	91,92	87,6	93,99	87,77	90,1	90,01	86,3
Sbt karbon(%)	46,0	44,67	45,42	37,79	41,49	45,2	45	44,52
Uçucu mad (%)	41,88	44,41	46,56	53,64	46,71	44,78	44,12	45,88
Kül (%)	6,91	5,83	5,93	6,68	9,56	8,22	8,39	6,38
Nem (%)	5,21	5,09	2,09	1,89	2,24	1,8	2,49	3,22
C (%)	67,71	66,05	61,93	64,31	65,84	63,68	63,6	66,23
H (%)	6,0	6,7	5,27	6,17	5,33	5,98	5,68	6,39
N (%)	0,065	0	0	0	0	0	0	0
O^a (%)	21,35	23,23	26,9	23,56	21,84	23,84	24,37	20,46
S (%)	4,87	4,02	5,9	5,96	6,99	6,5	6,35	6,92
GHV^b (Mj/kg)	27,77	27,56	24,57	26,61	26,65	26,24	25,86	27,92

^aAğırlık farkından hesaplandı

^bBeckman’s formülü ile hesaplandı

Çizelge 9.5 (Devamı) Kimyasal bozundurma sonrası farklı kimyasal maddeler aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel ve kısa analiz sonuçları (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL), Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

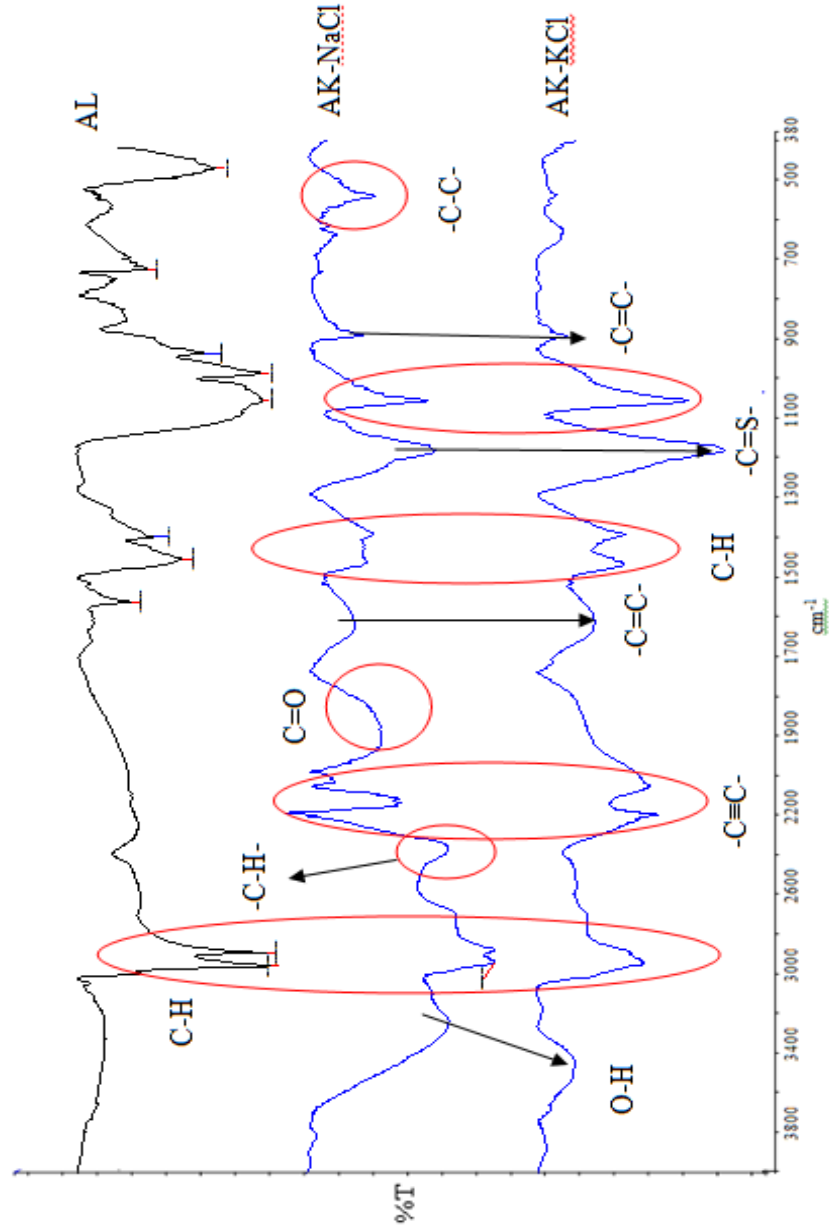
Deney Kodu	AK-NaCINFT-%	AK-NaFCINT-%	AK-NaCINFT-M	AK-NaFCINT-M
Katı ürün (%)	92,16	91,45	90,85	87,71
Sbt karbon(%)	50,34	47,65	44,59	46,35
Uçucu mad (%)	38,26	38,88	45,24	41
Kül (%)	6,83	8,51	7,99	7,38
Nem (%)	4,57	4,96	2,18	5,27
C (%)	54,2	59,66	62,21	65,57
H (%)	4,7	5,35	6,38	6,3
N (%)	0,34	0,09	0	0
O^a (%)	36,5	30,24	24,86	20,46
S (%)	4,26	4,66	6,55	7,67
GHV^b (Mj/kg)	20,13	23,36	26,00	27,68

^aAğırlık farkından hesaplandı

^bBeckman’s formülü ile hesaplandı

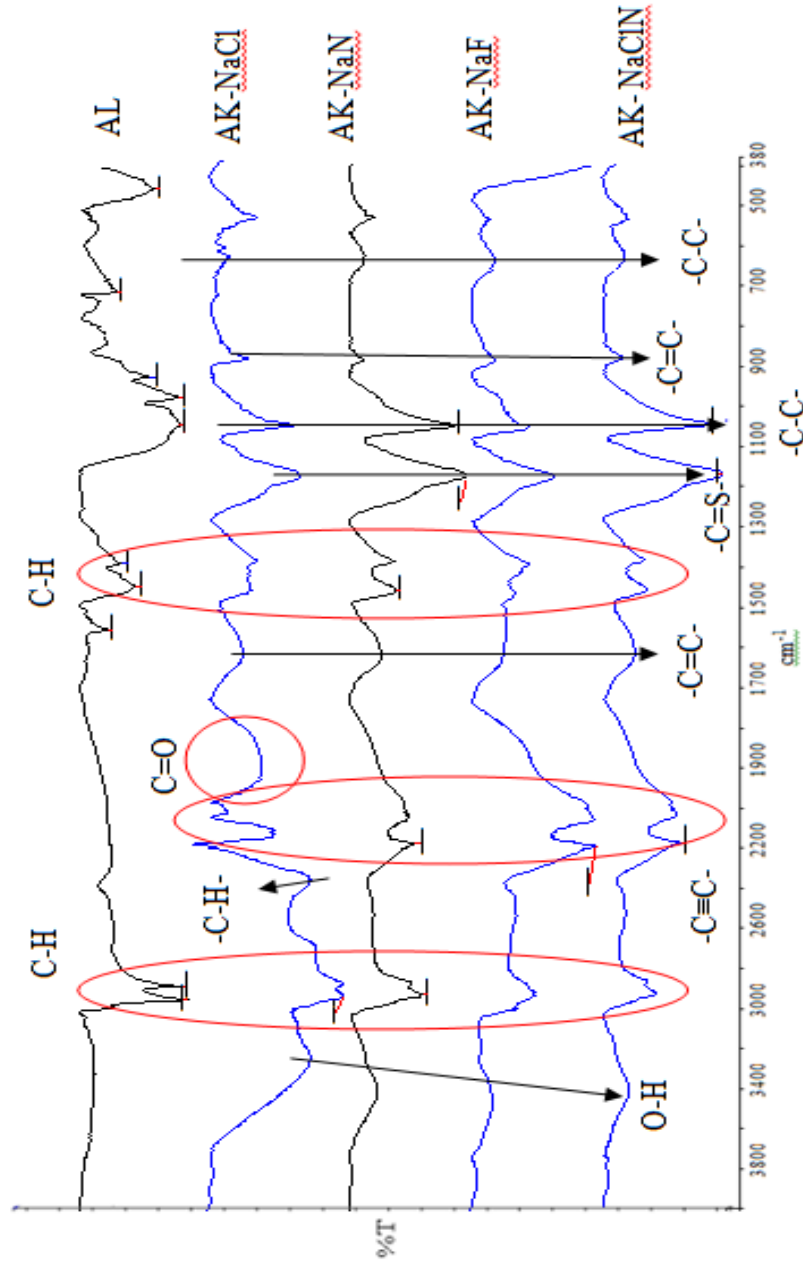
9.2.2. Elde edilen katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları

Atık lastik ve 1M NaOH ile 1M KOH kimyasal maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon uygulaması sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.9'da verilmiştir.



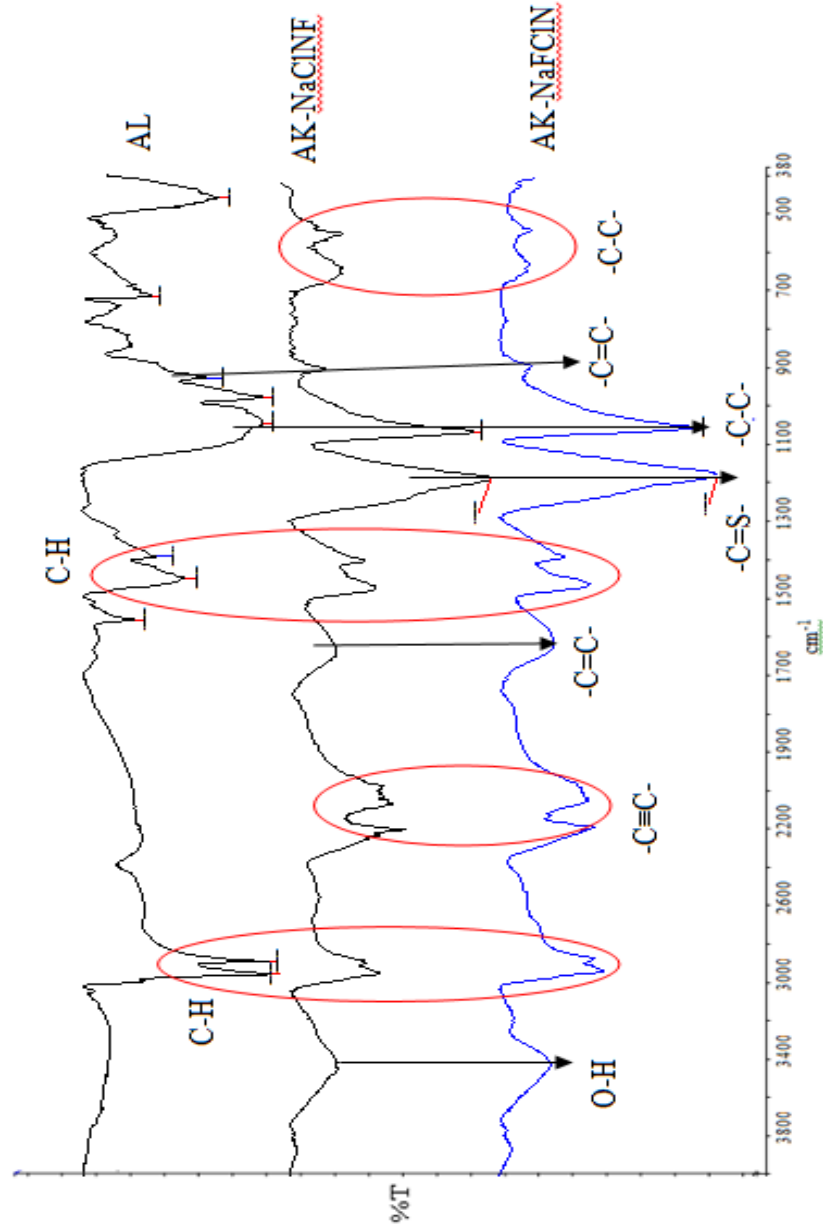
Şekil 9.9 Atık lastik ve 1M NaOH ile 1M KOH kimyasal maddeleri ile aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları (AK-NaCl: NaOH+HCl, AK-KCl: KOH+HCl) (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon: baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

Atık lastik ve 1M derişime sahip HCl, HNO₃, HF, (HCl + HNO₃ karışımı) kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.10'da verilmiştir.



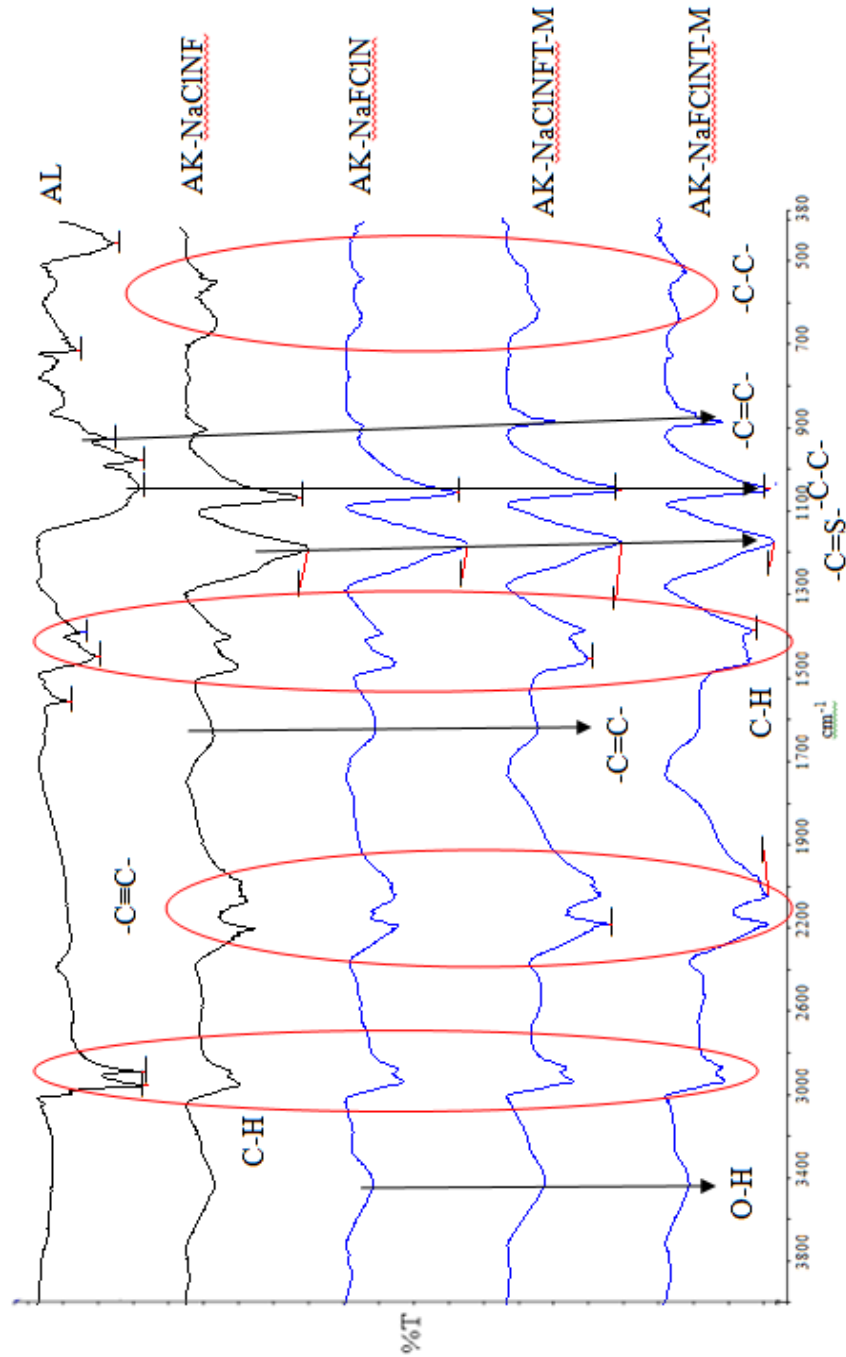
Şekil 9.10 Atık lastik ve asit kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları (AK-NaCl:NaOH+HCl, AK-NaN:NaOH+HNO₃, AK-NaF:NaOH+HF, AK-NaClN:NaOH+(HCl ve HNO₃)) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL), Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

Atık lastik ve 1M derişime sahip HF, (HCl + HNO₃ karışımı) kimyasal maddelerinin sıralaması değiştirilerek yapılan aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.11’de verilmiştir.



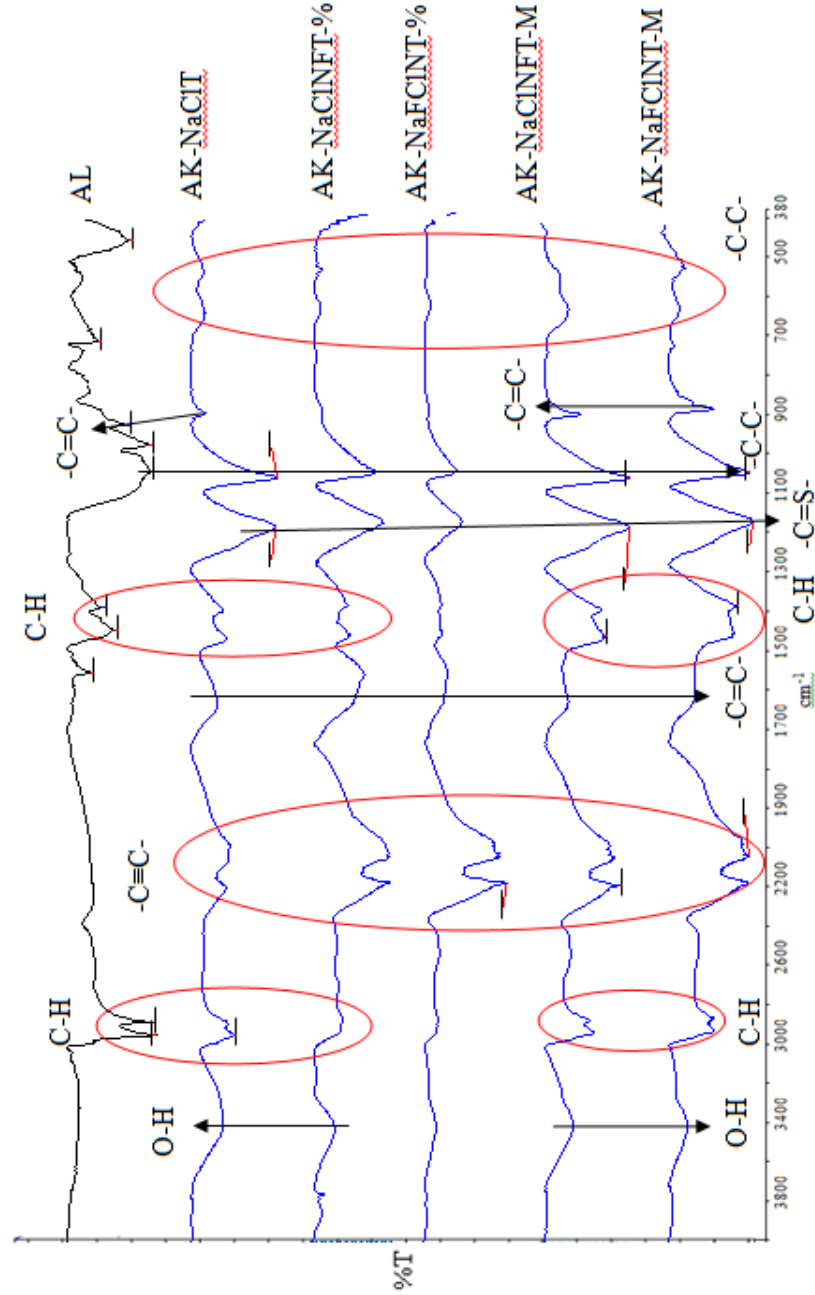
Şekil 9.11 Atık lastik ve HF ile HNO₃ kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işleminin sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları (AK-NaCINF:NaOH+(HCl ve HNO₃)+HF , AK-NaFCIN:NaOH+HF+(HCl ve HNO₃)) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

Atık lastik ve NaCl kimyasal maddesi ile aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.12’de verilmiştir.



Şekil 9.12 Atık lastik ve NaCl kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon: baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

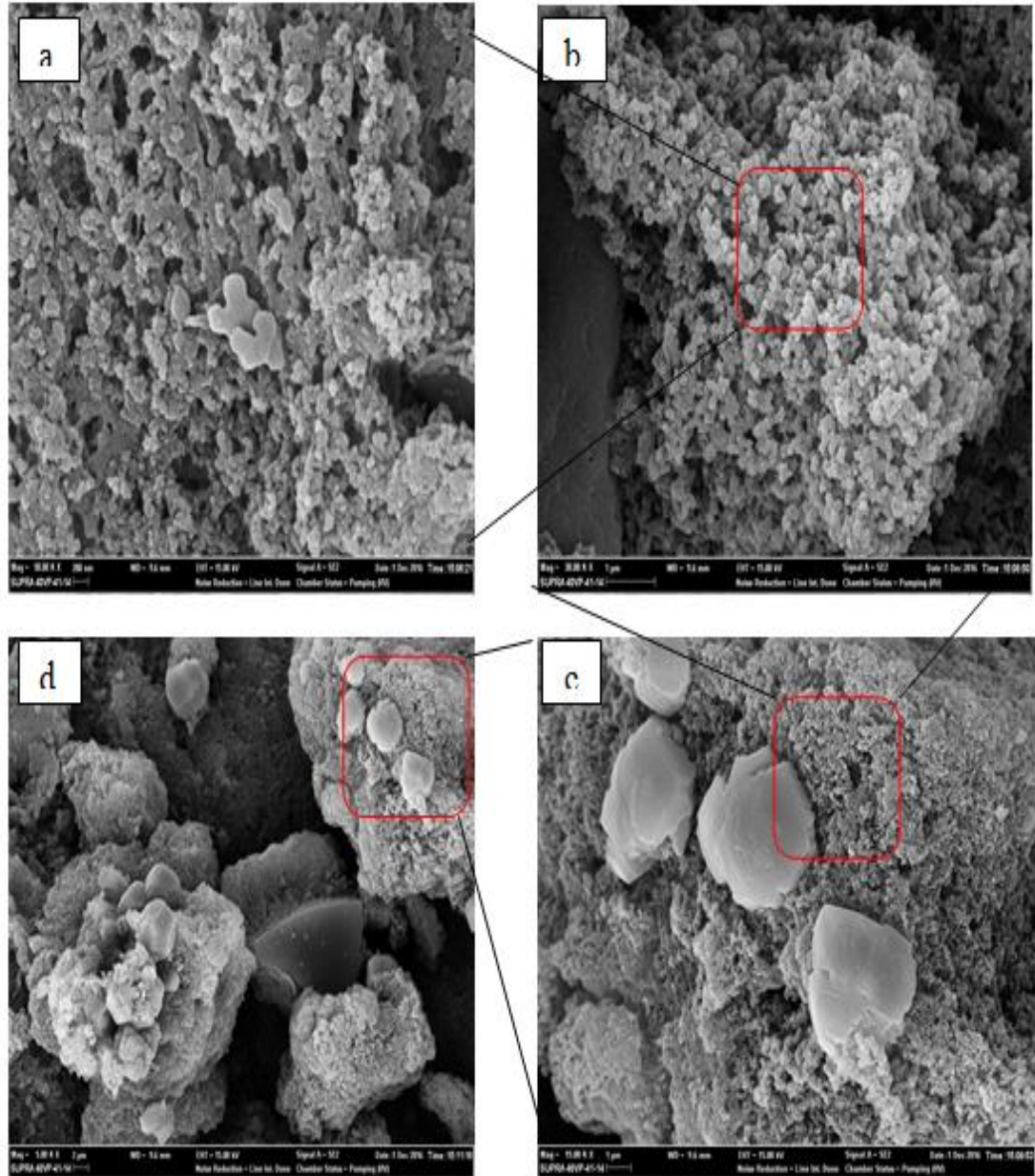
Atık lastik ve 1M derişime sahip HCl, HNO₃, HF, (HCl + HNO₃ karışımı), %30 (HCl + HNO₃ karışımı) ve %1,5 HF kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.13’de verilmiştir.



Şekil 9.13 Atık lastik ve farklı derişimlere sahip asit kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon: baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

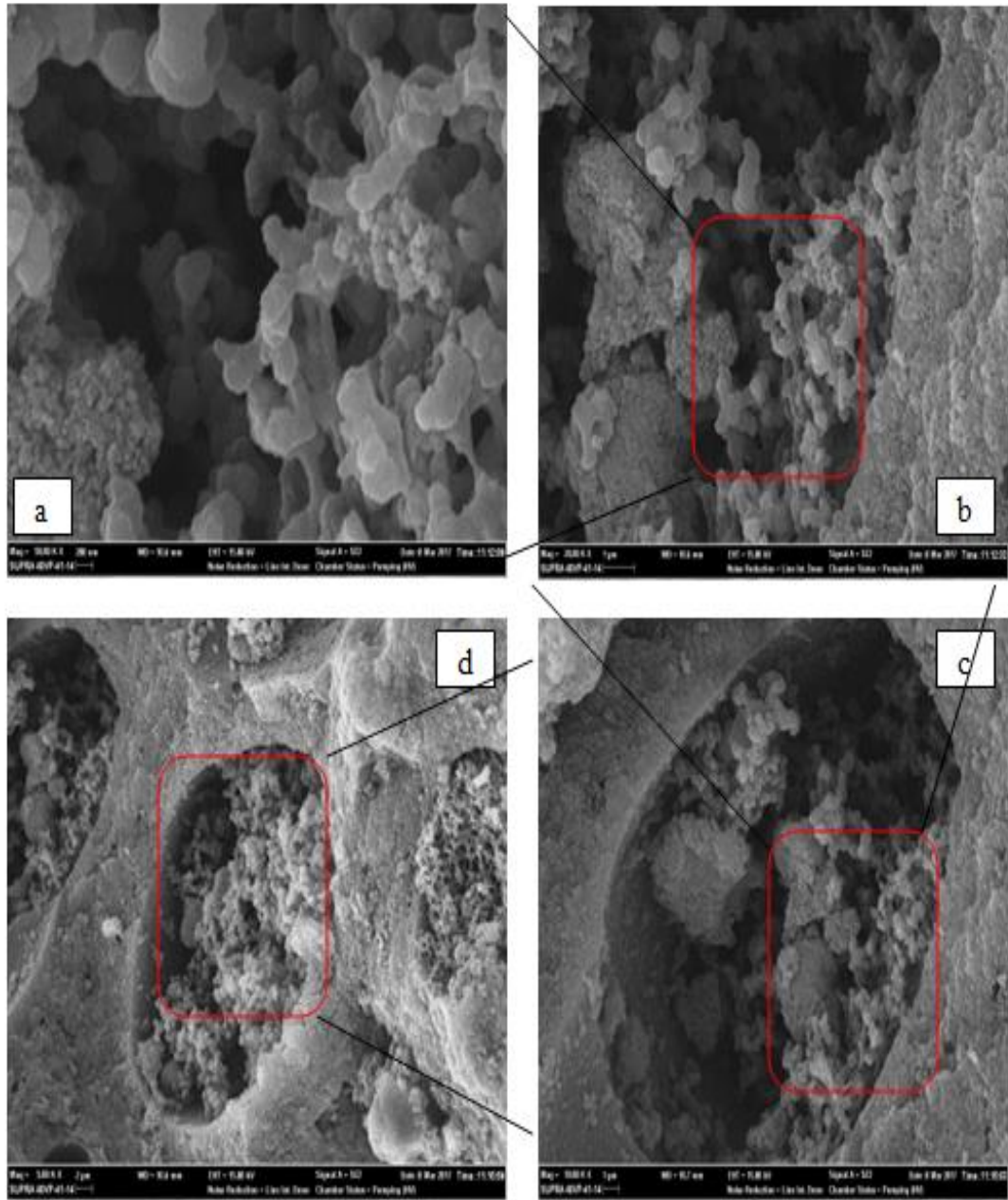
9.2.3. Elde edilen katı ürünlerin SEM analiz sonuçları

1M NaOH ve 1M HCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.14’de verilmiştir.



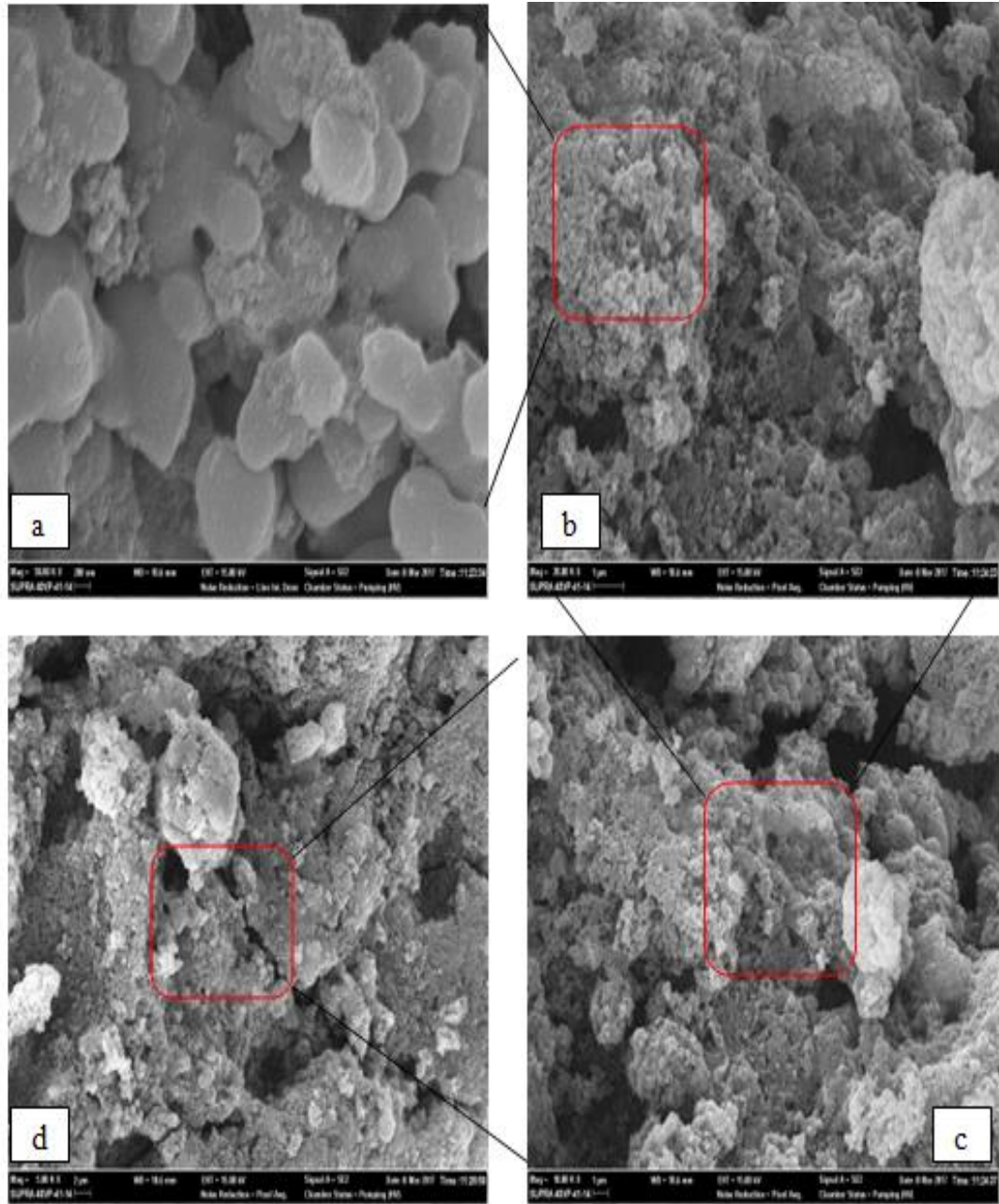
Şekil 9.14 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:30.000X, c:15.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M HNO₃ ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.15’de verilmiştir.



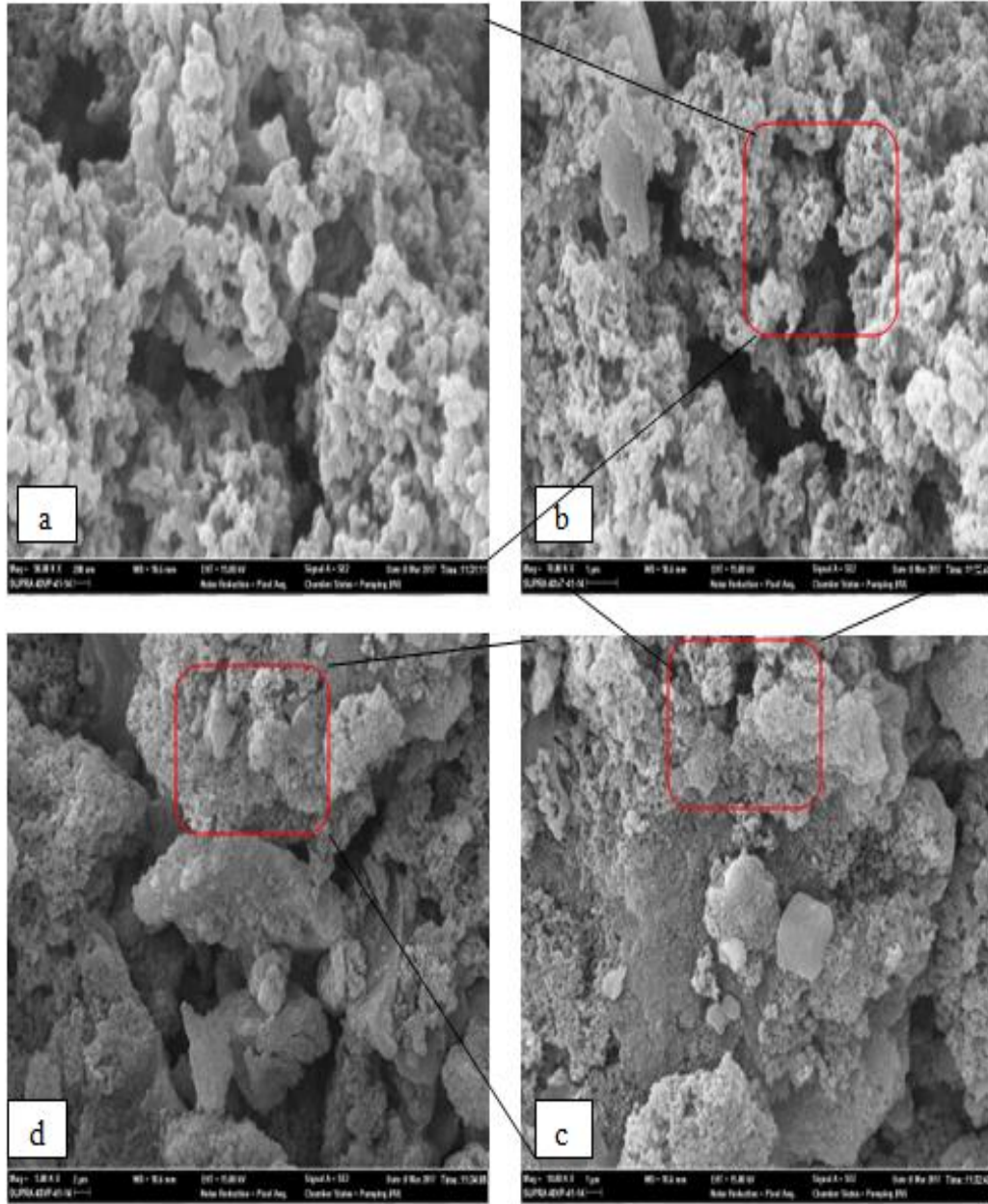
Şekil 9.15 1M NaOH ve 1M HNO₃ (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (a:50.000X, b:30.000X, c:15.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M HF ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.16’da verilmiştir.



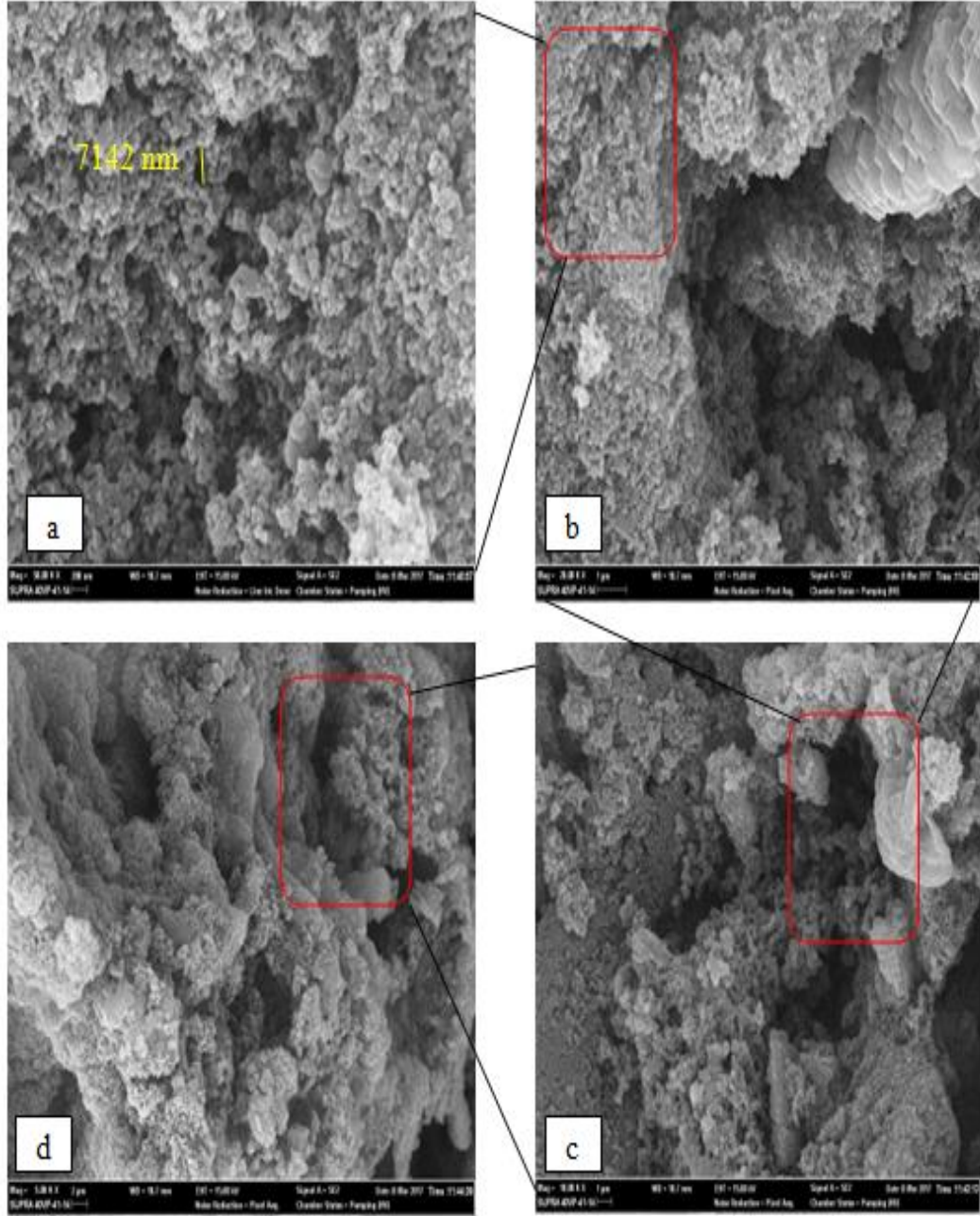
Şekil 9.16 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M KOH ve 1M HCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.17’de verilmiştir.



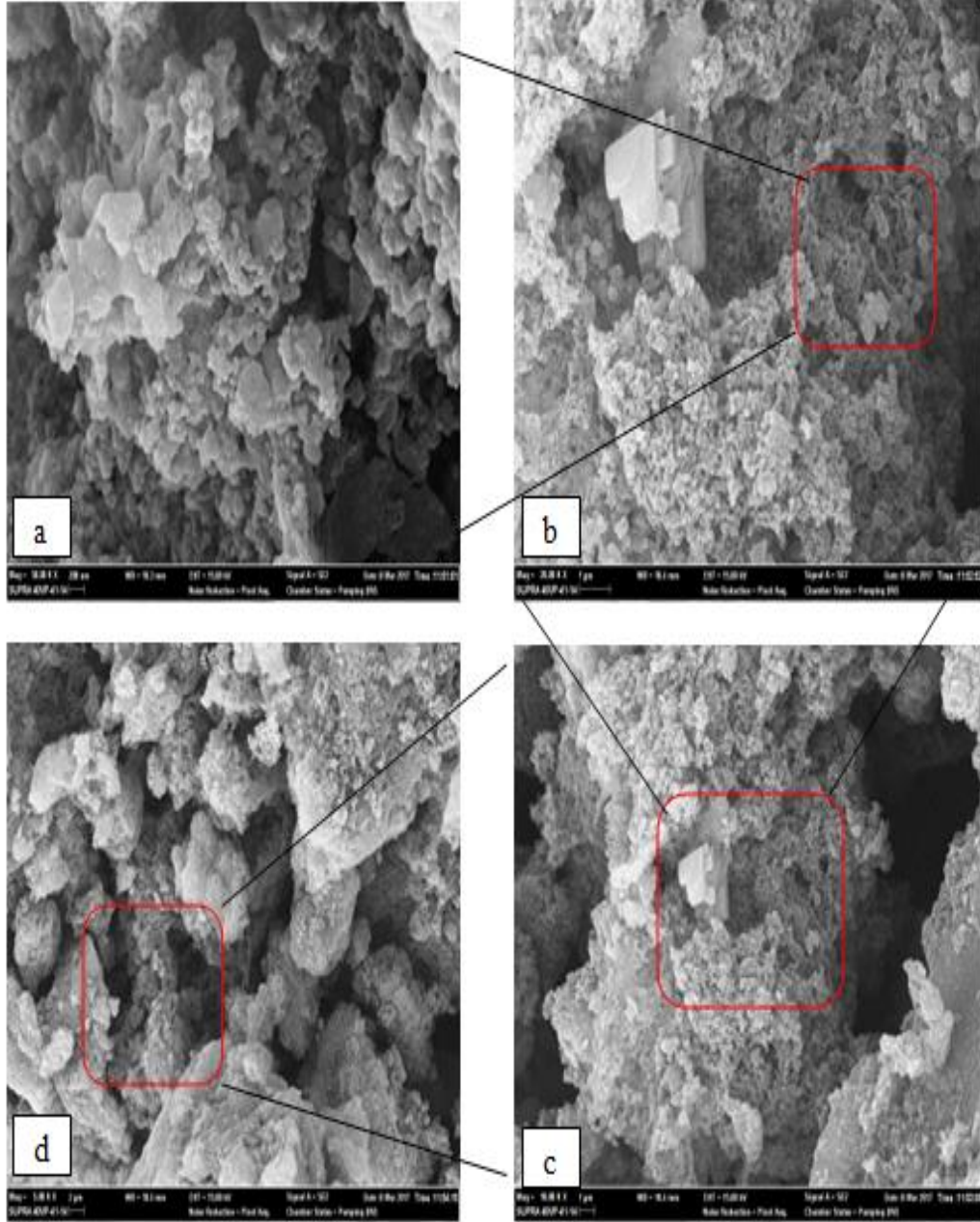
Şekil 9.17 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M (HCl + HNO₃) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.18’de verilmiştir.



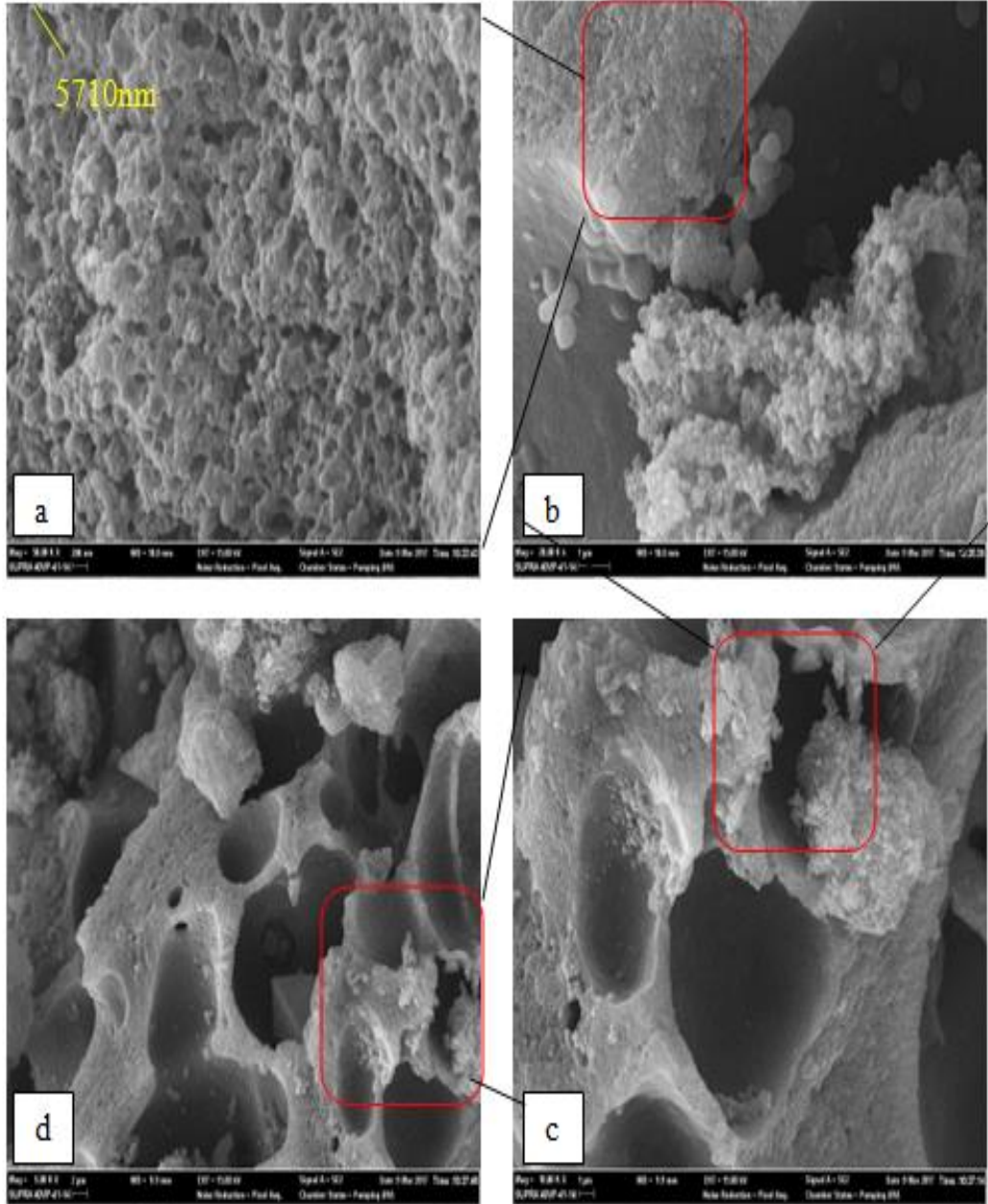
Şekil 9.18 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃)(AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M (HCl + HNO₃) + 1M HF ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.19'da verilmiştir.



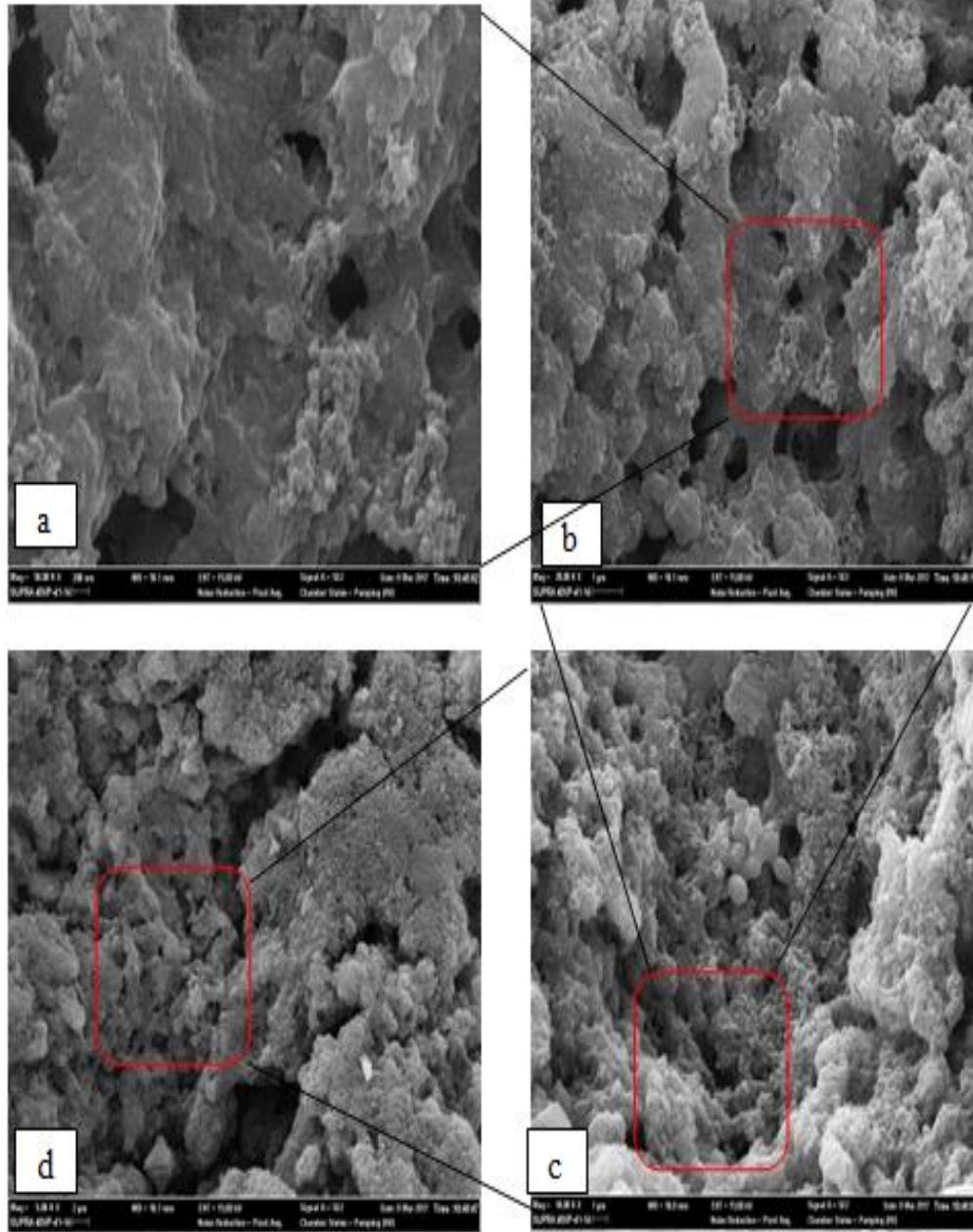
Şekil 9.19 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF (AK-NaClNF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M HF + 1M (HCl + HNO₃) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.20'de verilmiştir.



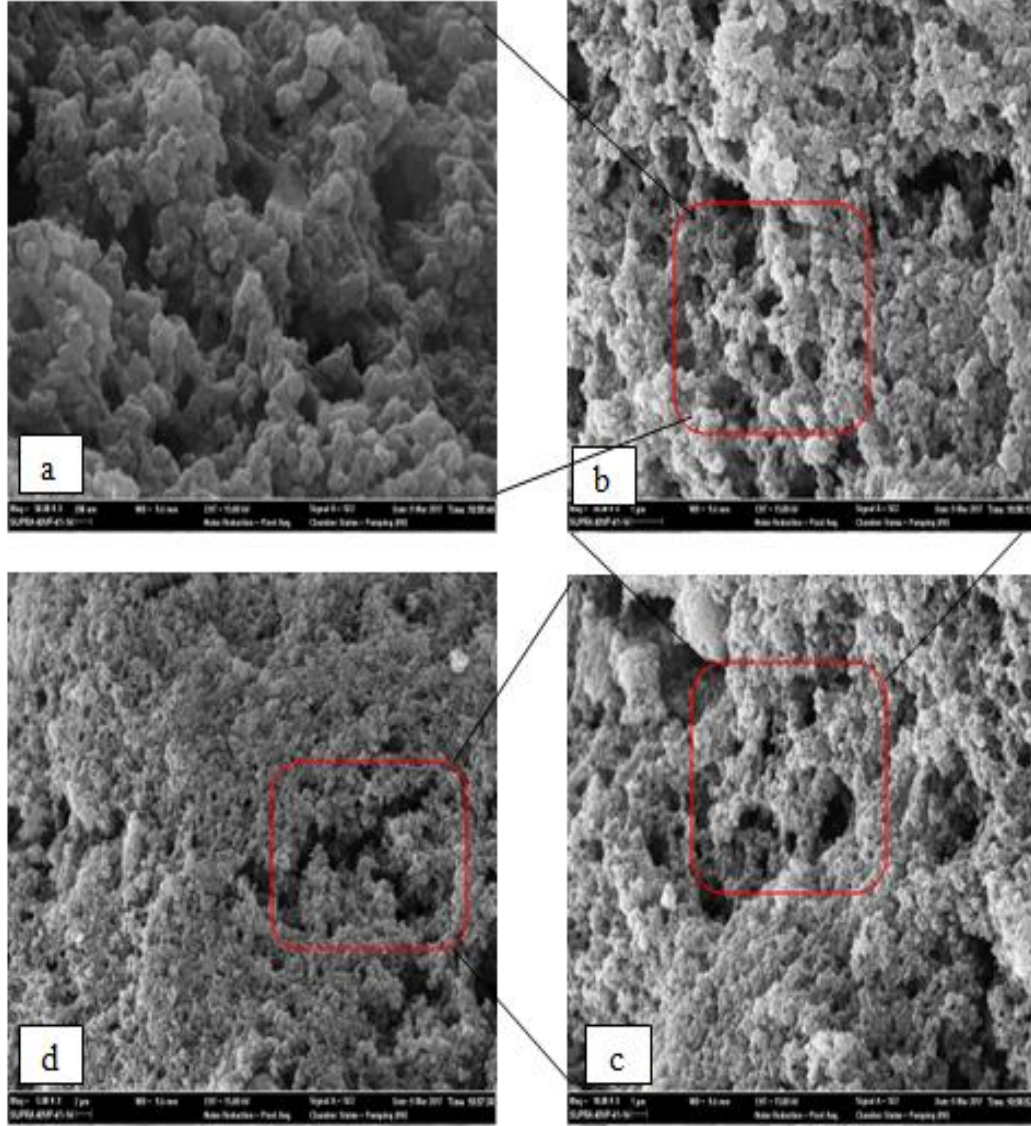
Şekil 9.20 1M NaOH +1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.21’de verilmiştir.



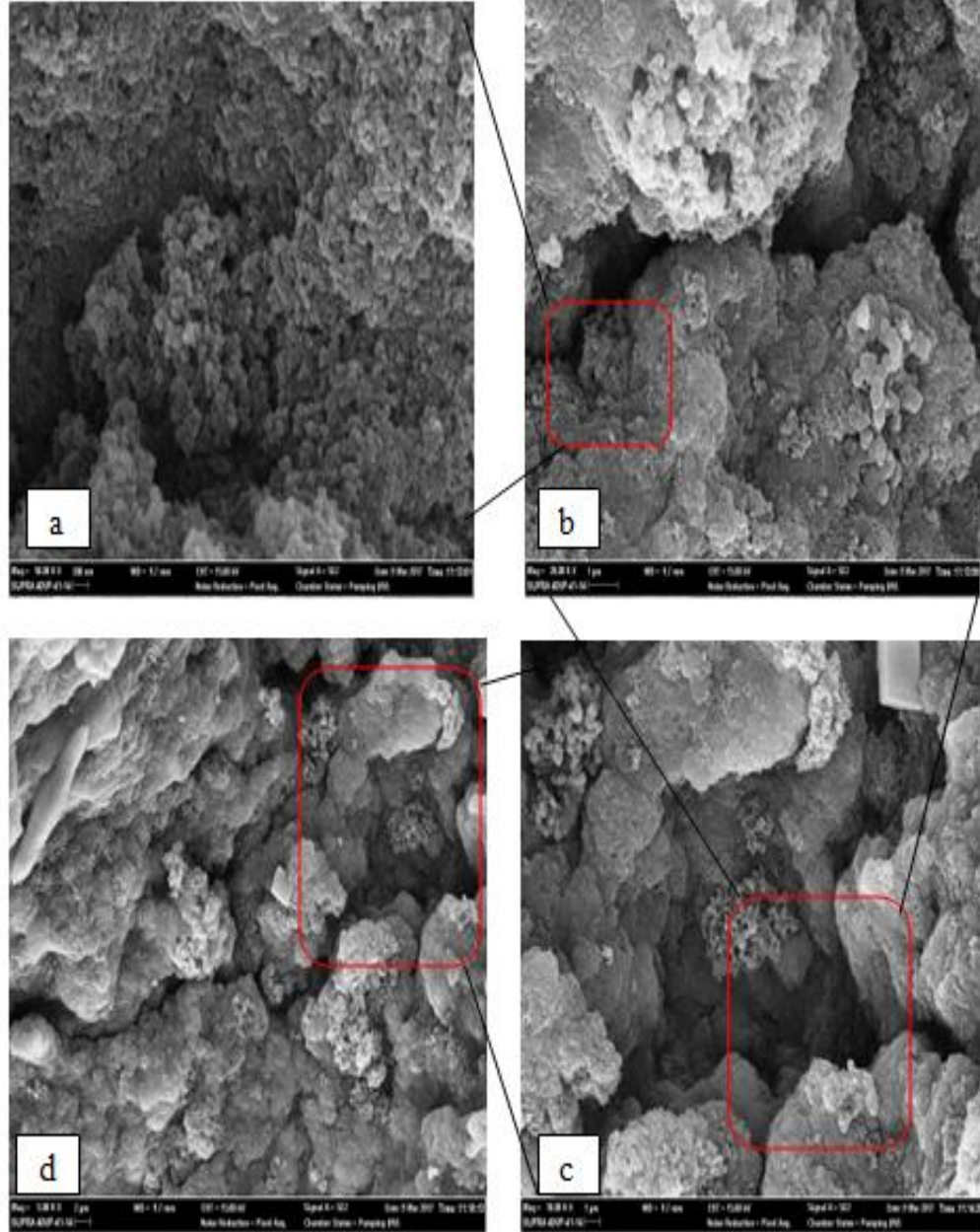
Şekil 9.21 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ % 20 NaCl (AK-NaClNFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

1M NaOH ve %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.22'de verilmiştir.



Şekil 9.22 1M NaOH + %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat).

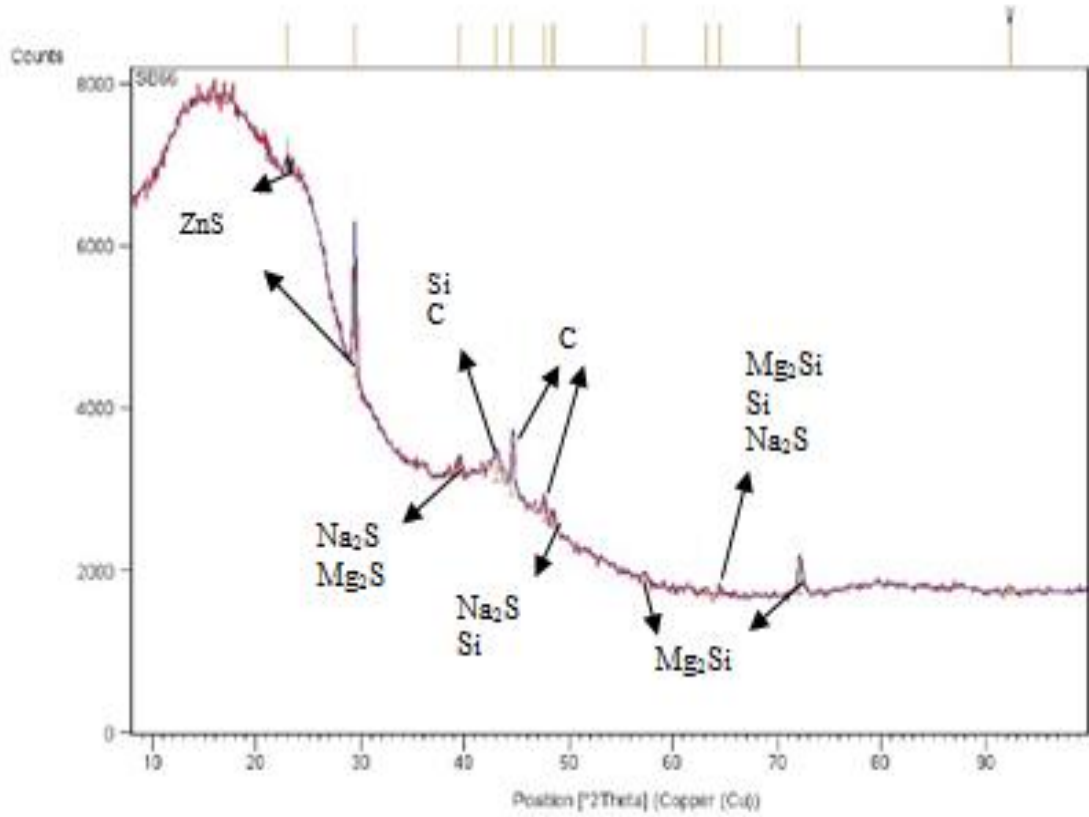
1M NaOH ve 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.24'de verilmiştir.



Şekil 9.24 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + % 20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri (a:50.000X, b:20.000X, c:10.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat).

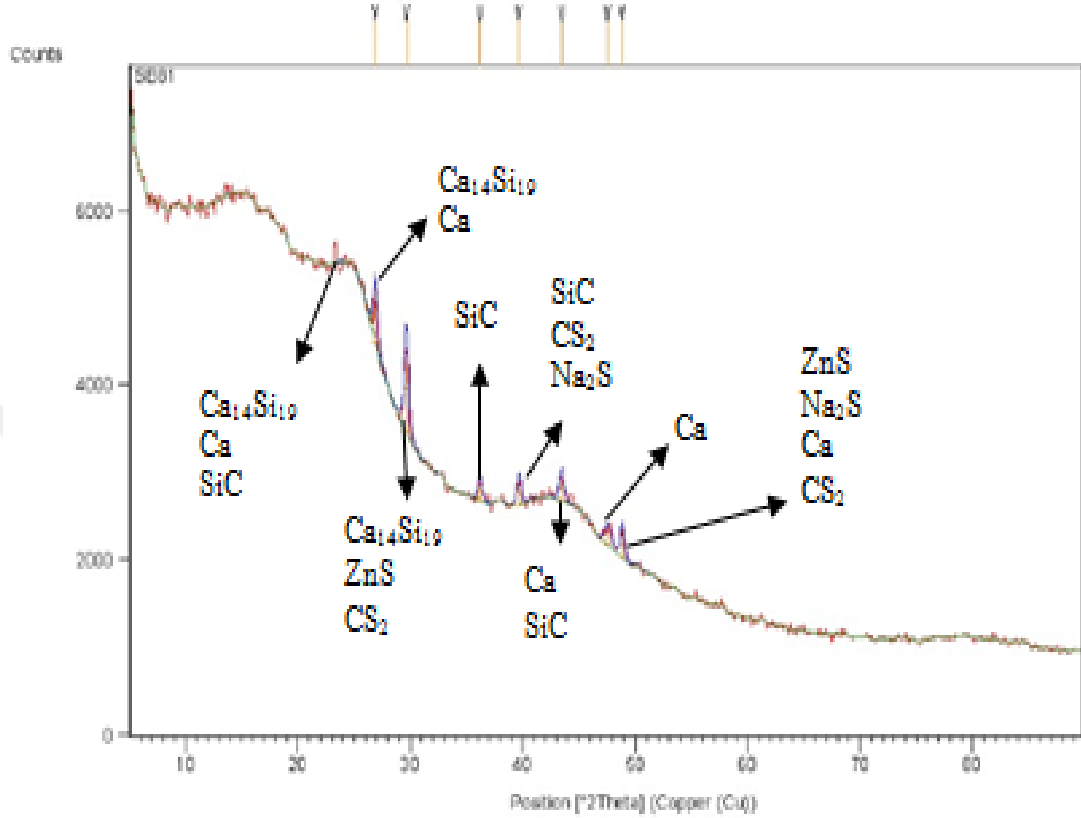
9.2.4. Elde edilen katı ürünlerin XRD analiz sonuçları

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.25’de verilmiştir.



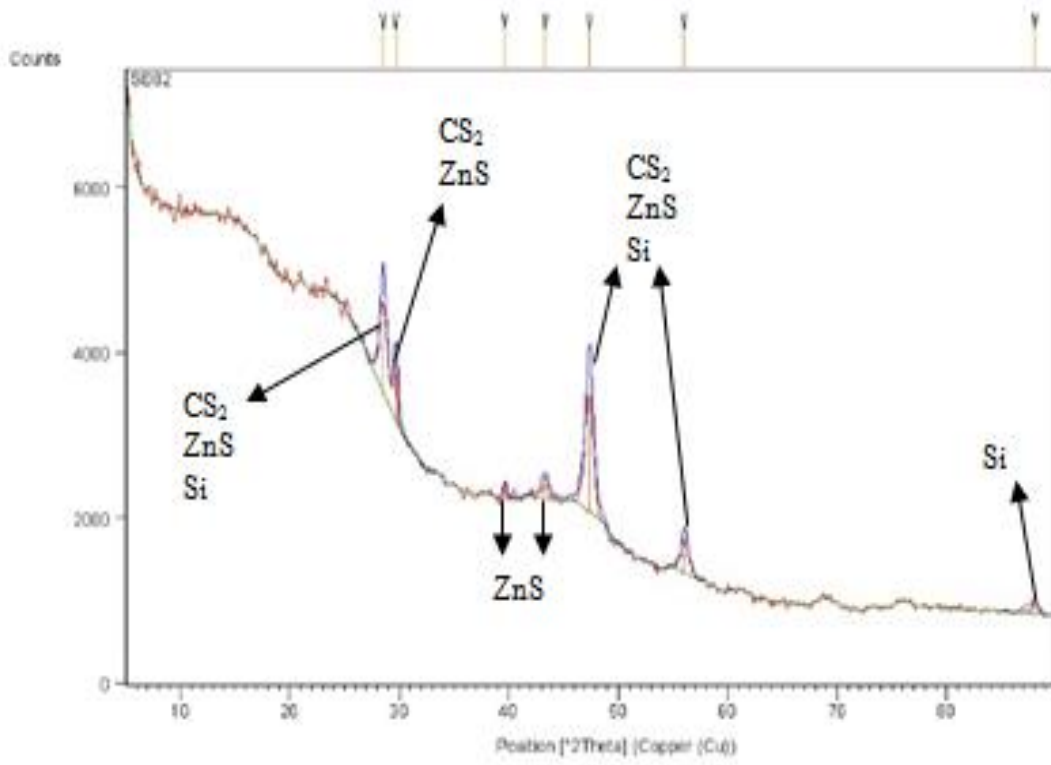
Şekil 9.25 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HNO₃ (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.26'da verilmiştir.



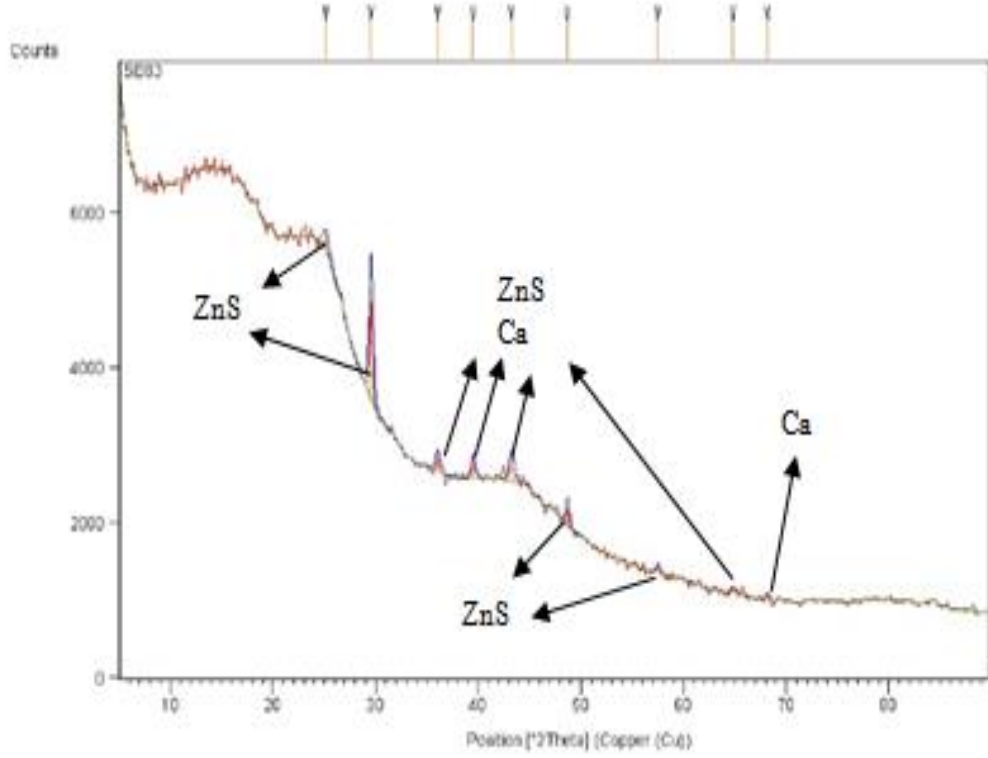
Şekil 9.26 1M NaOH ve 1M HNO₃ (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.27’de verilmiştir.



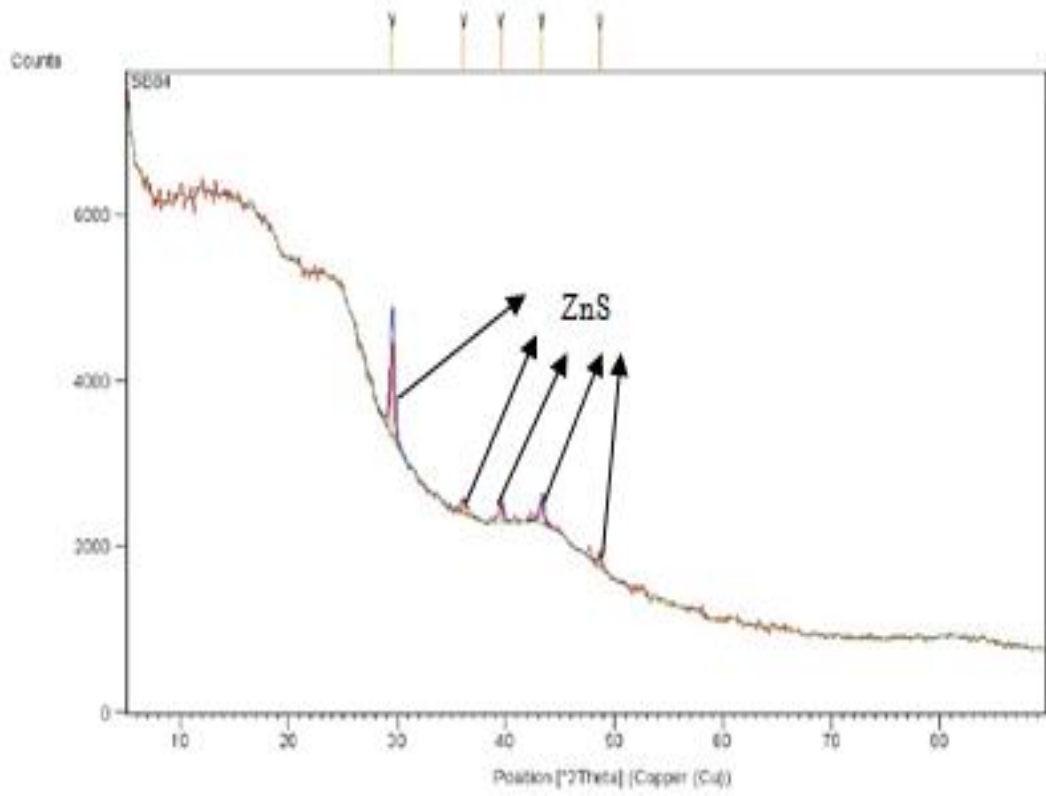
Şekil 9.27 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.28’de verilmiştir.



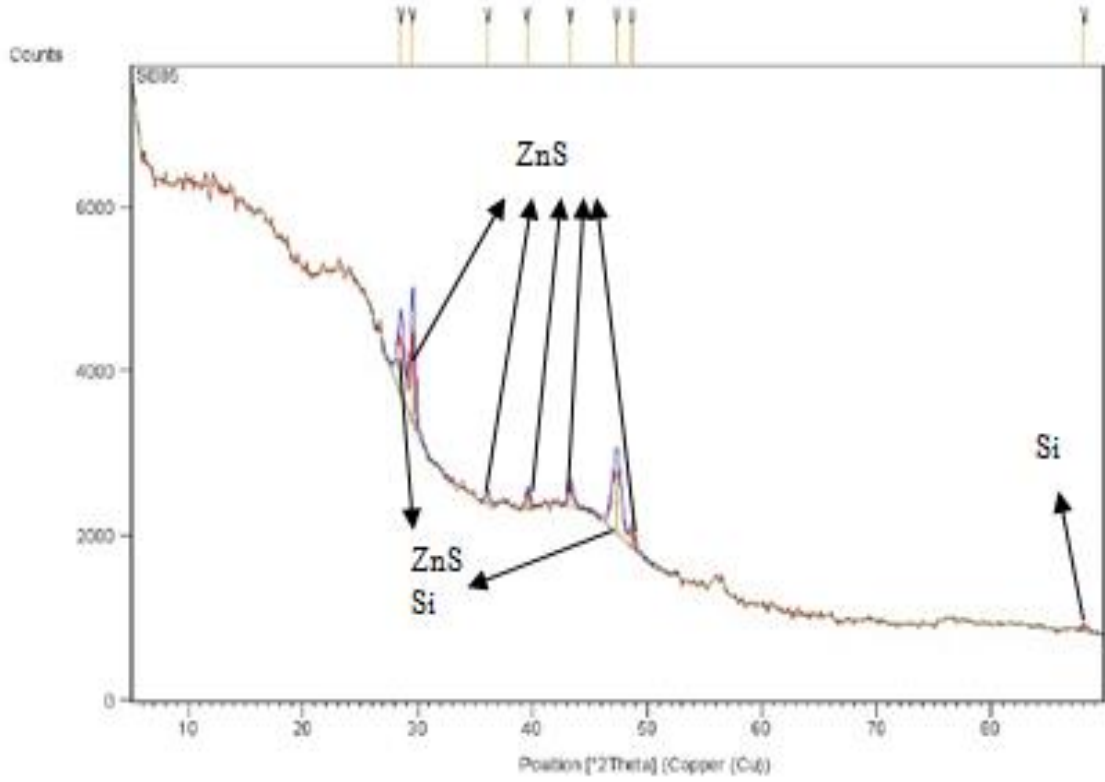
Şekil 9.28 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon: baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO₃ (AK-NaCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.29'da verilmiştir.



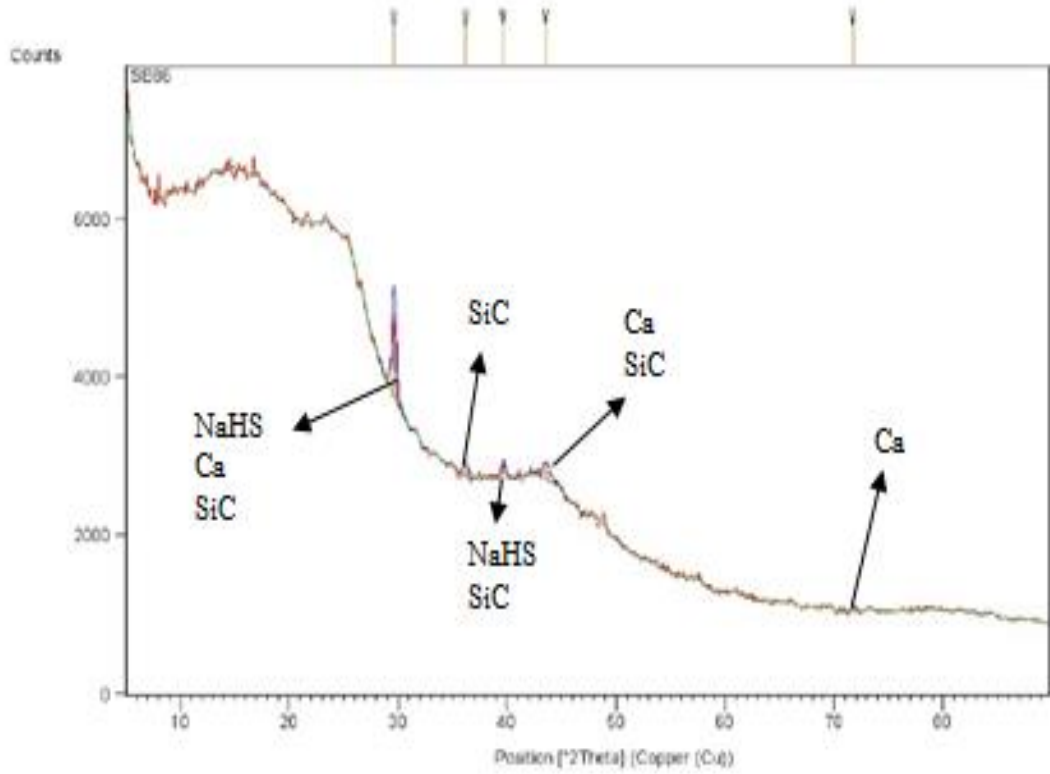
Şekil 9.29 1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO₃ (AK-NaCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF (AK-NaCINF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.30'da verilmiştir.



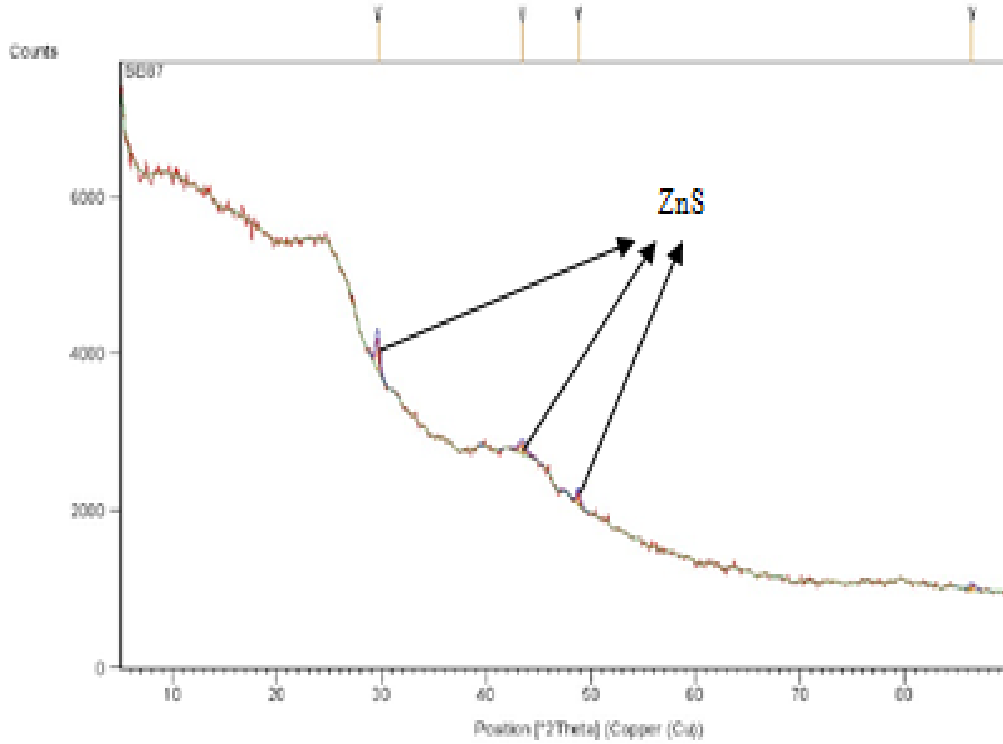
Şekil 9.30 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF (AK-NaCINF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon: baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.31’de verilmiştir.



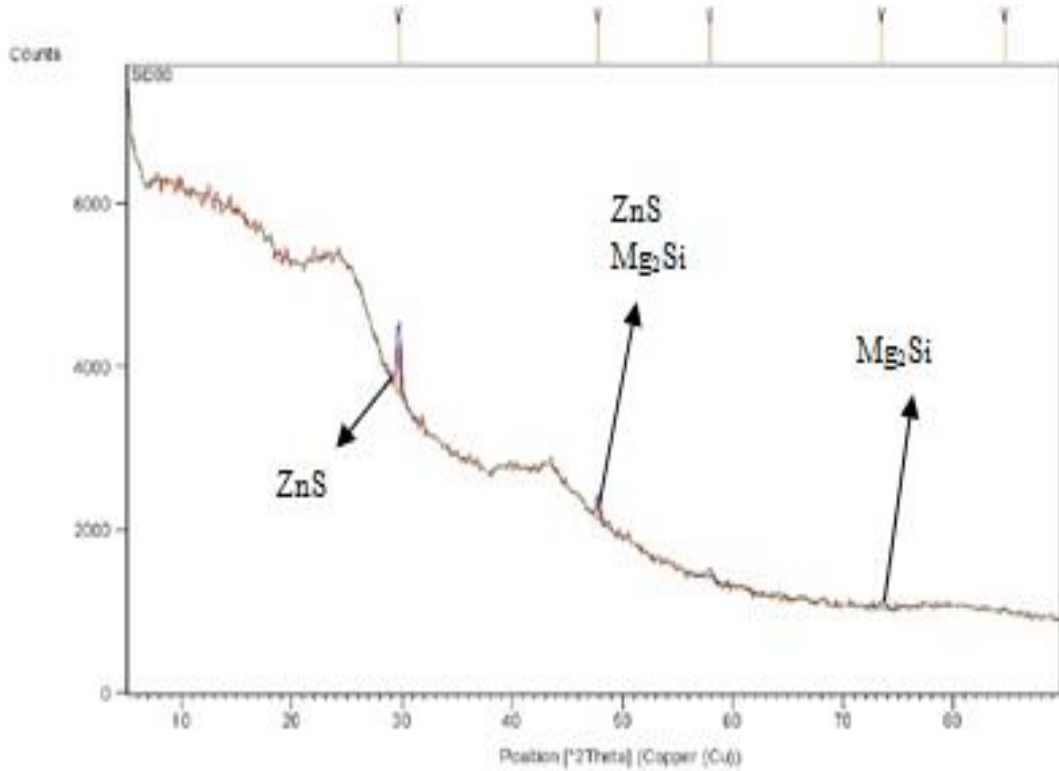
Şekil 9.31 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma: 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon: baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.32’de verilmiştir.



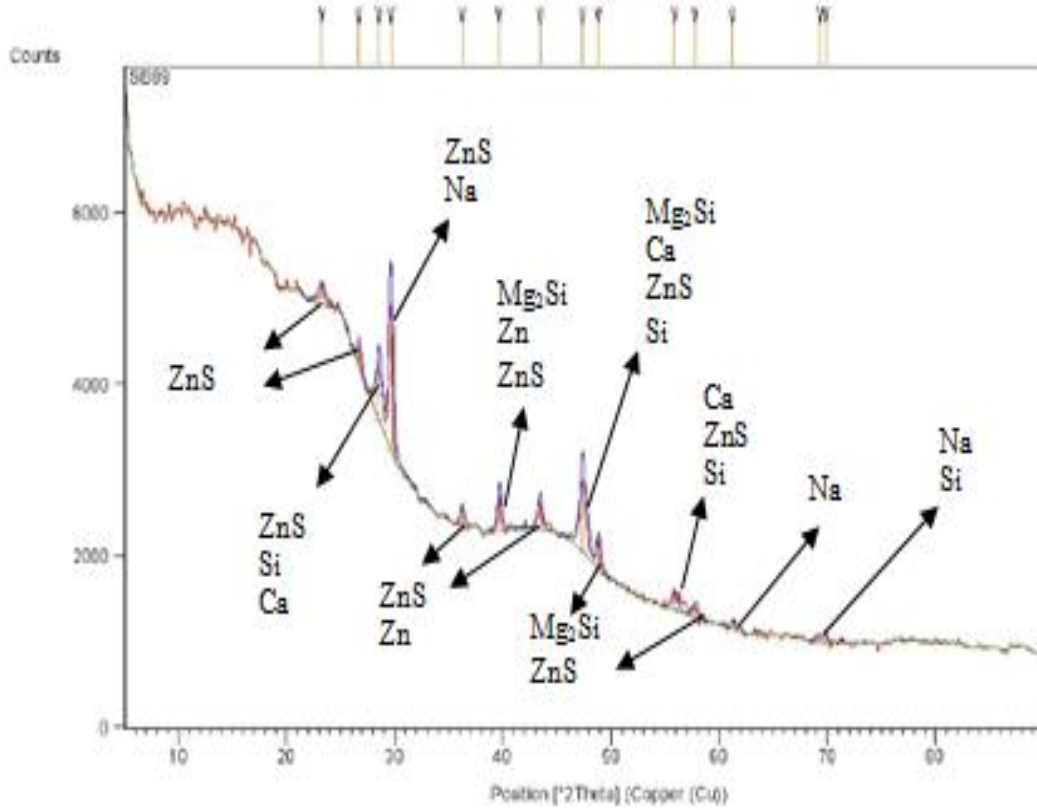
Şekil 9.32 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH + %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.33'de verilmiştir.



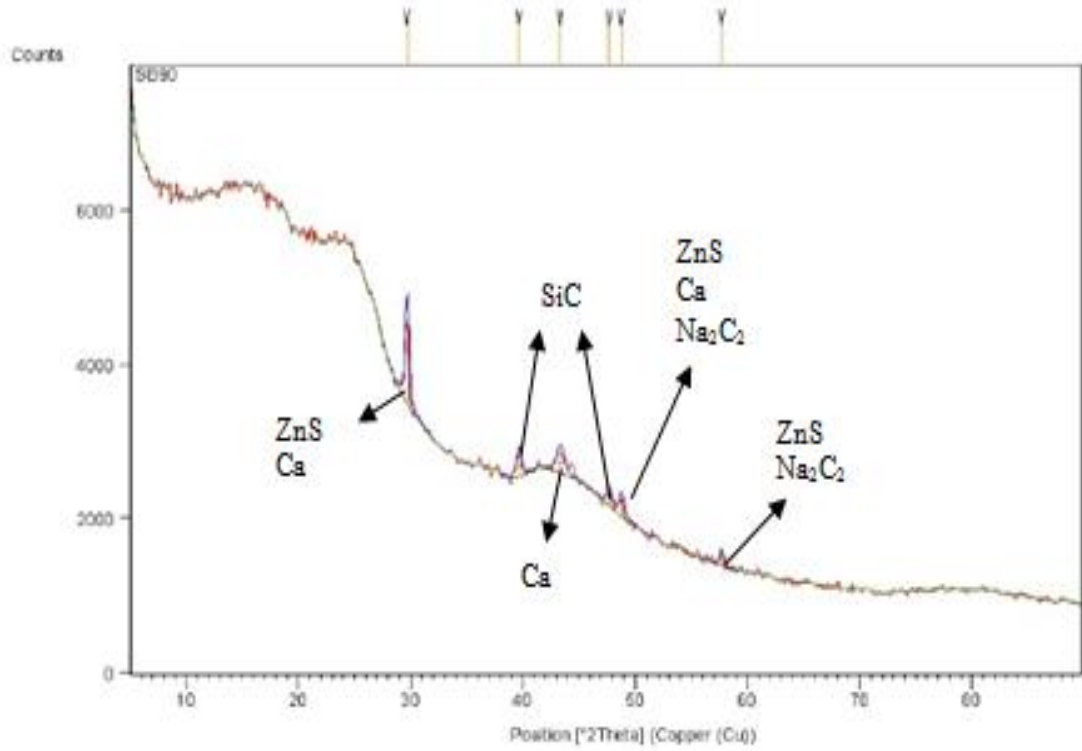
Şekil 9.33 1M NaOH+ %1,5 HF+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.34’de verilmiştir.



Şekil 9.34 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH+ 1M HF+ (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.35’de verilmiştir.



Şekil 9.35 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün X-ışını difraksiyonu (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

9.2.5. Elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı analiz sonuçları

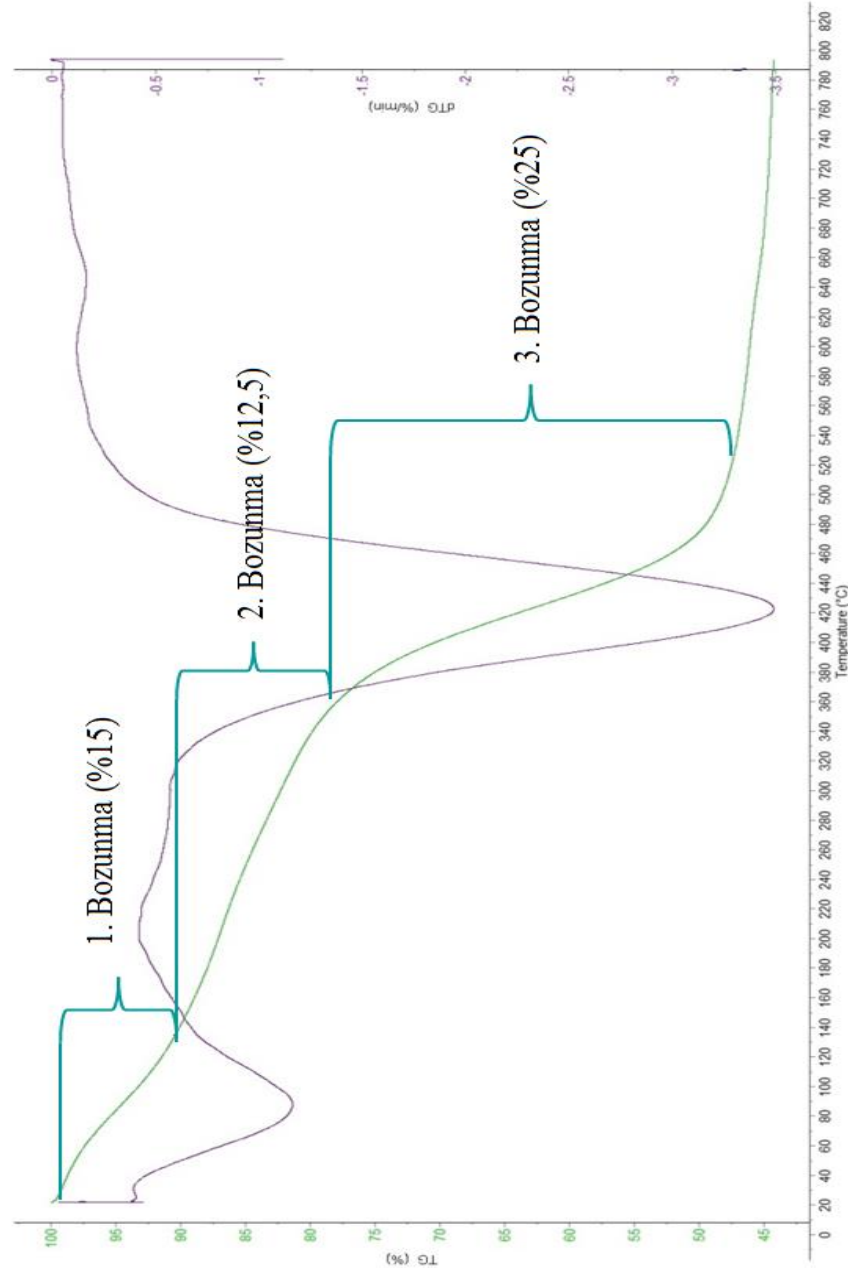
Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin, BET teorisi kullanılarak belirlenen yüzey alanları ve gözenek boyut analizleri Çizelge 9.6’da verilmiştir.

Çizelge 9.6 Kimyasal bozundurma sonrası farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz değerleri (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

	AK-NaCIT	AK-NaCl	AK-NaCINFT-%	AK-NaFCINT-%	AK-NaCINFT-M	AK-NaFCINT-M
S_{BET} (m²/g)	35,45	30,58	9,55	10,4	29,62	24,14
S_{ext} (m²/g)	39,7	35,23	9,5	10,78	33,86	27,28
S_{mic} (m²/g)	0	0	0,05	0	0	0
V_t (cm³/g)	0,125	0,117	0,039	0,042	0,109	0,099
V_{mic} (cm³/g)	0	0	0	0	0	0
V_{mezo} (cm³/g)	0,125	0,117	0,039	0,042	0,109	0,099
ort gözenek genişliği (m² / cm³)	0,014	0,015	0,016	0,016	0,015	0,016
Gözenek büyüklüğü (Å°)	141,14	153,354	162,91	163,74	146,99	163,89

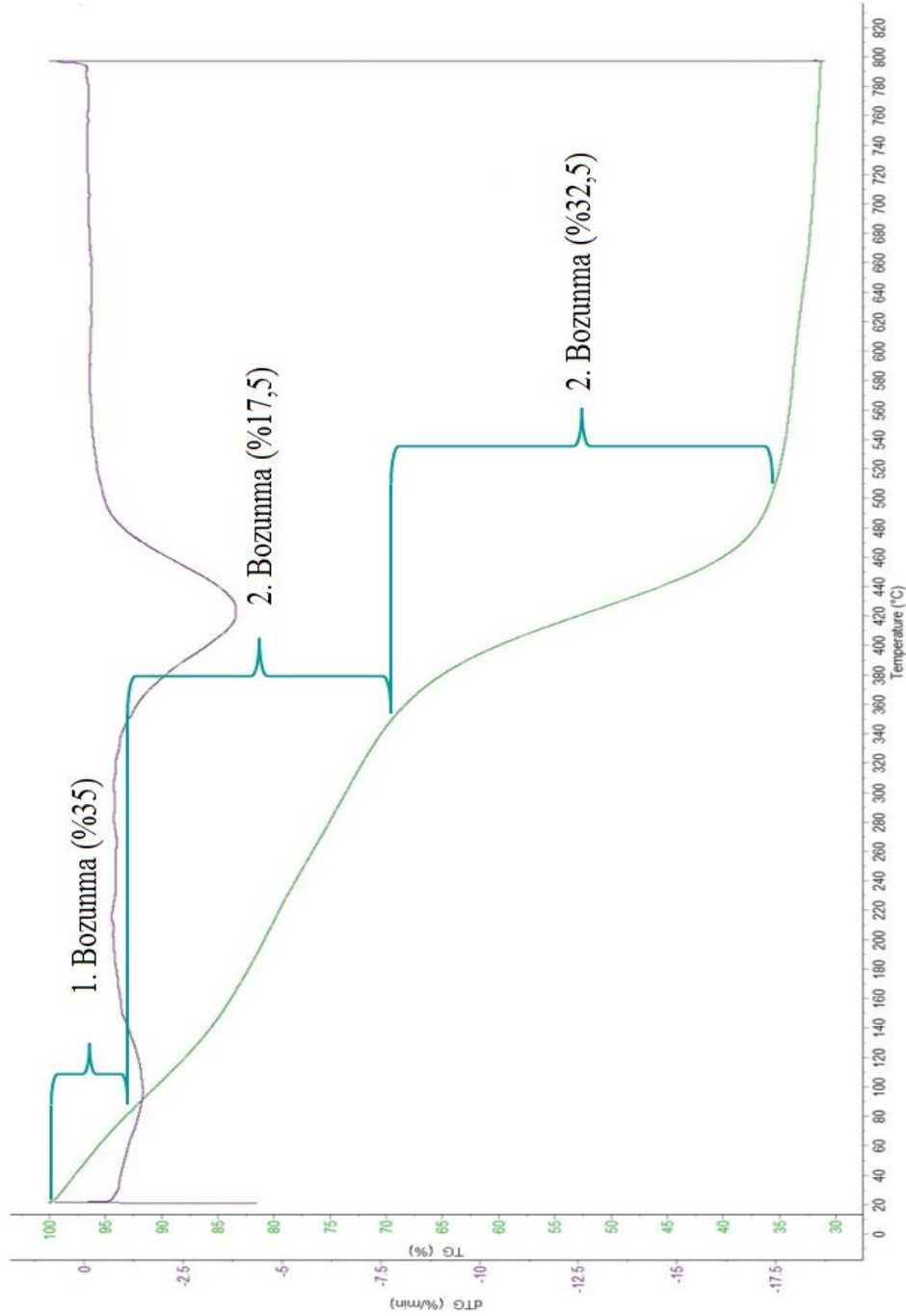
9.2.6. Elde edilen katı ürünlerin TGA analiz sonuçları

1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.36'da verilmiştir.



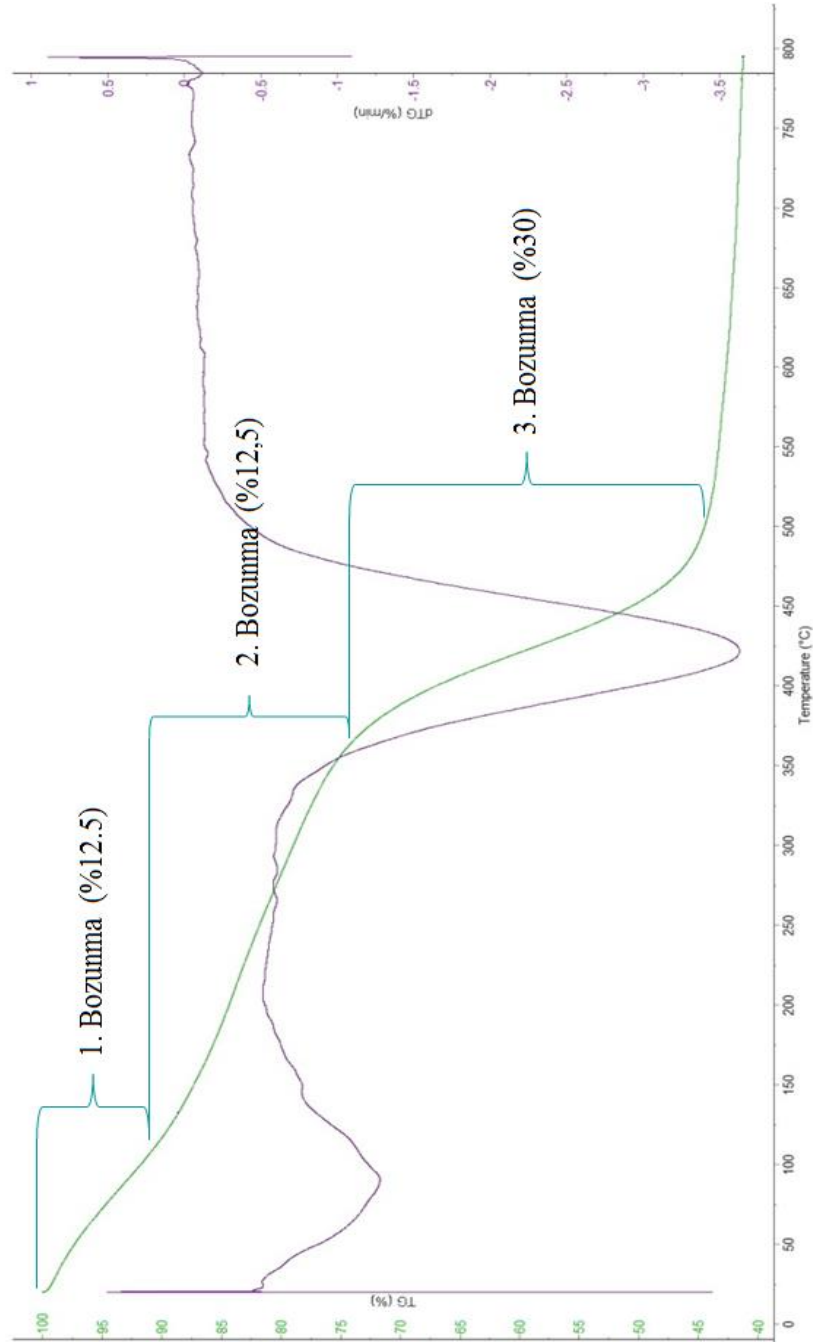
Şekil 9.36 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M HNO₃ (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.37’de verilmiştir.



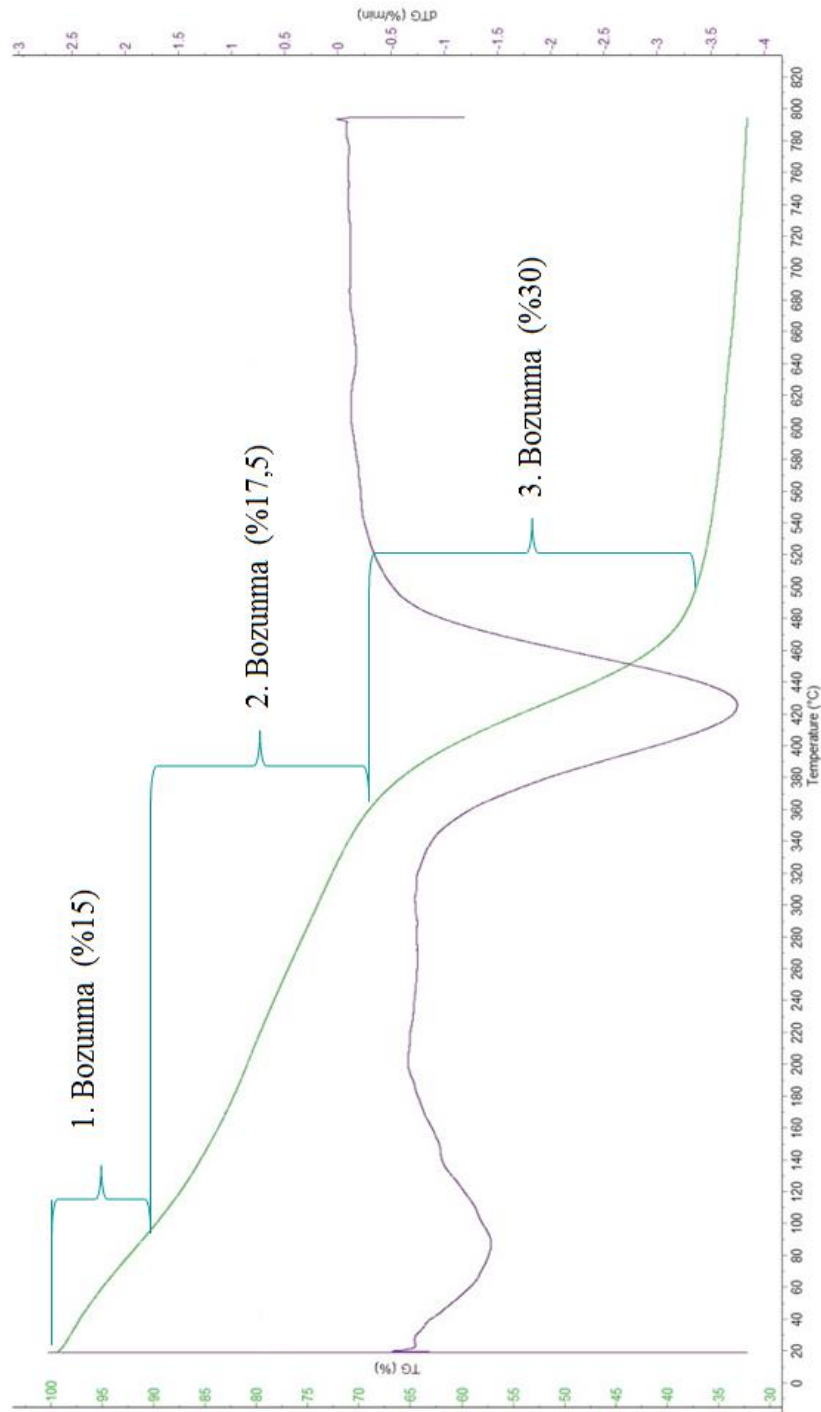
Şekil 9.37 1M NaOH ve 1M HNO₃(AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.38’de verilmiştir.



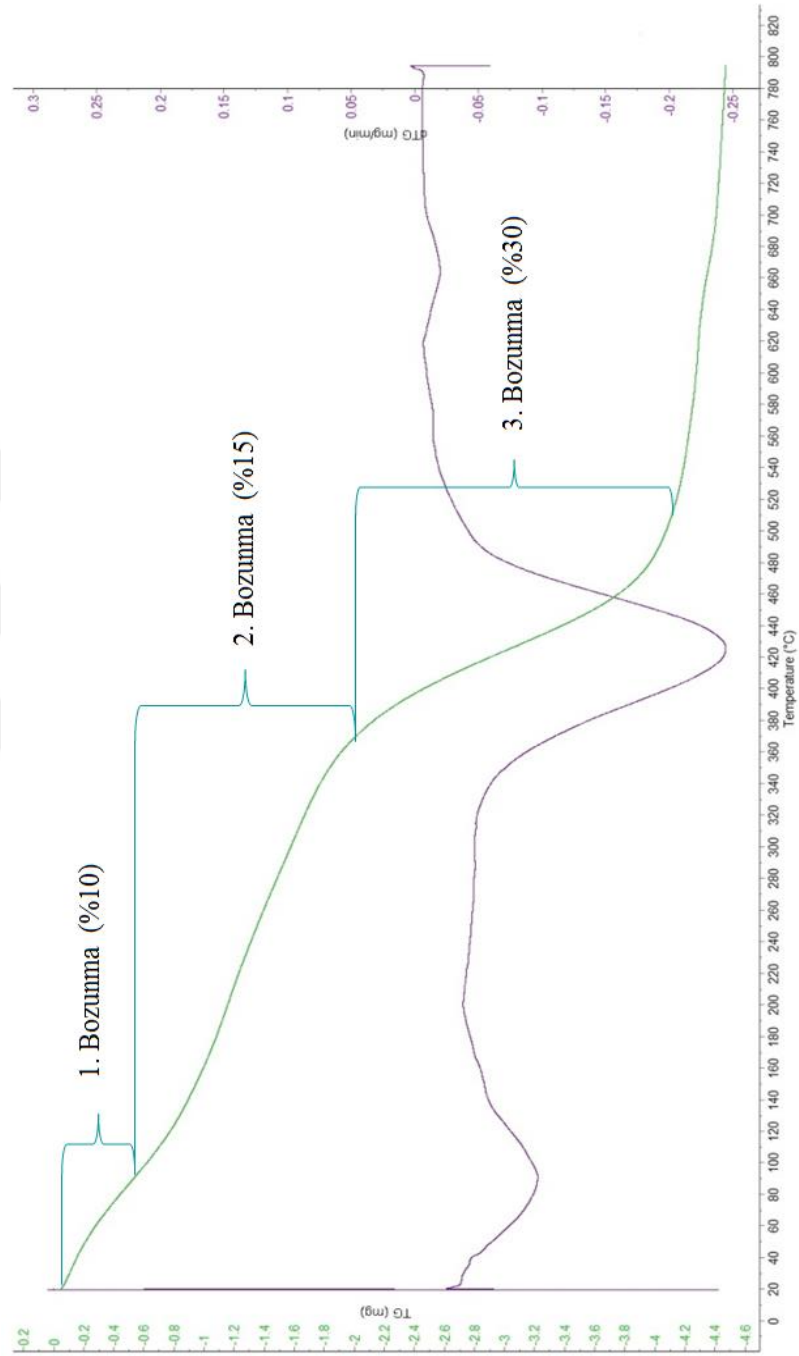
Şekil 9.38 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.39'da verilmiştir.



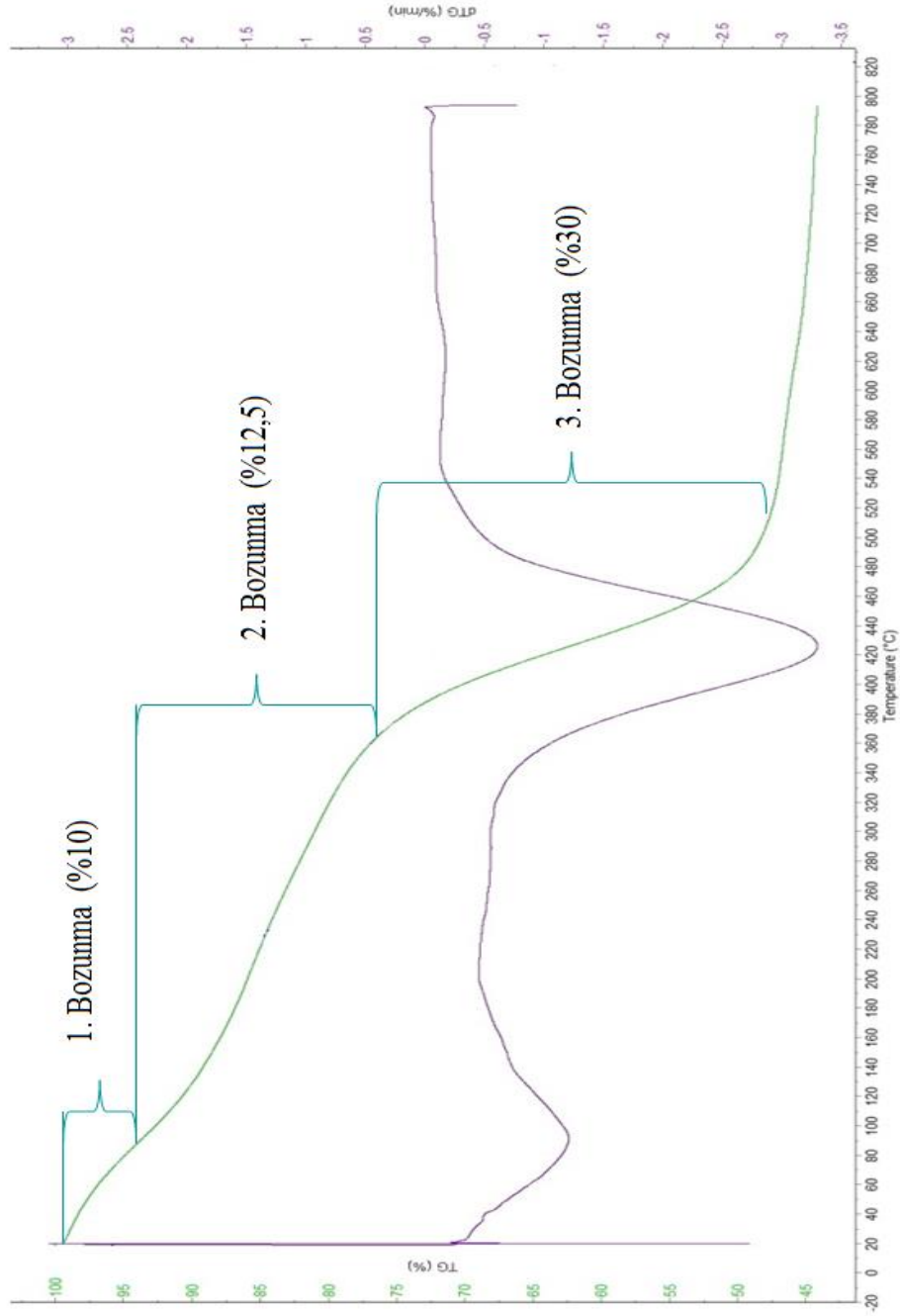
Şekil 9.39 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozunma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO₃(AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.40'da verilmiştir.



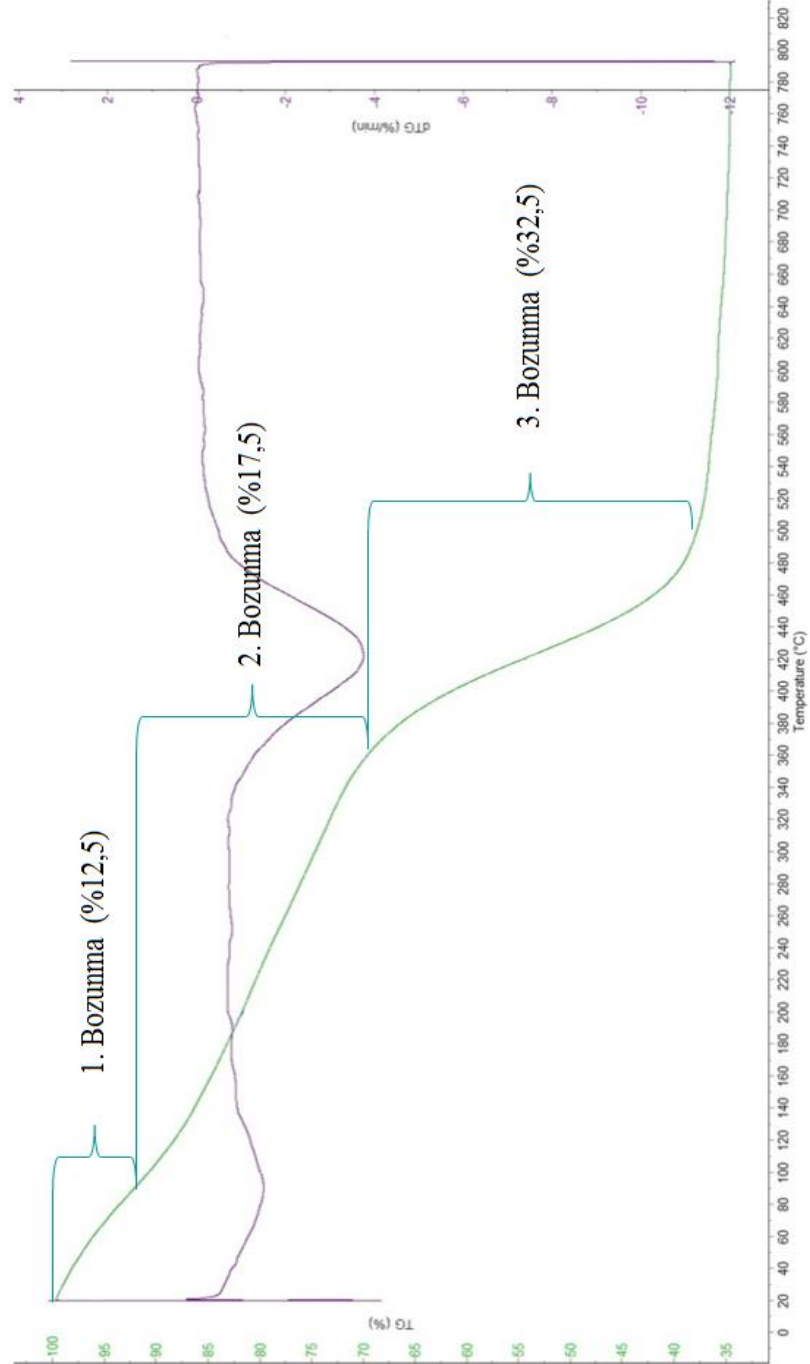
Şekil 9.40 1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO₃(AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF (AK-NaCINF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.41’de verilmiştir.



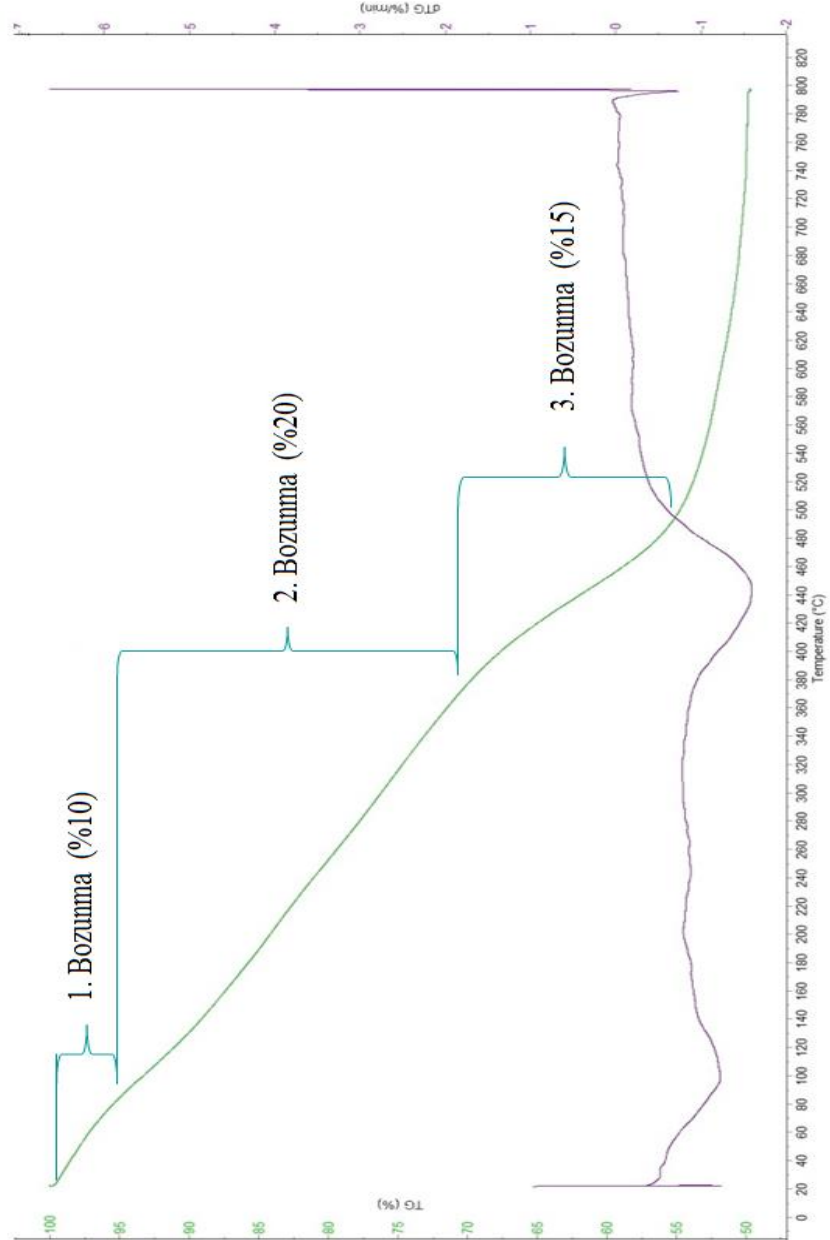
Şekil 9.41 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF (AK-NaCINF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH+ 1M HF+ (1M HCl + 1M HNO₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.42’de verilmiştir.



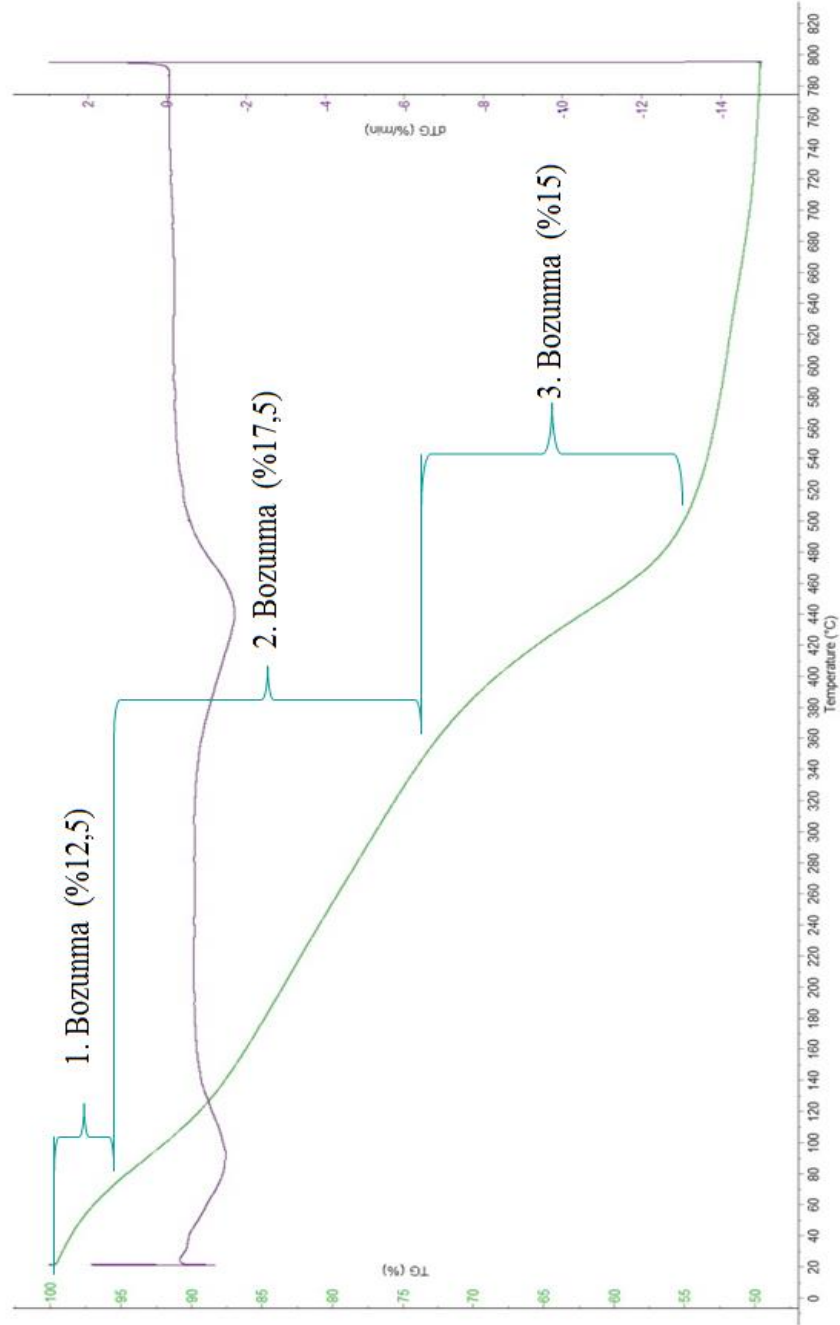
Şekil 9.42 1M NaOH+ 1M HF+ (1M HCl + 1M HNO₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat).

1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.43’de verilmiştir.



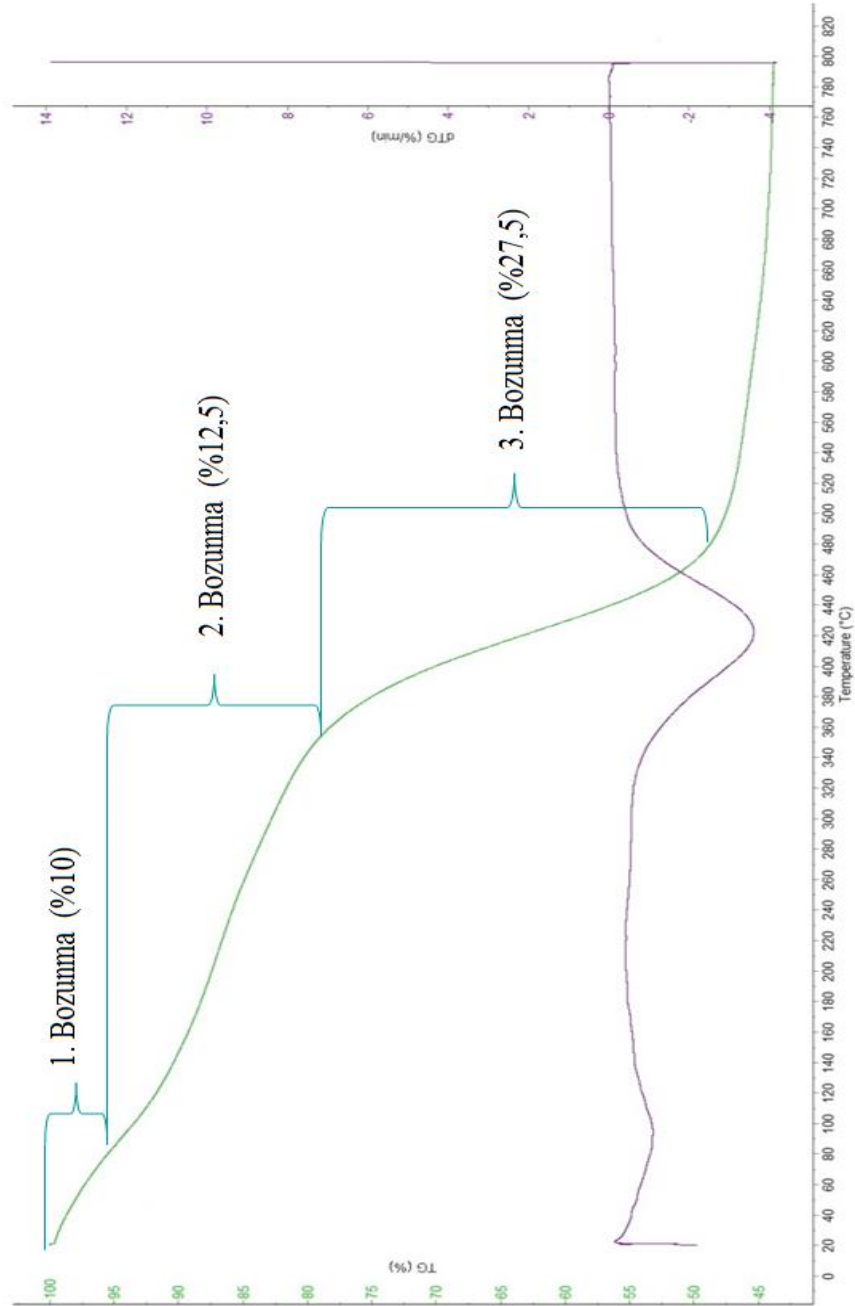
Şekil 9.43 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

1M NaOH+ %1,5 HF+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.44’de verilmiştir.



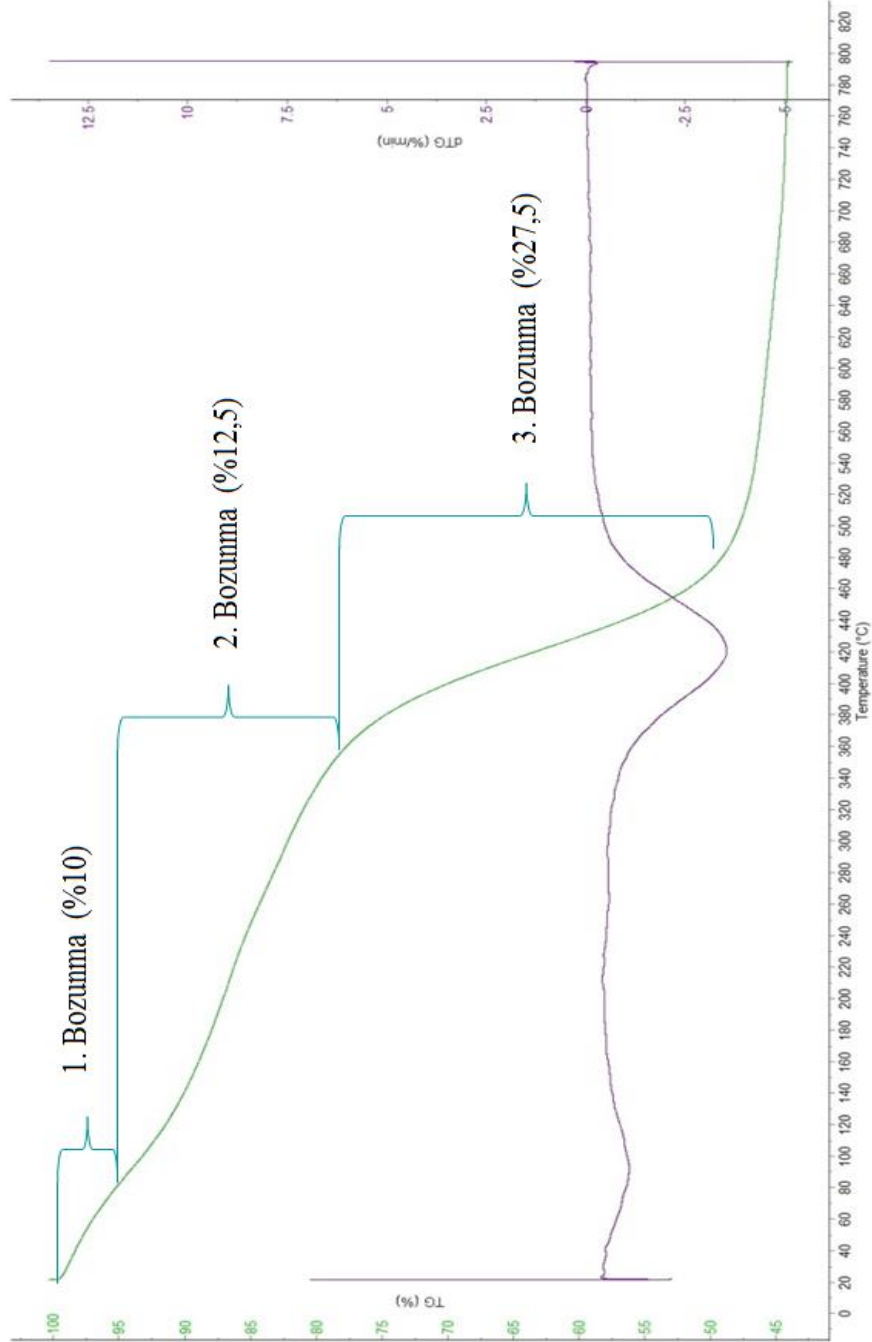
Şekil 9.44 1M NaOH+ %1,5 HF+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaClNFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.45’de verilmiştir.



Şekil 9.45 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaClNFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 9.46'da verilmiştir.



Şekil 9.46 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün TG/DTG termogramı (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat).

9.2.7. Elde edilen katı ürünlerin hacim ve yoğunluk sonuçları

Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin yoğunluk ve hacim analiz sonuçları Çizelge 9.7’de verilmiştir.

Çizelge 9.7 Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin yoğunluk ve hacim analiz sonuçları (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat).

Deney Kodu	Hacim (cm ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
AK-NaClT	2,35	1,36
AK-NaCl	2,41	1,35
AK-NaN	2,09	1,25
AK-NaF	1,83	1,37
AK-KCl	2,13	1,34
AK-NaClN	2,2	1,38
AK-NaClNF	2,15	1,37
AK-NaClFN	2,06	1,34
AK-NaClNFT-%	2,25	1,45
AK-NaClNFNT-%	2,83	1,45
AK-NaClNFT-M	2,54	1,37
AK-NaClNFNT-M	2,91	1,34

9.3. Aktivasyon Çalışmaları Sonucunda Belirlenen Bazı Katı Ürünlerin Karbonizasyon Sonuçları

Aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünler arasından sabit karbon miktarı ve katı ürün değeri (>%90) yüksek olan numunelere karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon sonrası elde edilen numunelere; elementel ve kısa analiz, SEM ve yüzey alanı analizleri yapılmıştır.

9.3.1. Karbonize numunelerin elementel analiz sonuçları

140 °C reaksiyon sıcaklığı, %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltilisinde, 20 dk çözünme ve 15 dk bozunma sürelerinde 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) ve 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) oranları için farklı kimyasal maddeler ile yapılan aktivasyon çalışması sonrası karbonizasyon etkisi belirlenmiştir. Çizelge 9.8’de karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin verim ve elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.8 Karbonizasyon çalışması öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

	T= 140 °C, H₂SO₄/ AL (g/g)=12,27, NaOH / CH₃OH (g/mL)= 0,05						
Deney Kodu	AK-NaCIT	AK-NaCIT-K	AK-NaCl	AK-NaCl-K	AK-NaCINFT-%	AK-NaCINFT-%-K	AK-NaFCINT-%
Katı ürün (%)	91,92	54,76	91,92	54,36	92,16	71,34	91,45
C (%)	67,71	72,48	66,05	75,71	54,2	67,28	59,66
H (%)	6,0	2,06	6,7	2,07	4,7	3,11	5,35
N (%)	0,065	0	0	0	0,34	0,55	0,09
O^a (%)	21,35	23,23	23,23	19,38	36,5	25,87	30,24
S (%)	4,87	2,23	4,02	2,84	4,26	3,19	4,66
GHV^b (Mj/kg)	27,77	25,25	27,56	26,87	20,13	24,24	23,36

*Ağırlık farkından hesaplandı

^bBeckman’s formülü ile hesaplandı

K: Karbonizasyon işlemi

Çizelge 9.8(Devamı) Karbonizasyon çalışması öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları(Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

	T= 140 °C, H₂SO₄/AL (g/g)=12,27, NaOH/CH₃OH (g/mL)= 0,05				
Deney Kodu	AK-NaFCINT-%-K	AK-NaCINFT-M	AK-NaCINFT-M-K	AK-NaFCINT-M	AK-NaFCINT-M-K
Katı ürün (%)	63,42	90,85	65,32	87,71	58,8
C (%)	70,3	62,21	71,06	65,57	79,37
H (%)	2,23	6,38	3,26	6,3	2,12
N (%)	0,27	0	0	0	0
O^a (%)	24,58	24,86	22,89	20,46	15,82
S (%)	2,62	6,55	2,79	7,67	2,69
GHV^b (Mj/kg)	24,54	26,00	25,98	27,68	28,56

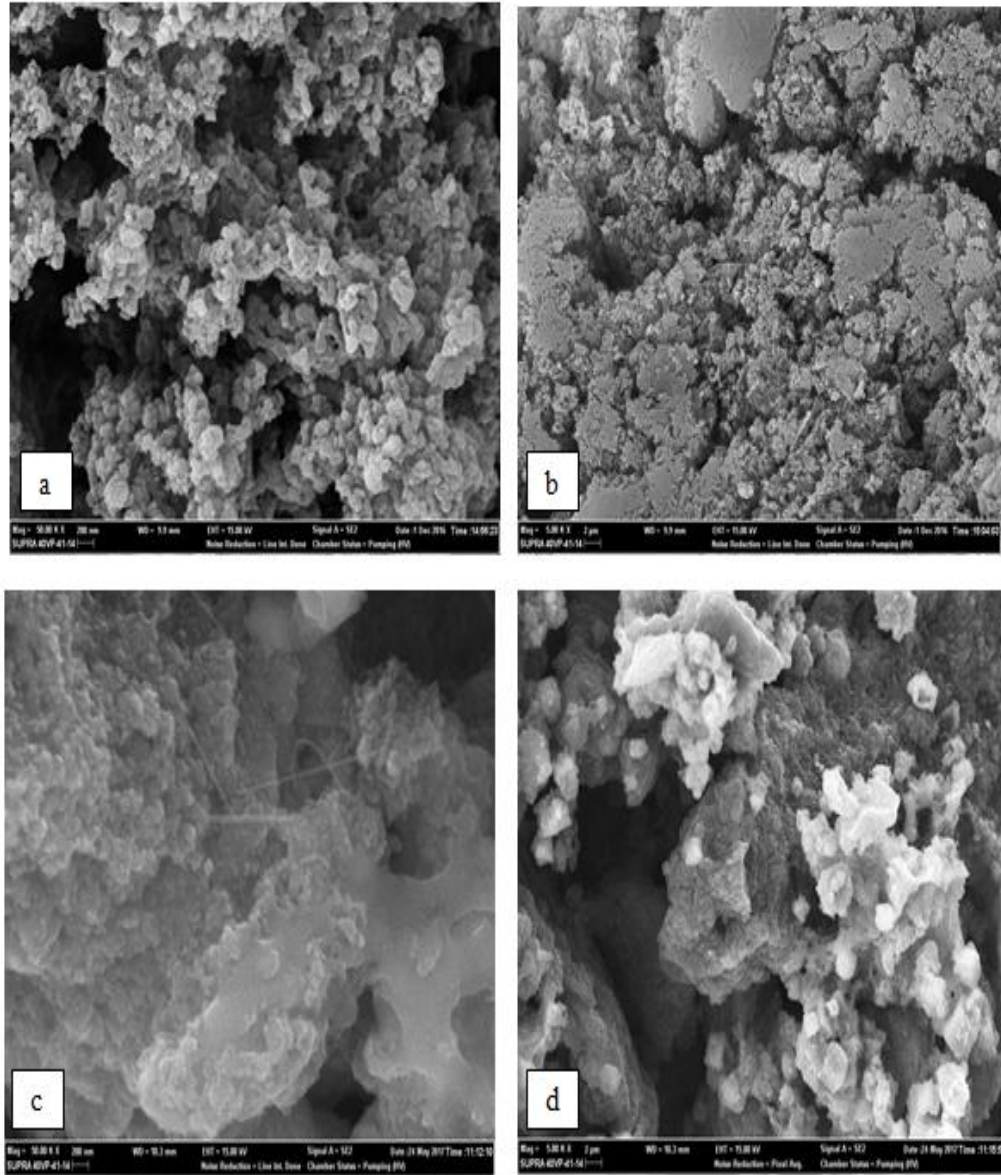
*Ağırlık farkından hesaplandı

^bBeckman's formülü ile hesaplandı

K: Karbonizasyon işlemi

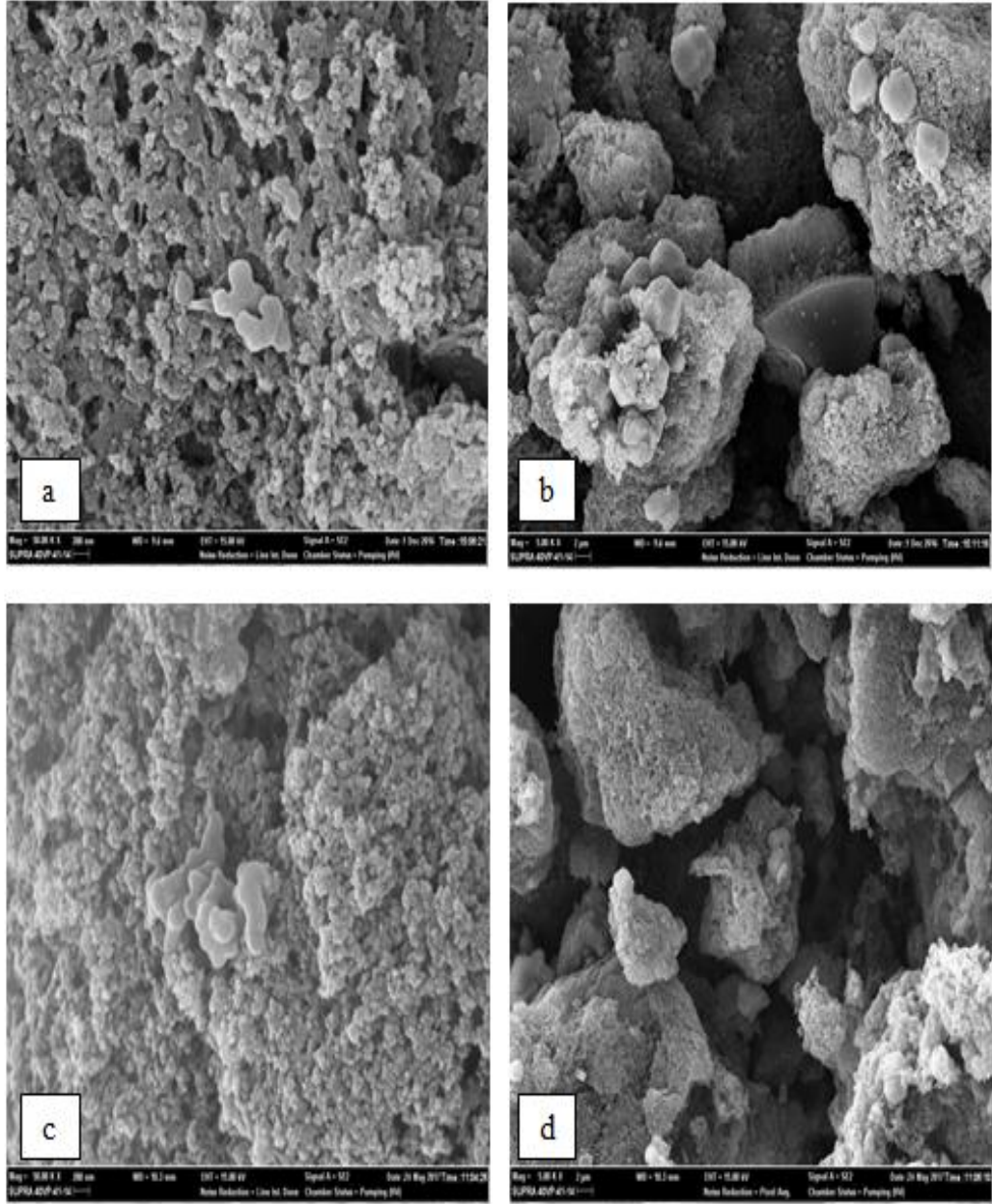
9.3.2. Karbonize numunelerin SEM analiz sonuçları

1M NaOH + 1M HCl + %20 NaCl (AK-NaClT) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.47'de verilmiştir.



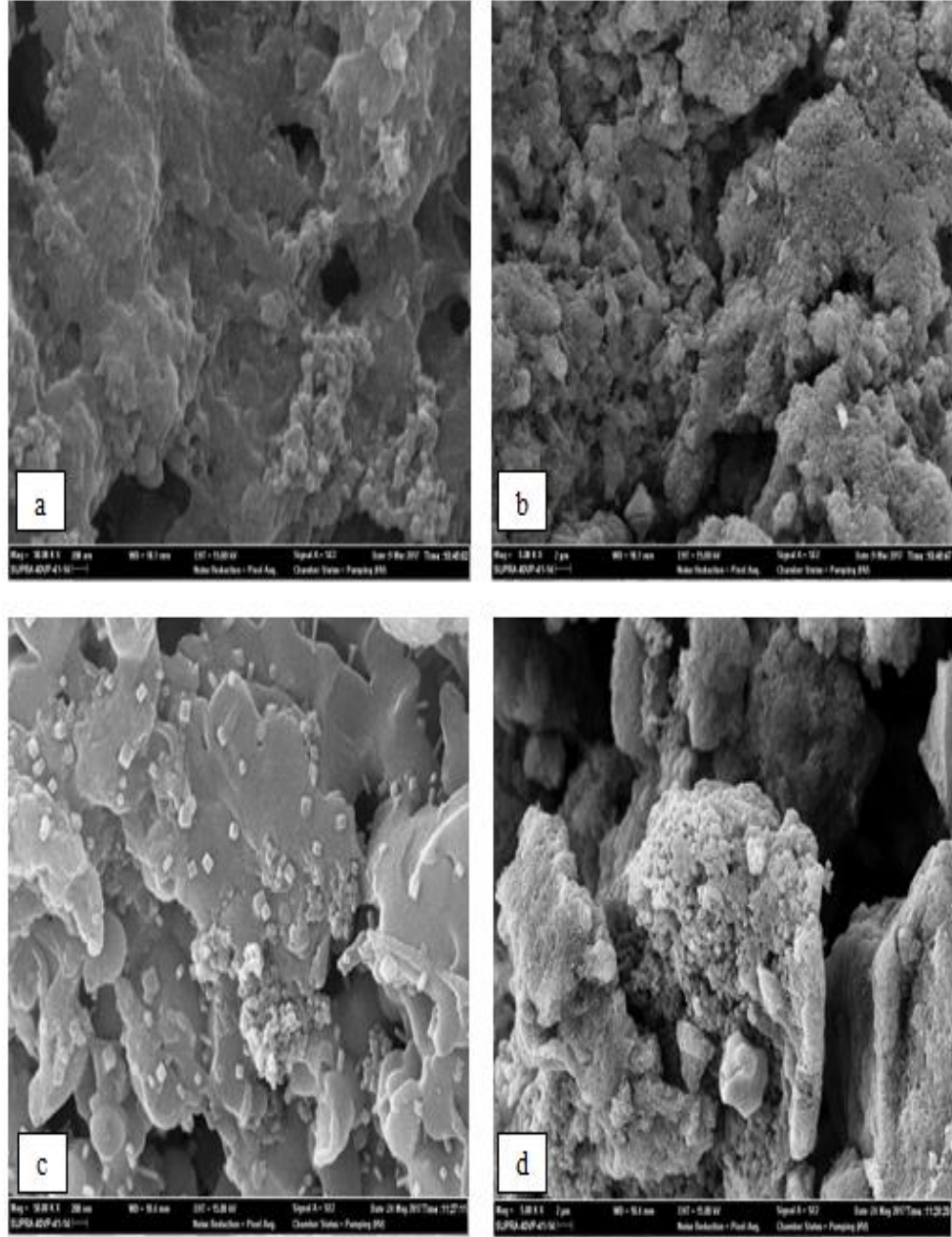
Şekil 9.47 1M NaOH + 1M HCl + %20 NaCl (AK-NaClT) aktivasyon sonrası karbonizasyonun etkisi (karbonizasyon öncesi -a:50.000X, b:5.000X; karbonizasyon sonrası - c:50.000X, d:5000X) (Kimyasal bozunurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

1M NaOH + 1M HCl (AK-NaCl) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.48'de verilmiştir.



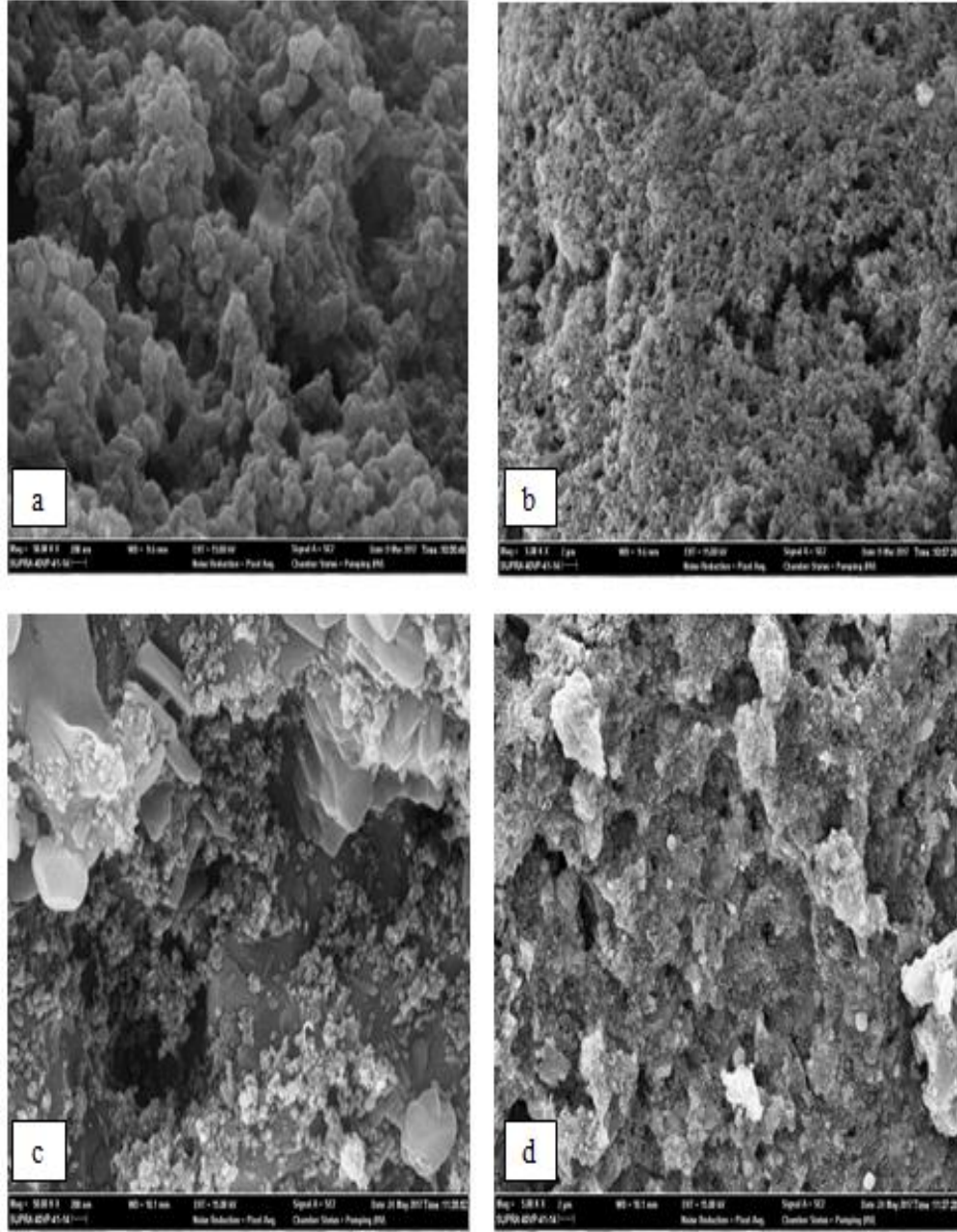
Şekil 9.48 1M NaOH + 1M HCl (AK-NaCl) aktivasyon sonrası karbonizasyonun etkisi (karbonizasyon öncesi -a:50.000X, b:5.000X; karbonizasyon sonrası - c:50.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaClNFT-%) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.49'da verilmiştir.



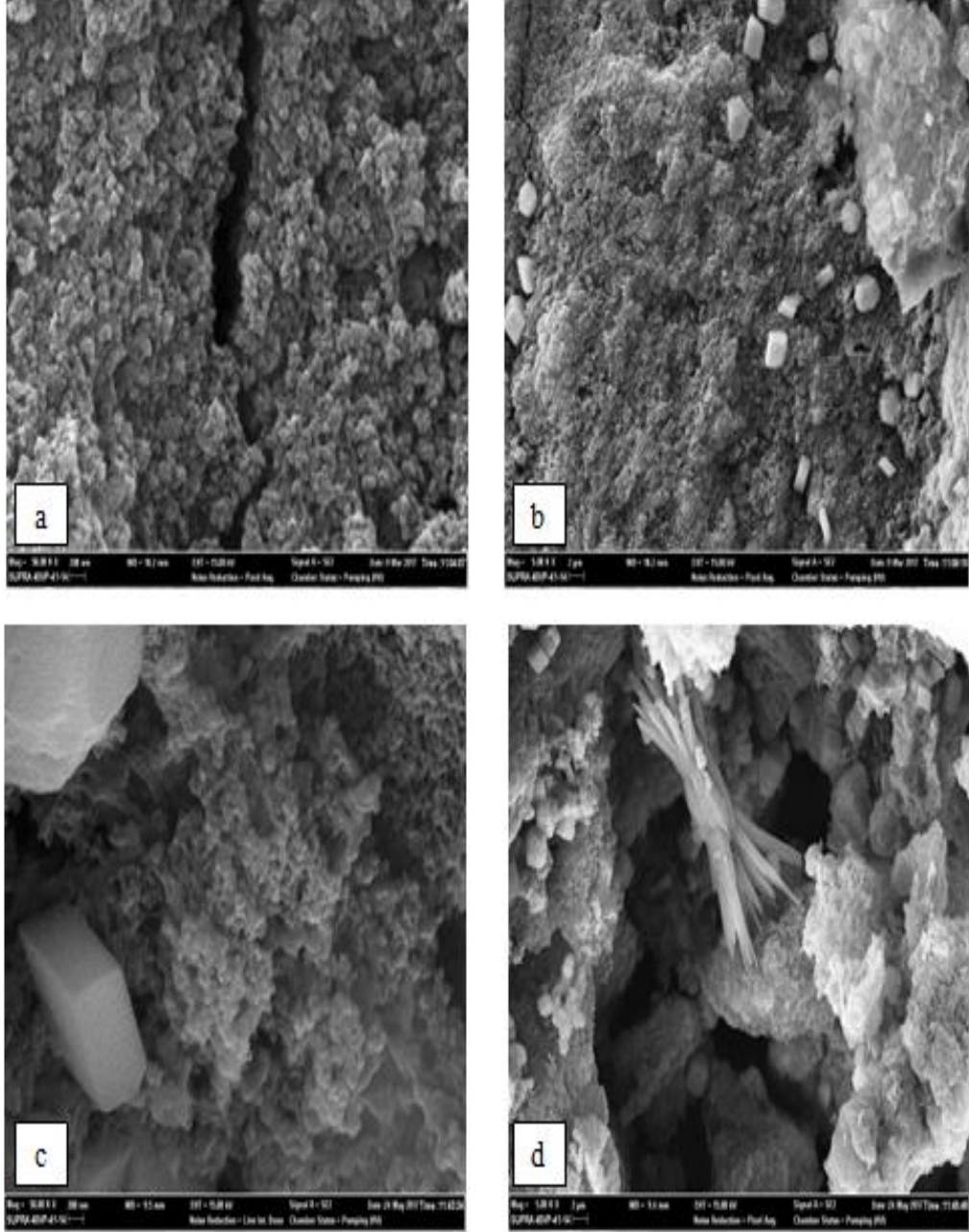
Şekil 9.49 1M NaOH + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF + %20 NaCl (AK-NaClNFT-%) aktivasyon sonrası karbonizasyonun etkisi (karbonizasyon öncesi - a:50.000X, b:5.000X; karbonizasyon sonrası - c:50.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C'de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

1M NaOH + %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.50’de verilmiştir.



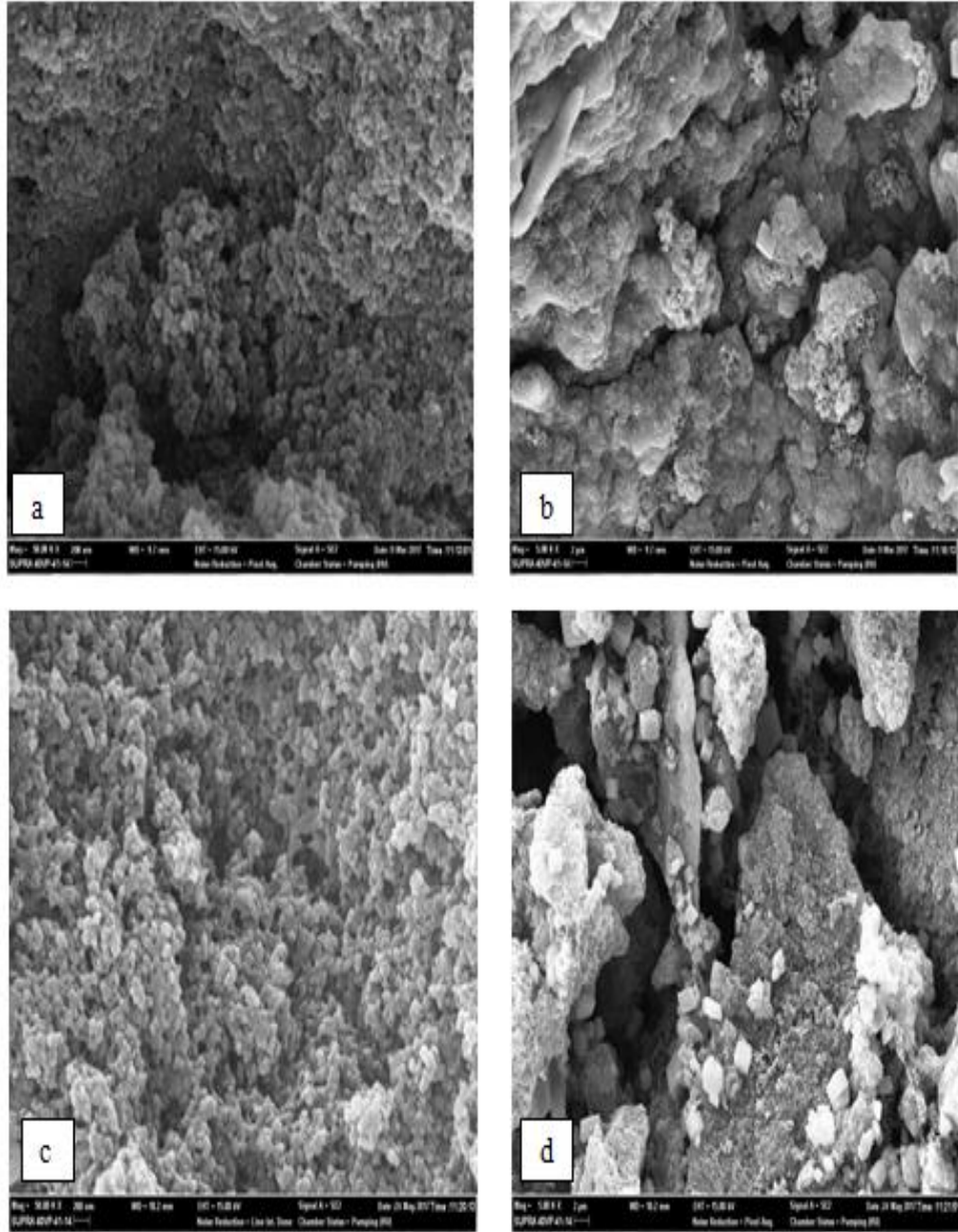
Şekil 9.50 1M NaOH + %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) aktivasyon sonrası karbonizasyon etkisi (karbonizasyon öncesi - a:50.000X, b:5.000X; karbonizasyon sonrası - c:50.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF+ % 20 NaCl (AK-NaClNFT-M) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.51’de verilmiştir.



Şekil 9.51 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF+ % 20 NaCl(AK-NaClNFT-M) aktivasyon sonrası karbonizasyon etkisi (karbonizasyon öncesi - a:50.000X, b:5.000X; karbonizasyon sonrası - c:50.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.52’de verilmiştir.



Şekil 9.52 1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) aktivasyon sonrası karbonizasyon etkisi (karbonizasyon öncesi - a:50.000X, b:5.000X; karbonizasyon sonrası - c:50.000X, d:5000X) (Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

9.3.3. Karbonize numunelerin yüzey alanı analizi

Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon uygulaması sonrası karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün, BET teorisi kullanılarak belirlenen yüzey alanları ve gözenek boyut analizleri Çizelge 9.9'da verilmiştir.



Çizelge 9.9 Karbonizasyon çalışması öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz değerleri(Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

	AK-NaCIT	AK-NaCIT-K	AK-NaCl	AK-NaCl-K	AK-NaCINFT-%	AK-NaCINFT-%-K	AK-NaFCINT-%
S_{BET} (m²/g)	35,45	114,44	30,58	101,2	9,55	35,64	10,4
S_{ext} (m²/g)	39,7	40,74	35,23	42,77	9,5	22,7	10,78
S_{mic} (m²/g)	0	73,7	0	58,43	0,05	12,95	0
V_t (cm³/g)	0,125	0,121	0,117	0,12	0,039	0,073	0,042
V_{mic} (cm³/g)	0	0,04	0	0,033	0	0,007	0
V_{mezo} (cm³/g)	0,125	0,081	0,117	0,087	0,039	0,066	0,042
ort gözenek genişliği (m²/cm³)	0,014	0,00407	0,015	0,0046	0,016	0,0082	0,016
gözenek büyüklüğü (Å°)	141,14	42,37	153,354	47,57	162,91	82,31	163,74

Çizelge 9.9(Devamı) Karbonizasyon çalışması öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz değerleri(Kimyasal bozundurma:140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda sıcaklığında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL). Aktivasyon:baz uygulaması, oda koşulunda 1 gece; asit uygulaması, oda koşulunda 2 saat; tuz uygulaması, 70°C’de 1 saat. Karbonizasyon: 550 °C sıcaklık, 3 saat karbonizasyon süresi, inert N₂ (g) ortamı ve 10 °C/dk ısıtma hızı).

	AK-NaFCINT-%-K	AK-NaCINFT-M	AK-NaCINFT-M-K	AK-NaFCINT-M	AK-NaFCINT-M-K
S_{BET} (m²/g)	55,18	29,62	51,81	24,14	55,7
S_{ext} (m²/g)	26,35	33,86	40,56	27,28	30,09
S_{mic} (m²/g)	28,83	0	11,25	0	25,61
V_t (cm³/g)	0,095	0,109	0,109	0,099	0,098
V_{mic} (cm³/g)	0,016	0	0,007	0	0,014
V_{mezo} (cm³/g)	0,079	0,109	0,102	0,099	0,084
ort gözenek genişliği (m²/cm³)	0,007	0,015	0,0084	0,016	0,007
gözenek büyüklüğü (Å°)	69,18	146,99	84,47	163,89	71,07

9.4. Elde Edilen Katı Ürünün Karbon Esaslı Malzemeler İle Karşılaştırılması

Çalışmanın bu bölümünde kimyasal bozundurma sonrası 1M NaOH + 1M HCl + %20 NaCl aktivasyon uygulaması sonucunda elde edilen katı ürünün bazı fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri, karbon esaslı malzemelerden aktif karbon, karbon siyahı, grafit ve piroliz çarı ile karşılaştırılmıştır.

9.4.1. Elementel ve kısa analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Atık lastik, elde edilen katı ürün, ticari aktif karbon, karbon siyahı, grafit ve piroliz çarının elementel ve kısa analiz sonuçları Çizelge 9.10'da verilmiştir. Ayrıca elde edilen katı ürünün literatürde verilen piroliz çarı değerleri ile karşılaştırması Çizelge 9.11'de verilmiştir.

Çizelge 9.10 Atık lastik, katı ürün, aktif karbon, karbon siyahı, grafit ve piroliz çarının elementel ve kısa analiz değerleri.

Wt, %	Atık Lastik	Katı ürün	Karbon siyahı	Aktif karbon	Grafit	Piroliz Çarı (Portofino, vd., 2013)
Sabit karbon	28,31	45,1	96,5	84,75	98,4	71,99
Uçucu madde	64,75	45,01	1,9	10,44	0,7	5,65
Kül	6,94	5,6	0,3	3,17	0,69	21,92
Nem	0	4,29	1,3	1,64	0,2	-
C	84,77	66,18	98,7	63,011	96,37	71,62
H	8,07	5,93	0,4	1,83	0,06	1,98
N	1,88	0	-	-	1,42	0,14
O^a	3,96	23,71	-	33,32		24,66
S	1,32	4,18	0,6	1,84	<0,001	1,6
GHV^b (Mj/kg)	38,2*	31,09*	35,18	20,6	-	24,66

*Kalorimetre cihazında analiz edildi ^aAğırlık farkından hesaplandı ^bBeckman's formülü ile hesaplandı

Çizelge 9.11 Literatürde verilen piroliz çarları ve katı ürünün kimyasal özellikleri.

Yazar	Reaktör tipi	Sıc. (°C)	Kısa Analiz (% ağı.)				Elementel Analiz (%ağı.)					GHV ^h (Mj/kg)	S _{BET} (m ² /g)
			Nem	UM	SK	Kül	C	H	N	O	S		
Katı ürün	Kimyasal bozunma	140	4,29	45,01	45,1	5,6	66,18	5,93	0	23,7	4,18	31,12	21,36
	Kimyasal bozunma ve karbonizasyon	550	-	-	-	-	72,48	2,06	0	23,23	2,23	25,25	114,44
Portofino vd., 2013	Sürekli laboratuvar ölçekli sistem	850	-	3,10	78,9	18,0	77,02	1,74	0,17	2,19	0,88		
		925	-	4,39	77,51	18,10	76,23	1,88	0,19	2,48	1,12		
		1000	-	5,65	71,99	21,92	71,62	1,98	0,14	2,85	1,6		
Lopez vd., 2010	Konik hareketli yatak	425	-	-	-	7,3	86,5	0,7	0,3		3,6		46,5
		500	-	-	-	7,3	86,9	0,8	0,5		3,3		65,2
		600	-	-	-	7,1	86,6	0,7	0,4		2,1		116,3
Acevedo vd., 2013	Sabit yatak	850	-	-	-	20,4	73,9	0,4	0,4	3,5	2,54		68
	Döner fırın	850	-	-	-	17,2	77,4	0,4	0,4	3,1	2,28		57
Undri vd.,2013	Mikrodalga piroliz		-	1,77	89,3	7,93	89,33	0,35	0,15	7,87	2,33	35±4	49

Çizelge 9.11(Devamı) Literatürde verilen piroliz çarları ve katı ürünün kimyasal özellikleri.

Yazar	Reaktör tipi	Sic. (°C)	Kısa Analiz (% ağı.)				Elementel Analiz (%ağ.)					GHV ^h (Mj/kg)	SBET (m ² /g)
			Nem	UM	SK	Kül	C	H	N	O	S		
Katı ürün	Kimyasal bozunma	140	4,29	45,01	45,1	5,6	66,18	5,93	0	23,7	4,18	31,12	21,36
	Kimyasal bozunma ve karbonizasyon	550	-	-	-	-	72,48	2,06	0	23,23	2,23	25,25	114,44
Alkhabit vd.,2015	Sabit yataklı kesikli reaktör	500	-	-	-	-	79,79	1,25	0,34	1,4	2,24		
Napoli vd.,1997	Cam tüp	380	-	-	-	-	88,8	3,8	0,2		1,0		
		450	-	7,1		8,4	88,0	1,7	0,3		1,1	31,4	
		550	-	3,5		7,7	89,4	0,3	0,1		0,8	30,9	
Huang ve Tang, 2009	Kapasitif radyofrekanslı plazma teknolojisi	1527	-	-	-	10,24	84,86	2,86	<0,3		2,04	32,86	70
Murillo vd.,2006	Sabit yatak	550	0,09	0,67	90,8	8,41	90,27	0,26	0,16		1,22		

Çizelge 9.11(Devamı) Literatürde verilen piroliz çarları ve katı ürünün kimyasal özellikleri.

Yazar	Reaktör tipi	Sıc. (°C)	Kısa Analiz (% ağı.)				Elementel Analiz (%ağ.)					GHV ^h (Mj/kg)	S _{BET} (m ² /g)
			Nem	UM	SK	Kül	C	H	N	O	S		
Katı ürün	Kimyasal bozunma	140	4,29	45,01	45,1	5,6	66,18	5,93	0	23,7	4,18	31,12	21,36
	Kimyasal bozunma ve karbonizasyon	550	-	-	-	-	72,48	2,06	0	23,23	2,23	25,25	114,44
Antoniou ve Zabaniotou, 2015	Döner fırın ^a	450				13,06	79,32	3,55	3,19	11,82	2,12	31,26	62,55
		500				15,61	84,44	0,97	1,23	11,09	2,27	30,18	66,62
		550				16,04	82,25	1,17	0,44	13,81	2,33	29,75	67,86
		600				18,77	82,21	1,08	0,12	10,87	2,72	29,67	70,22
Hofman ve Pietrzak, 2011	Yatay fırın	550				6,5	83	1,4	0,4	13,5	1,7		32
		800				4,4	78,5	0,5	0,3	18,3	2,4		100
		550 ^c				5,2	90,4	0,6	0,3	7,8	0,9		210
		800 ^c				4,2	93,2	0,5	0,3	5,6	0,4		574

Çizelge 9.11(Devamı) Literatürde verilen piroliz çarları ve katı ürünün kimyasal özellikleri.

Yazar	Reaktör tipi	Sıc. (°C)	Kısa Analiz (% ağı.)				Elementel Analiz (%ağ.)					GHV ^h (Mj/kg)	S _{BET} (m ² /g)
			Nem	UM	SK	Kül	C	H	N	O	S		
Katı ürün	Kimyasal bozunma	140	4,29	45,01	45,1	5,6	66,18	5,93	0	23,7	4,18	31,12	21,36
	Kimyasal bozunma ve karbonizasyon	550	-	-	-	-	72,48	2,06	0	23,23	2,23	25,25	114,44
Gupta vd.,2012	900 °C'de aktivasyon	500				10,89	78,76	1,06	0,29	7,04	1,96		562
Li vd.,2015	Sabit yataklı kuvars	600	1,21	9,67	68,66	20,46	83,23		0,69	8,66	2,39		85,4
		600 ^d	1,23	5,25	84,87	8,65	83,63		1,08	11,14	1,70		98,6
		600 ^e	1,20	7,64	90	1,16	83,89		1,55	12,37	1,10		108,3
Roy vd., 1995	Vakum piroliz	500	0,2	2,8	85,8	11,4	93,3	0,8	0,8	2,1	3,0		151,5
Diez vd.,2005	Döner yataklı reaktör	550	0,9	2,9		14,3	94,9	0,7	0,3	<0,1	3,8	28,7	
	Laboratuvar ölçekli sabit reaktör	550	1,0	1,2		16,5	95,9	0,5	0,2	<0,1	3,3	28,6	

Çizelge 9.11(Devamı) Literatürde verilen piroliz çarları ve katı ürünün kimyasal özellikleri.

Yazar	Reaktör tipi	Sıc. (°C)	Kısa Analiz (% ağı.)				Elementel Analiz (%ağ.)					GHV ^h (Mj/kg)	S _{BET} (m ² /g)
			Nem	UM	SK	Kül	C	H	N	O	S		
Katı ürün	Kimyasal bozunma	140	4,29	45,01	45,1	5,6	66,18	5,93	0	23,7	4,18	31,12	21,36
	Kimyasal bozunma ve karbonizasyon	550	-	-	-	-	72,48	2,06	0	23,23	2,23	25,25	114,44
Lopez vd.,2011	Pilot disitilasyon	550	0,4	1,8	91,3	12,5	86,3	0,3	0,3	1,2	2,8	29,7	64
Mui vd.,2010	Havalı fırın	500				8,96	81,24	2,02	0,24		1,67		156
Cunliffe& Williams, 1998	Statik yataklı reaktör	500	0,4	2,8		11,9	90,6	0,9	0,7		2,3	30,5	71 ^g

h: En yüksek ısı değeri; UM:Uçucu madde; SK: Sabit karbon; K: karbon; H: hidrojen; N: azot; O: oksijen; S: kükürt ; a: paslanmaz çelik borulu reaktörde KOH kullanılarak AL çarının kimyasal aktivasyonu (400-850 °C); c:KOH ile kimyasal aktivasyon; d:2 M H₂SO₄ ile aktivasyon; e: 4 M HNO₃ ile aktivasyon g: asid ile ekstre edilmiş

9.4.2.FT-IR analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Katı ürünün FT-IR analiz sonuçları, literatürde verilen piroliz çarı, ticari aktif karbon ve karbon siyahı, CNT çeşitlerinin FT-IR spektrumları ile karşılaştırılması Çizelge 9.12 ve Çizelge 9.13'de verilmiştir.



Çizelge 9.12 Atık lastik, katı ürünün FT-IR analizi spectrum değerleri ve literatürde verilen piroliz çarı, aktif karbon ve karbon siyahı değerleri karşılaştırması.

Atık Lastik (cm ⁻¹)	Katı ürün (cm ⁻¹)	Piroliz Çarı (cm ⁻¹) (Gupta, vd.,2012)	Aktif Karbon (cm ⁻¹) (Belhachemi, vd., 2014)	Karbon siyahı (cm ⁻¹) (Ju, vd., 2015)	Açıklama
-	3382	3428	3230	3400	O-H titreşim piki (Li, vd., 2016)
2915	2919	-	-	-	alifatik C-H bağının asimetrik olmayan titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
2847	2850	-	2891	-	alifatik C-H bağının simetrik titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
-	2160	-	-	-	C≡C titreşim piki (OChemOnline, 2011)
-	2031	-	-	-	C≡C titreşim piki (OChemOnline, 2011)
-	-	1736	1710	-	Karboksilik gruplarda C=O titreşim piki (Zhao, vd., 2015)
-	-	-	-	1705	C-O titreşim piki (Çetinkaya, 2015)
-	1618	1591	-	-	Karboksilik gruplarda C=O titreşim piki (Zhao, vd., 2015)
1536	-	-	1567	-	Aromatik halkada C=C bağı titreşim piki (Genceli, 2000)
1427	1443	-	-	-	C-H bağlarının deformasyon titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
-	-	-	1400	-	C-C titreşim piki (Balachandran M.,2014)
1371	1374	-	-	1300	C-O titreşim piki(Wua&Zhou, 2009)
1250	-	-	-	-	C-O titreşim piki (Çetinkaya, 2015)
-	1164	-	-	-	C=S bağı titreşim piki (Genceli, 2000; Borah, 2004)
		1103	-	-	C-O titreşim piki(Wua&Zhou, 2009)
1024	1034	-	1068	950	C-C titreşim piki (Sarıcı Özdemir, 2008; Merey, 2015)
957	-	-	-	-	C=C titreşim piki (Borah, 2004)
906	-	-	-	-	C=C titreşim piki (Fayazi, vd., 2016)
810	869	-	852	-	C-H titreşim piki (Li, vd., 2016)
780	-	-	-	-	C-H titreşim piki (Li, vd., 2016)
-	600	-	-	-	C-C titreşim piki (Tiryaki, 2013)
510	522	-	-	-	C-C titreşim piki (Tiryaki, 2013)
438,89	-	-	-	-	450-600 cm-1 band aralığı Cα - Cβ - S - S - Cα' - Cβ' yapısında S-S bağlarının titreşim piki (Li, vd., 2002)

Çizelge 9.13 Atık lastik, katı ürünün FT-IR analizi spectrum değerleri ve litartürde verilen grafit ve CNT çeşitleri değerleri karşılaştırması.

Atık Lastik (cm ⁻¹)	Katı ürün (cm ⁻¹)	Grafit (cm ⁻¹) (Lee, vd., 2013)	SCNT (cm ⁻¹) (Singh, vd., 2008)	MCNT (cm ⁻¹) (Cabral, vd., 2013)	MMCNT (cm ⁻¹) (Fayazi, vd., 2016)	Açıklama
-	3382	3410	3436	3400	3438	O-H titreşim piki (Li, vd., 2016)
2915	2919	-	2917	2900	2922	alifatik C-H bağının asimetric olmayan titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
2847	2850	-	-	-	-	alifatik C-H bağının simetric titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
-	2160	-	-	-	-	C≡C titreşim piki (OChemOnline, 2011)
-	2031	-	-	-	-	C≡C titreşim piki (OChemOnline, 2011)
-	-	1720	-	-	-	Karboksilik gruplarda C=O titreşim piki (Zhao, vd., 2015)
-	-	-	-	-	-	C-O titreşim piki (Çetinkaya, 2015)
-	1618	1620	1627	1630	1633	Karboksilik gruplarda C=O titreşim piki (Zhao, vd., 2015)
1536	-	-	-	-	-	Aromatik halkada C=C bağı titreşim piki (Genceli, 2000)
1427	1443	-	-	-	-	C-H bağlarının deformasyon titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
-	-	-	1392	1385	-	C-C titreşim piki (Balachandran M.,2014)
1371	1374	1380	-	-	-	C-O titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
1250	-	-	-	-	-	C-O titreşim piki (Çetinkaya, 2015)
-	1164	-	-	-	-	C=S bağı titreşim piki (Genceli, 2000; Borah, 2004)
-	-	-	-	-	-	C-O titreşim piki (Wua&Zhou, 2009)
1024	1034	1070	1022	1100	1032	C-C titreşim piki (Sarıcı Özdemir, 2008; Merey, 2015)
957	-	-	-	-	-	C=C titreşim piki (Borah, 2004)
906	-	-	-	-	893	C=C titreşim piki (Fayazi, vd., 2016)
810	869	-	-	700	-	C-H titreşim piki (Li, vd., 2016)
780	-	-	-	-	-	C-H titreşim piki (Li, vd., 2016)
-	600	-	-	-	-	C-C titreşim piki (Tiryaki, 2013)
-	-	-	-	-	558	Fe-O titreşim piki (Fayazi, vd., 2016)
510	522	-	-	-	-	C-C titreşim piki (Tiryaki, 2013)
438,89	-	-	-	-	-	450-600 cm ⁻¹ band aralığı Cα - Cβ - S - S - Cα' - Cβ' yapısında S-S bağlarının titreşim piki (Li, vd., 2002)

9.4.3. Yüzey alanı ve yoğunluk analiz sonuçları karşılaştırılması

Katı ürünün yoğunluk ve pH analizi değerleri ile literatürde verilen piroliz çarı, karbon siyahı, aktif karbon, grafit, CNT'ün yoğunluk değerleri karşılaştırılması Çizelge 9.14'de verilmiştir. Ticari aktif karbon, karbon siyahı, grafit ile karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi değerleri Çizelge 9.15'de verilmiştir.

Çizelge 9.14 Katı ürünün yoğunluk ve pH analizi değerleri ve literatürde verilen piroliz çarı, karbon siyahı, aktif karbon, grafit, CNT'ün yoğunluk değerleri.

	Katı ürün	Piroliz çarı (Martí'nez, vd., 2013)	Aktif karbon	Karbon siyahı	Grafit ^(c)	CNT ^(d)
Yoğunluk (g /cm ³)	1,36	0,9	1,77 ^(a)	1,86 ^(b)	2,11	0,03-0,11
pH	9,07	-	9,5	8,43	-	-

^aAl-Qodah and Shawabkah, 2009; ^bBirla Carbon Company, 2013; ^cGraphenea Company, 2016; ^dBirch, vd., 2013

Çizelge 9.15 Ticari aktif karbon, karbon siyahı, grafit ile karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi değerleri.

	AK	KS	GR	AK-NaCl	AK-NaCl-K	AK-NaCl	AK-NaCl-K	AK-NaClFT-%	AK-NaClFT-%-K
S_{BET} (m²/g)	803,68	37,68	1,64	35,45	114,44	30,58	101,2	9,55	35,64
S_{ext} (m²/g)	387,57	32,82	1,42	39,7	40,74	35,23	42,77	9,5	22,7
S_{mic} (m²/g)	392,11	4,86	0,23	0	73,7	0	58,43	0,05	12,95
V_t (cm³/g)	0,64	0,11	0,008	0,125	0,121	0,117	0,12	0,039	0,073
V_{mic} (cm³/g)	0,019	0,02	0	0	0,04	0	0,033	0	0,007
V_{mezo} (cm³/g)	0,621	0,09	0,008	0,125	0,081	0,117	0,087	0,039	0,066
ort gözenek genişliği (m²/cm³)	0,0032	0,012	0,019	0,014	0,00407	0,015	0,0046	0,016	0,0082
gözenek büyüklüğü (Å)	33,16	117,76	195,31	141,14	42,37	153,354	47,57	162,91	82,31

AK: Aktif karbon, KS: Karbon siyahı, GR: Grafit, K: Karbonizasyon sonrası

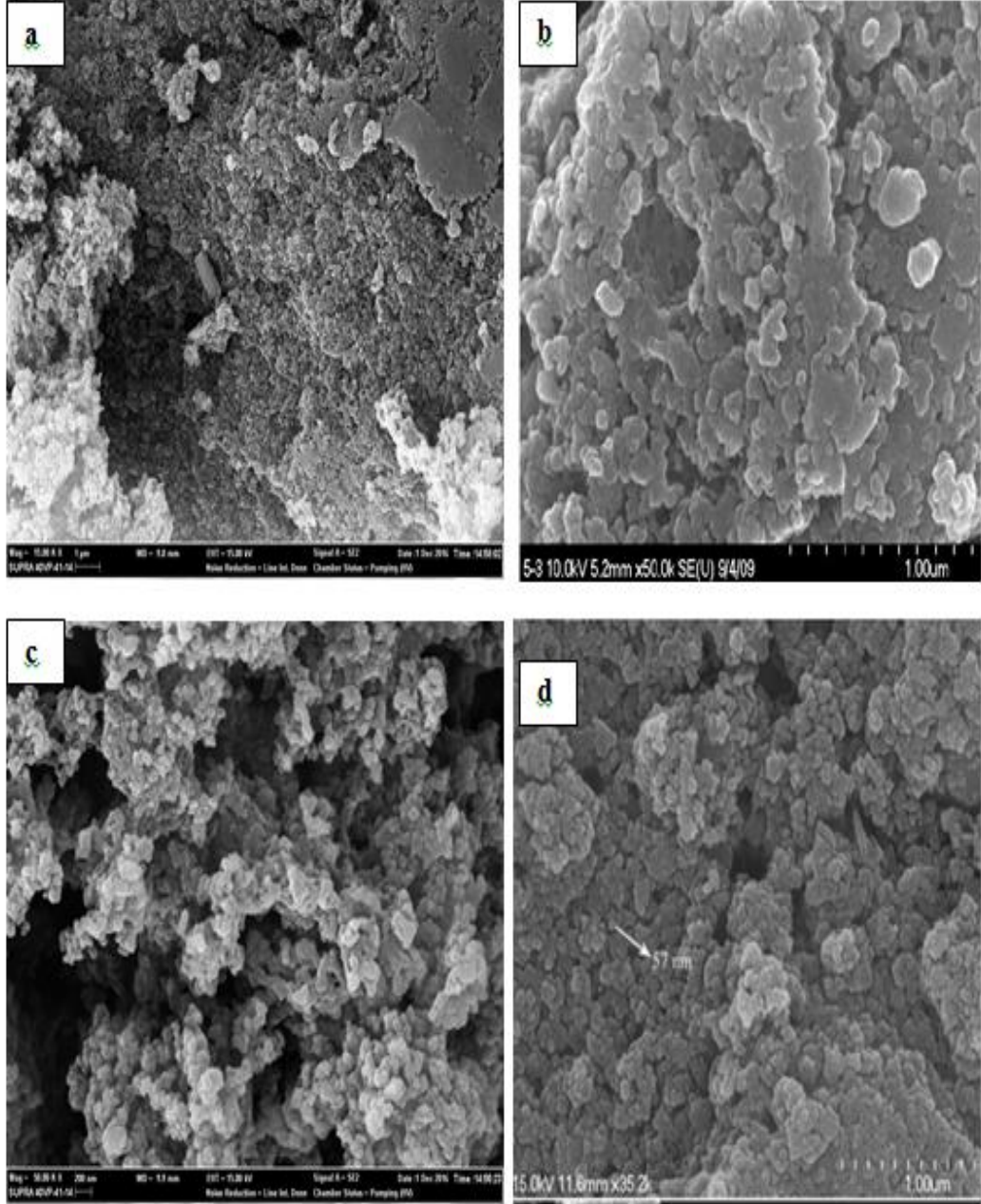
Çizelge 9.15(Devamı) Ticari aktif karbon, karbon siyahı, grafit ile karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi değerleri.

	AK-NaFCINT-%	AK-NaFCINT-%-K	AK-NaCINFT-M	AK-NaCINFT-M-K	AK-NaFCINT-M	AK-NaFCINT-M-K
S_{BET} (m²/g)	10,4	55,18	29,62	51,81	24,14	55,7
S_{ext} (m²/g)	10,78	26,35	33,86	40,56	27,28	30,09
S_{mic} (m²/g)	0	28,83	0	11,25	0	25,61
V_t (cm³/g)	0,042	0,095	0,109	0,109	0,099	0,098
V_{mic} (cm³/g)	0	0,016	0	0,007	0	0,014
V_{mezo} (cm³/g)	0,042	0,079	0,109	0,102	0,099	0,084
ort gözenek genişliği (m²/cm³)	0,016	0,007	0,015	0,0084	0,016	0,007
gözenek büyüklüğü (Å°)	163,74	69,18	146,99	84,47	163,89	71,07

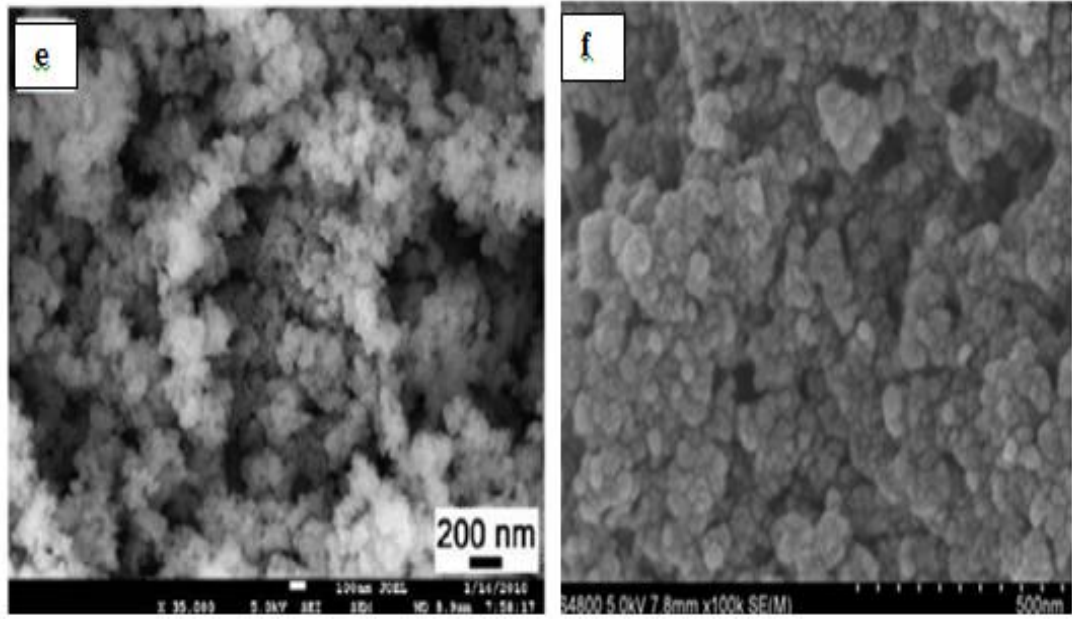
AK: Aktif karbon, KS: Karbon siyahı, GR: Grafit, K: Karbonizasyon sonrası

9.4.4. SEM analiz sonuçları karşılaştırılması

Katı ürün SEM analiz sonuçlarının literatürde verilen piroliz çarı, aktif karbon, karbon siyahı ve CNT ile karşılaştırılması Şekil 9.53’de verilmiştir.



Şekil 9.53 Katı ürün ile literatürde verilen aktif karbon, karbon siyahı, CNT ve piroliz çarı SEM görüntüleri karşılaştırılması (Katı ürünler; a: 5.000X=2 μ m; c: 50.000X=200 nm; Aktif karbon, b: 1 μ m (Fang, vd., 2015); Karbon siyahı, d:1 μ m (Zhang, vd., 2015)).



Şekil 9.53(Devamı) Katı ürün ile literatürde verilen aktif karbon, karbon siyahı, CNT ve piroliz çarı SEM görünüşleri karşılaştırılması (CNT, e: 200 nm (Iranifam, 2016); Piroliz çarı, f: 200nm (Seng-eiada and Jitkarnkaa, 2016)).

9.4.5. XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Kimyasal bozundurma deneysel çalışmalar sonucu elde edilen katı ürünlerde XRD analizleri sonucunda genellikle dolgu maddesi olarak kullanılan CaCO_3 , aktivasyon kimyasalı olan ZnO ve Si bileşenli katkı maddeleri kaynaklı Ca elementi, ZnS ve SiC gibi bileşenler belirlenmiştir.

9.4.6. TGA analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Kimyasal bozundurma deneysel çalışmalar sonucu elde edilen katı ürünler, aktivasyon çalışmalarına bağlı olarak yapılan TGA analizlerinde 20 – 800 °C sıcaklık aralığında en az %45 bozunduğu ve tüm çalışmalar sonucu elde edilen katı ürünlerde endotermik pikler belirlenmiştir.

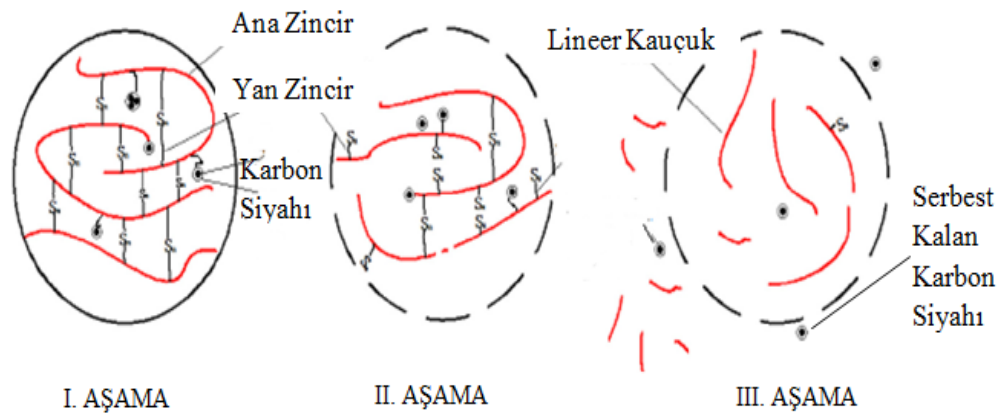
10. TARTIŞMA

Yapılan ön çalışmaların sonuçlarının verildiği Çizelge 9.1 incelendiğinde; 140 °C sıcaklıkta %96 H₂SO₄ çözeltisinin kullanıldığı H₂SO₄/AL (g/g) farklı oranları (30,67; 18,4; 15,34; 12,27; 7,36) ile yapılan deneylerde AL numunelerinin 20 dk jelleşme süresi sonunda 7,36 oranı hariç diğer oranlarda şişme ve jelleşme olayları gözlenmiştir. Ancak %80 ve %60 derişime sahip H₂SO₄ çözeltilerinin kullanıldığı farklı H₂SO₄/AL (g/g) oranları ile yapılan deneylerde AL numunelerinde şişme ve jelleşme olaylarının gözlenmediği, ancak AL numunelerinin çözelti içinde iskelet oluşturduğu görülmüştür. En fazla AL numunesinin jelleştirilebileceği H₂SO₄/AL (g/g) oranının 12,27 olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, daha sonraki tüm deneysel çalışmalarda 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) oranı sabit tutulmuştur. Sıcaklığın jelleşme süresine etkisinin incelendiği çalışma sonuçlarının verildiği Şekil 9.2’de jelleşme sürelerinin sıcaklığa bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Genel olarak polimerlerin çözünmesi incelendiğinde; çözünme olayının iki aşamada gerçekleştiği ifade edilmektedir. Çizelge 9.1 ve Şekil 9.2’de gözlemlenen sonuçlar 2017 yılında yapılan bir çalışma ile de desteklenmektedir. Wang vd., kimyasal bozunmanın kauçuğun ana zinciri ve kükürt çapraz bağının kırılması ile gerçekleşen bir süreç olduğunu, bu sürecin şişme ve bozunma olmak üzere iki adımda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Çözücü içinde lastik kauçuğunun şişmesi ve bozunması, zaman ve sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık ne kadar yüksekse, belirli bir derecede şişme ya da bozunma için gereken sürenin o kadar az olduğu görülmektedir (Frantzis, 2004; Presti, 2013). Sıcaklık 200 °C’yi aştığında bozunma hızlanmaktadır (De, vd., 2005). Isıtılmış çözücü ile kauçuk temas ettiği zaman çözücü içinde kauçuğun erimesinden dolayı lastik içindeki kauçuğun bozunması meydana gelmektedir. Çapraz bağ ağının bozunması, kauçuk içine çözücünün daha fazla absorplanması için olanak sağlamaktadır. Genel olarak doğal kauçuğun 143 °C’de bozunmaya başladığını vurgulamışlardır (Wang, vd., 2017).

Literatürde çözücü moleküllerinin önce polimer örgüsü içerisine difüzlenerak onu şişirdiği ve jelleştirdiği, ikinci aşamada ise jel çözeltisi verecek şekilde polimerin çözücü içerisinde dağıldığı bilgisine rastlanmaktadır (Saçak, 2005). Bozunma süreci, S-S, C-S ve C-C bağlarının kırılmasını içerir, bu durum da çapraz bağlı bağlar (devulkanizasyon) ve ana zincir bağlarının bozunmasına yol açtığı ifade edilmektedir

(Wang, vd., 2017). Kauçuğun devulkanizasyon proseslerinde, kauçuk yapısında bulunan polisülfid bağları kırılarak devulkanizasyon gerçekleştiği rapor edilmiştir (Myers, vd., 1997; Scholl, vd., 1997). Devulkanize edilmiş kauçuk üretmede, yeterli polisülfid çapraz bağlarını bozundurmak için OH^- iyonları içeren sulu çözücü ile yaklaşık 150 °C sıcaklığın altında çalışılarak hidroksit iyonlarının benzer organik moleküllerde polisülfid bağlarını kimyasal olarak kirdiği belirtilmiştir (Nicholas, 1979). Devulkanizasyon reaksiyonu boyunca çözücüde serbest kalan kauçuk polimerin çözülmesiyle reaksiyonun iyileştirilebildiği düşünülmektedir. Dahası alkali metal hidroksit iyonları içeren sulu çözücüde öncelikli olarak çözücünün reaksiyona girmediği ve böylece alkali metal tüketildiği de belirtilmektedir. Uygun alkali metallerin sodyum, potasyum, lityum ve sezyum olduğundan bahsedilmektedir. Tercih edilen alkali metalin sodyum (Myers, vd., 1997) ve tercih edilen çözücülerin metil alkol, etil alkol, propanol, bütanol, bütanediol, heksi alkol, oktanol, etilen glikol olduğu kaydedilmiştir (Scholl, vd., 1997).

Bir araştırmacı yapısal değişim sırasında meydana gelen etkileşim olaylarının üç aşamada gerçekleştiğini Şekil 10.1'de verildiği gibi göstermiştir (Yang, 2016).



Şekil 10.1 Kauçuk ağının şişme ve bozunma şeması (Yang, 2016).

- I. Aşama: Fick difüzyon yasasını takip eden konsantrasyon farkıyla kontrol edilen şişme süreci
- II. Aşama: C-S ve S-S bağları dahil çapraz bağlı ağın dağılması
- III. Aşama: Ana zincirin dağılması, çözücü içinde kauçuğun erimesi ve çözünmesi, ağdan karbon siyahının ayrılması

140 °C ortam sıcaklığı, 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) çözeltisi ve %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinin kullanıldığı farklı H₂SO₄/AL (g/g) oranları kullanılarak ve 1M NaOH, 1M HCl, %20 NaCl kimyasal maddeleri ile aktivasyon işlemi uygulandığı çalışmaların elementel ve kısa analiz sonuçlarının verildiği Çizelge 9.2 incelendiğinde; katı ürün numunelerinde 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) oranında gerçekleştirilen deneysel çalışmadan elde edilen katı ürünün sabit karbon oranı ve ısıl değer sonuçlarının en yüksek olduğu belirlenmiştir.

Kimyasal bozundurma deneylerinde en uygun NaOH/CH₃OH (g/mL) çözücü oranın belirlendiği, farklı oranlarda hazırlanan NaOH/CH₃OH (g/mL) çözeltisi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen katı ürünlerin elementel ve kısa analiz sonuçlarının verildiği Çizelge 9.3 incelendiğinde katı ürün numunelerinden, 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) çözelti oranında elde edilen katı ürünün %45,8 sabit karbon değeriyle en yüksek sabit karbon değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Kimyasal bozundurma deneylerinde farklı ortam sıcaklığında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen katı ürün numunelerinin elementel ve kısa analiz sonuçlarının verildiği Çizelge 9.4'de 140 °C bozundurma sıcaklığında elde edilen katı ürün numunesinin %46 sabit karbon ve %6 hidrojen verileriyle en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür.

Yapılan analiz sonuçları irdelendiğinde; atmosfer basıncı ortamında, 140 °C ortam sıcaklığı, 20 dk jelleşme süresi ve oda koşullarında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) ve 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) çözelti oranları ile çalışılan koşulların en ideal olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen katı ürünün Şekil 9.3'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3600-3400 cm⁻¹ O-H (Tiryaki, 2013), 3000-2800 cm⁻¹ C-H (Tiryaki, 2013), ~2100 cm⁻¹ C≡C (OChemOnline, 2011), 2000-1900 cm⁻¹ C=C (Çetinkaya, 2015), ~1600 cm⁻¹ C=C (Sarıcı Özdemir, 2008), 1500-1300 cm⁻¹ C-H (Tiryaki, 2013; Çetişli, 2013), 1300-1000 cm⁻¹ C-O (Tiryaki, 2013), 1200-1000 cm⁻¹ C-C (Sarıcı Özdemir, 2008; Merey, 2015), 1000-850 cm⁻¹ C=C (OChemOnline, 2011), ~795 cm⁻¹ Si-C (Yasui, vd., 2006) , 900-700 cm⁻¹ C-H (OChemOnline, 2011), ~500 cm⁻¹ C-C (Tiryaki, 2013) tesbit edilmiştir. Hem atık lastiğin hemde katı ürün yapısında bulunan 3000-2800 cm⁻¹ C-H, 1080 cm⁻¹ C-C, 1000-850 cm⁻¹ C=C, 694 cm⁻¹ C-S ve 438 cm⁻¹ C-S-S-C piklerin yanında katı üründe ~3200

cm^{-1} O-H, 2200-2100 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{C}$, 2000-1900 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ titreşim piklerinin görülmesi atık lastik kauçuğu ana zinciri yapısının bozunduğunu göstermektedir. 450-600 cm^{-1} band aralığı $\text{C}\alpha - \text{C}\beta - \text{S} - \text{S} - \text{C}\alpha' - \text{C}\beta'$ yapısında S-S bağlarının titreşim piki ve 694 cm^{-1} bandı $\text{C} - \text{S} - \text{C}$ bağında $\text{C} - \text{S}$ titreşim pikini vermektedir (Li, vd., 2002). Atık lastik spektrumunda 438 cm^{-1} bandı, S-S bağlarının titreşim pikini ve 694 cm^{-1} bandı $\text{C} - \text{S}$ titreşim pikini göstermektedir. Bu pikler elde edilen katı ürün spektrumlarında 1160 cm^{-1} $\text{C}=\text{S}$ titreşim pikine (Genceli, 2000; Borah, 2004) dönüşerek devulkanizasyon gerçekleşmiştir.

İdeal koşullarda kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.4'de ve EDX spektrum sonuçları Şekil 9.5'de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 142 nm ve boşluklu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin genel olarak amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür.

Lastik üretiminde maliyeti düşürmek ve takviye etkisi amacıyla dolgu maddesi olarak CaCO_3 ve aktive edici madde olarak ise MgO ile ZnO kullanılmaktadır ve elde edilen katı ürünün EDX sonuçlarında lastik üretiminde kullanılan CaCO_3 'tan kaynaklı Ca elementi ve MgO aktivatörü nedeniyle Mg elementi görülmüştür.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, ideal koşullarda kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.6'da verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde kullanılan CaCO_3 kaynaklı $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, aktive edici ZnO kaynaklı ZnS, NaZn_{13} bileşikleri ve SiC bileşiği görülmüştür.

İdeal koşullarda kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün, Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi kullanılarak yüzey alanı belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda yüzey alanı (S_{BET}) 35,45 m^2/g , mezogözenek yüzey alanı (S_{ext}) 39,70 m^2/g , mikrogözenek yüzey alanı (S_{mic}) 0 m^2/g , toplam gözenek hacmi (V_t) 0,125 cm^3/g , ortalama gözenek genişliği 0,014 m^2/cm^3 , mikrogözenek hacmi (V_{mic}) 0 cm^3/g , mezogözenek hacmi ($V_{\text{mezo}}=V_t - V_{\text{mic}}$) 0,125 cm^3/g , gözenek büyüklüğü 141,14 Å (mezo gözenekli) belirlenmiştir. Elde edilen katı ürüne ait BET adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 9.7'de verilmiştir. İzoterm, Tip III' e benzemekte olup adsorplanan gaz molekülleri daha sonra diğer gaz molekülleri ile etkilesime girip

onların adsorpsiyonunu kolaylaştıran fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır (Eser, 2013). Ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrisinin çakışmaması katı ürünün mezo gözenekli olduğunu göstermektedir.

İdeal koşullarda kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün taramalar sonunda elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-380 °C arasında %15, 380-500 °C arasında %25 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %50 oranında tamamlanmaktadır. Isınma sırasında DTG'de endotermik pikler elde edilmiştir (Şekil 9.8).

Bölüm 8.2.2'de ve Çizelge 8.1'de verilen farklı kimyasal maddeler ile oda koşulunda gerçekleştirilen aktivasyon uygulamaları ideal kimyasal bozunma şartlarında elde edilen katı ürünlere uygulanmıştır.

Çizelge 9.5'de farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon uygulamaları sonrası elde edilen katı ürünlerin elementel ve kısa analiz sonuçları verilmiştir. Konsantrasyonu yüksek çözeltiler ile gerçekleştirilen aktivasyon uygulaması sonrası elde edilen katı ürünlere en yüksek % sabit karbon değerleri belirlenmiştir.

Atık lastik, NaOH ve KOH kimyasal maddeleri ile aktivasyon uygulaması sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.9'da verilmiştir. NaOH ve KOH ile yapılan aktivasyon işlemi sonunda elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumlarında 3600-3400 cm^{-1} O-H (Tiryaki, 2013), 3000-2800 cm^{-1} C-H (Tiryaki, 2013), ~2100 cm^{-1} C≡C (OChemOnline, 2011), ~1600 cm^{-1} C=C (Sarıcı Özdemir, 2008), 1500-1300 cm^{-1} C-H (Tiryaki, 2013; Çetişli, 2013), 1160 cm^{-1} C=S (Genceli, 2000; Borah, 2004), 1200-1000 cm^{-1} C-C (Sarıcı Özdemir, 2008; Merey, 2015), 1000-850 cm^{-1} C=C (OChemOnline, 2011) titreşim pikleri belirlenmiştir. Ayrıca NaOH, KOH'dan daha korozif olduğu için ~2300 cm^{-1} C-H (OChemOnline, 2011), 1900-1800 cm^{-1} C=O(OChemOnline, 2011), ~500 cm^{-1} C-C (Tiryaki, 2013) pikleri sadece NaOH ile yapılan aktivasyon sonucu elde edilen katı üründe tespit edilmiştir.

Atık lastik ve 1M derişime sahip HCl, HNO₃, HF, (HCl + HNO₃ karışımı) kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon uygulaması sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.10'da verilmiştir. NaOH ve KOH ile yapılan aktivasyon işlemi sonunda elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumlarında görüldüğü gibi farklı

asit uygulamaları ile yapılan aktivasyon işlemi sonunda elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ C-H (OChemOnline, 2011), $1900-1800 \text{ cm}^{-1}$ C=O (OChemOnline, 2011) pikleri sadece HCl ile yapılan aktivasyon uygulaması sonucu elde edilen katı üründe tespit edilmesinden dolayı HCl kimyasal maddesinin aktivasyon işlemi üzerinde daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Atık lastik ve 1M derişime sahip HF, (HCl + HNO₃ karışımı) kimyasal maddelerinin sıralaması değiştirilerek yapılan aktivasyon uygulaması sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumlarının verildiği Şekil 9.11'e göre farklı asit uygulamalarının sıralaması değiştirilerek yapılan aktivasyon uygulaması sonunda elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları benzerlik göstermiştir.

Atık lastik ve NaCl kimyasal maddesi ile aktivasyon uygulaması sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde aktivasyon uygulaması sonunda elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumlarının benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 9.12). Aktivasyon uygulaması sonrası karbon esaslı katı yüzeyine bağlanmış olarak kalan Na⁺ iyonlarını gidermek (Viswanathan, vd., 2009) ve aktivasyon uygulamasında gerçekleştirilen yıkama işlemlerinde su ve enerji sarfiyatı sağlamak amacıyla NaCl sulu çözeltisi kullanılmıştır.

Atık lastik ve 1M derişime sahip HCl, HNO₃, HF, (HCl + HNO₃ karışımı), %30 HCl + %30 HNO₃) ve %1,5 HF kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 9.13'de verilmiştir. Farklı derişimlere sahip asit uygulamaları ile yapılan aktivasyon işlemi sonunda elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumlarında $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ C≡C (OChemOnline, 2011), $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ C=C (Sarıcı Özdemir, 2008) 1160 cm^{-1} C=S (Genceli, 2000; Borah, 2004), $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ C-C (Sarıcı Özdemir, 2008; Merey, 2015), $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ C-C (Tiryaki, 2013) titreşim pikleri belirlenmiştir. Ancak 1M derişime sahip HCl, HNO₃, HF, (HCl + HNO₃ karışımı) kimyasal maddeleri ve { %30 HNO₃ + %30 HCl + %1,5 HF } kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon çalışmaları sonucu elde edilen katı ürünlerde görülen $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ O-H (Tiryaki, 2013), $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ C-H (Tiryaki, 2013), $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$ C-H (Tiryaki, 2013; Çetişli, 2013), $1000-850 \text{ cm}^{-1}$ C=C (OChemOnline, 2011) pikler, { %1,5 HF ve %30 HNO₃ + %30 HCl karışımı } kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon çalışmaları sonucu elde edilen katı üründe gözlenmemiştir. Bu sonuç, farklı

derişimlerde ve farklı asit çözeltileri ile yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında, {%1,5 HF ve %30 HNO₃ + %30 HCl} kimyasal maddeleri ile yapılan aktivasyon işleminde %1,5 HF kimyasal maddesinin önce kullanılması sonucu elde edilen katı ürünün daha çok korozyona uğradığını göstermiştir.

1M NaOH ve 1M HCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri şekil 9.14’de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 125 nm ve gözenek çapı max. 4286 nm, 30.000 büyütmede gözenek çapı max. 0,75 µm belirlenmiştir. Ayrıca 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin genel olarak köşeli, düzensiz, pürüzlü, gözenekli ve heterojen bir yapıda olduğu görülmüştür.

1M NaOH ve 1M HNO₃ ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.15’de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 57 nm ve boşluklu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 5000 büyütmede nitrik asidin oksitleyici özelliği nedeniyle (Borah, 2004) katı ürün yüzeyinin katmanlı, oyuklu ve oyuk duvarlarının katmanlı, pürüzlü olduğu, ayrıca oyuklarının içinin boşluklu, tanecikler ile dolu bir yapıda olduğu gözlenmiştir.

1M NaOH ve 1M HF ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.16’da verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 9428 nm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin genel olarak amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, katmanlı ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür.

1M KOH ve 1M HCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.17’de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 200 nm ve boşluklu olduğu belirlenmiştir. 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin genel olarak heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, katmanlı ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür. Dahası 1M NaOH (AK-NaCl) ile yapılan aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne benzerlik göstermiştir.

1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.18’de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 228 nm ve gözenek çapı max. 7142 nm belirlenmiştir. 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve

gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür. Dahası nitrik asidin oksitleyici özelliği nedeniyle (Demir, 2011) 1M HCl (AK-NaCl) ile yapılan aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı üründen daha amorf, pürüzlü, gözenekli ve homojen fazın olduğu gözlenmiştir.

1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.19'da verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 228 nm ve gözenek çapı max. 7142 nm belirlenmiştir. Ayrıca 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür.

1M NaOH ve 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.20'de verilmiştir. 50.000 büyütmede pürüzlü ve gözenek çapı max. 5710 nm belirlenmiştir. Ayrıca 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin genel olarak amorf, büyük açıklıklı, pürüzlü bir yapıda olduğu görülmüştür. Dahası aynı konsantrasyonda aynı asit kimyasal maddelerinin uygulama sıralamasının değiştirilmesi durumunda elde edilen katı ürünlerin yapılarının birbirlerinden farklı oldukları gözlenmiştir.

1M NaOH ve (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntülerine göre 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin homojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, boşluklu ve gözenekli, mısır gevreğine benzer bir yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 9.21).

1M NaOH ve %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃)+ %20 NaCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.22'de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 200 nm ve gözenek çapı max. 17130 nm, 20.000 büyütmede gözenek çapı max. 4 µm belirlenmiştir. Ayrıca 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin homojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, boşluklu ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür.

1M NaOH ve %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) aktivasyonu sonucu elde edilen katı ürünün, diğer aktivasyon çalışmaları sonucu elde edilen katı ürünlerden daha gözenekli fazın olduğu gözlenmiştir.

1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF + %20 NaCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.23'de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 115 nm belirlenmiştir ve 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, boşluklu ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür.

1M NaOH ve 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.24'de verilmiştir. 50.000 büyütmede tanecik boyutu max. 143 nm belirlenmiştir ve 5000 büyütmede katı ürün yüzeyinin heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, boşluklu ve gözenekli, mısır gevreğine benzer bir yapıda olduğu görülmüştür.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumuna göre lastik üretiminde kullanılan ZnO kaynaklı ZnS, MgO kaynaklı MgSi bileşikleri ve Na₂S bileşiği, Si elementi gözlenmiştir (Şekil 9.25).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HNO₃ (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumuna göre lastik üretiminde kullanılan CaCO₃ kaynaklı Ca₁₄Si₁₉, Ca elementi, aktive edici ZnO kaynaklı ZnS bileşiği ve Na₂S, CS₂, SiC bileşikleri görülmüştür (Şekil 9.26).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.27'de verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde aktive edici olarak kullanılan ZnO kaynaklı ZnS bileşiği ve CS₂ bileşiği ile Si elementi görülmüştür.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.28'de verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde kullanılan CaCO₃ kaynaklı Ca elementi ve aktive edici ZnO kaynaklı ZnS bileşiği gözlenmiştir.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO₃ (AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu

spektrumuna göre lastik üretiminde kullanılan ZnO kaynaklı ZnS bileşiği görülmüştür (Şekil 9.29).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF (AK-NaClNF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.30'da verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde kullanılan aktive edici ZnO kaynaklı ZnS bileşikleri ile Si elementi belirlenmiştir.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH+ 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.31'de verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde kullanılan CaCO₃ kaynaklı Ca elementi, NaHS, SiC bileşikleri görülmüştür.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF+ %20 NaCl (AK-NaClNFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumuna göre lastik üretiminde kullanılan aktive edici ZnO kaynaklı ZnS bileşikleri gözlenmiştir (Şekil 9.32).

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH+ %1,5 HF+ (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.33'de verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde kullanılan aktive edici ZnO kaynaklı ZnS ve MgO kaynaklı MgSi₂ bileşiği görülmüştür.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF + %20 NaCl (AK-NaClNFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.34'de verilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde kullanılan CaCO₃ kaynaklı Ca elementi, aktive edici ZnO kaynaklı ZnS bileşiği ile Zn elementi, MgO kaynaklı Mg₂Si ve Si, Na elementi görülmüştür.

XRD cihazıyla yapılan kalitatif analizde, 1M NaOH+ 1M HF+ (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen katı ürüne ait X-ışını difraksiyonu spektrumu Şekil 9.35'de verilmiştir. XRD analiz sonucu

incelendiğinde kimyasal bozundurma sonucu, lastik üretiminde kullanılan CaCO_3 kaynaklı Ca elementi, aktive edici ZnO kaynaklı ZnS ve Na_2C_2 bileşiği görülmüştür.

Sonuç olarak farklı konsantrasyonlarda kimyasal maddelerle yapılan aktivasyon çalışmaları sonucunda, 1M NaOH ve %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO_3) + %20 NaCl ile yapılan aktivasyon uygulamasının daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin, BET teorisi kullanılarak belirlenen yüzey alanları ve gözenek boyut analizlerinin verildiği Çizelge 9.6'a göre elde edilen katı ürünlerin mezo gözenekli oldukları belirlenmiştir. Dahası aktivasyon uygulamasında kullanılan kimyasal maddelerin artan konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey alanları azalmıştır.

1M NaOH ve 1M HCl (AK-NaCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu belirlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-380 °C arasında %12,5, 380-500 °C arasında %25 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %52,5 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.36).

1M NaOH ve 1M HNO_3 (AK-NaN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-360 °C arasında %17,5, 360-500 °C arasında %32,5 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %65 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.37).

1M NaOH ve 1M HF (AK-NaF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-350 °C arasında %12,5, 350-500 °C arasında %30 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %55 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.38).

1M KOH ve 1M HCl (AK-KCl) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-350 °C arasında %17,5,

350-500 °C arasında %30 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %62,5 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.39).

1M NaOH ve 1M HCl + 1M HNO₃(AK-NaClN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu belirlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-350 °C arasında %15, 350-530 °C arasında %30 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %55 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.40).

1M NaOH ve (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF (AK-NaClNF) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu tesbit edilmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-360 °C arasında %12,5, 360-500 °C arasında %30 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %52,5 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.41).

1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) (AK-NaFCIN) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-350 °C arasında %17,5, 350-490 °C arasında %32,5 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %62,5 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.42).

1M NaOH + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF + %20 NaCl (AK-NaClNFT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu belirlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-370 °C arasında %20, 370-500 °C arasında %15 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %45 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.43).

1M NaOH + %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu görülmüştür. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-370 °C arasında %17,5 , 370-510 °C arasında %15 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %45 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.44).

1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF+ %20 NaCl (AK-NaCINFT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu gözlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-350 °C arasında %12,5, 350-480 °C arasında %27,5 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %50 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.45).

1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen TG eğrilerinden komplekslerin çoğunlukla üç aşamada bozunduğu belirlenmiştir. Katı ürünün ilk aşamada yapısındaki suyu kaybettikten sonra 100-330 °C arasında %12,5, 330-480 °C arasında %27,5 bozunmuştur ve 20-800°C sıcaklık aralığında katı ürünün bozunma işlemi %50 oranında tamamlanmıştır (Şekil 9.46).

Ayrıca farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon çalışması sonucu elde edilen tüm katı ürünlerin ısınması sırasında DTG'de endotermik pikler elde edilmiştir.

Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon sonrası elde edilen katı ürünlerin yoğunluk ve hacim analiz sonuçları Çizelge 9.7'de verilmiştir. Sonuçlar irdelendiğinde aktivasyon uygulaması sonrası elde edilen katı ürünlerin en düşük 1,83 cm³ ve en yüksek 2,91 cm³ hacim değerleri ile en düşük 1,25 g/cm³ ve en yüksek 1,45 g/cm³ yoğunluğa sahip oldukları görülmüştür.

140 °C reaksiyon sıcaklığı, %96 derişime sahip H₂SO₄ çözeltisinde, 20 dk çözünme ve 15 dk bozunma sürelerinde 0,05 NaOH/CH₃OH (g/mL) ve 12,27 H₂SO₄/AL (g/g) oranları için farklı kimyasal maddeler ile yapılan aktivasyon çalışması sonrası karbonizasyon etkisi belirlenmiştir. Çizelge 9.8'de karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin verim ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrası katı ürün veriminde yaklaşık en az %21 ve en çok %39 azalma, elementel karbon % değerinde yaklaşık en az %1 ve en çok %13 artma, hidrojen % değerinde yaklaşık en az %1,5 ve en çok % 4,5 azalma, kükürt % değerinde yaklaşık en az %25 ve en çok %65 azalma olduğu belirlenmiştir ve en düşük kükürt değeri AK-NaCIT-K katı ürününde %2,23 olarak belirlenmiştir.

1M NaOH + 1M HCl + %20 NaCl (AK-NaClT) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri incelendiğinde karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürün homojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, gözenekli ve mısır gevreği bir yapıda olduğu gözlenmiştir (Şekil 9.47).

1M NaOH + 1M HCl (AK-NaCl) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntülerinin verildiği Şekil 9.48'e göre karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürün homojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve gözenekli bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Ancak karbonizasyon öncesi katı üründe gözlenen heterojen faz, karbonizasyon sonrası homojen faza dönüşmüştür.

1M NaOH + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %1,5 HF + %20 NaCl (AK-NaClNFT-%) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.49'da verilmiştir. Karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürün heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü, gözenekli ve mısır gevreği bir yapıda olduğu belirlenmiştir.

1M NaOH + %1,5 HF + (%30 HCl + %30 HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-%) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntülerinin verildiği Şekil 9.50'e göre karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürün heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve gözenekli bir yapıda olduğu gözlenmiştir.

1M NaOH + (1M HCl + 1M HNO₃) + 1M HF + %20 NaCl (AK-NaClNFT-M) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 9.51'de verilmiştir. Karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürün heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür.

1M NaOH + 1M HF + (1M HCl + 1M HNO₃) + %20 NaCl (AK-NaFCINT-M) aktivasyon uygulaması için karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri incelendiğinde karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürün heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve gözenekli bir yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 9.52).

Farklı kimyasal maddeler ile aktivasyon uygulaması sonrası karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünün, BET teorisi kullanılarak belirlenen yüzey alanları ve gözenek boyut analizleri Çizelge 9.9'da verilmiştir. Karbonizasyondan önce ve sonra elde edilen katı ürünlerin mezo gözenekli oldukları belirlenmiştir. Dahası karbonizasyon sonrası katı ürünlerin yüzey alanları artmıştır.

Atık lastik, elde edilen katı ürün, ticari aktif karbon, karbon siyahı, grafit ve piroliz çarının elementel ve kısa analiz sonuçları Çizelge 9.10'da verilmiştir. Ayrıca elde edilen katı ürünün literatürde verilen piroliz çarı değerleri ile karşılaştırmasının verildiği Çizelge 9.11'e göre katı üründe uçucu madde, hidrojen ve kükürt % içerikleri piroliz çarı değerlerinden daha yüksektir, ancak sabit karbon, karbon ve azot % içerikleri ile yüzey alanı piroliz çarından daha düşüktür. Katı ürünün ısı değeri, piroliz çarının ısı değerine benzerlik göstermektedir.

Katı ürünün FT-IR analiz sonuçları, literatürde verilen piroliz çarı, ticari aktif karbon ve karbon siyahı, CNT çeşitlerinin FT-IR spektrumları ile karşılaştırılmasının verildiği Çizelge 9.12 ve Çizelge 9.13 incelendiğinde katı ürünün aktif karbon ve CNT türlerine benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Katı ürünün yoğunluk ve pH analizi değerleri ile literatürde verilen piroliz çarı, karbon siyahı, aktif karbon, grafit, CNT'ün yoğunluk değerleri karşılaştırılması Çizelge 9.14'de verilmiştir. Ticari aktif karbon, karbon siyahı, grafit ile karbonizasyon öncesi ve sonrası elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi değerleri Çizelge 9.15'de verilmiştir. CNT'lerin yüzey alanı değerleri ise 2 – 662 m²/g'dır (Birch, vd., 2013). Çizelge 9.14 ve 9.15 incelendiğinde katı ürünün yüzey alanı ve yoğunluk değerleri, karbon siyahının değerlerine daha yakın olduğu görülmüştür.

Katı ürün SEM analiz sonuçlarının literatürde verilen piroliz çarı, aktif karbon, karbon siyahı ve CNT ile karşılaştırılmasının verildiği Şekil 9.53'e göre katı ürünün SEM görünümünün aktif karbon, karbon siyahı, CNT ve piroliz çarına benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Literatürde karbon esaslı ürünlere yapılan XRD analizleri sonuçlarına göre; piroliz çarında ZnS bileşiği ile Si, Al, Zn, Mg, Ca, Na, Fe, Cl, K ve P elementleri (Seng-iada ve Jitkarnkaa, 2016), multikatmanlı karbon nanotüpde (MCNT) grafitte benzer yapılar ve Fe₃O₄ bileşiği (Khan, vd., 2016), ticari aktif karbondaki hidroxyapatite, quartz,

feldspat türleri (mikrokline ve beyaz feldspat) (Ketcha, vd., 2012), karbon siyahının iki boyutlu hexagonalden oluşan grafit yapıda olduğu (Warren, 1955) belirlenmiştir. Kimyasal bozundurma deneysel çalışmalar sonucu elde edilen katı ürünlerin XRD analizleri sonucunda genellikle dolgu maddesi olarak kullanılan CaCO_3 , aktivasyon kimyasalı olan ZnO ve Si bileşenli katkı maddeleri kaynaklı Ca elementi, ZnS ve SiC gibi bileşenler tespit edilmiştir. İnorganik içeriklerine göre elde edilen katı ürünler, karbon esaslı ürünler ile karşılaştırıldığında piroliz çarına daha çok benzediği görülmüştür.

Literatürde karbon esaslı ürünlere yapılan TGA analizleri sonuçlarına göre; karbon siyahı 25-800 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %6,19 (Yang, vd., 2007) ve 200-800 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %2 (Goetz, vd., 2016), aktif karbon 0-900 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %100 (Ahed Zyoud, vd., 2015), MCNT 0-400 °C arasında %8,5 ve 400-800 °C arasında %5 (Wen, vd., 2016), piroliz çarı 0-400 °C arasında %10 ve 400-530 °C arasında %52,5 (Laha, vd., 2013) bozunmuştur. Kimyasal bozundurma deneysel çalışmalar sonucu elde edilen katı ürünler, aktivasyon çalışmalarına bağlı olarak yapılan TGA analizlerinde 20 – 800 °C sıcaklık aralığında en az %45 ve en fazla %65 bozunduğu belirlenmiştir. Isıl ortamda malzemelerde meydana gelen bozunmaya göre elde edilen katı ürünler, karbon esaslı ürünler ile karşılaştırıldığında piroliz çarına daha çok benzediği gözlenmiştir.

11. SONUÇ

Her yıl dünyada 1,5 milyar, ABD'de 4,5 milyon ton, Avrupa'da yaklaşık 3,6 milyon ton ve ülkemizde 300.000 ton ÖTL üretilir. Dünyada üretilen toplam atık lastiğin değerlendirilemeyen %75-80'lik bölümü yeryüzüne dökülür. Her geçen yıl dünyada lastik talebi arttıkça, ÖTL'lerin yeni ve farklı yöntemler geliştirilerek tekrar değerlendirilmez ise bu oran artmaya devam edecektir ve daha büyük çevre problemleri ortaya çıkacaktır. Ayrıca potansiyel hammadde kaynağı atık lastikler, yeni ve farklı yöntemlerle tekrar değerlendirilerek karbon kaynağı hammaddesi olarak değerlendirilmesi ülke ekonomisi için ekonomik avantaj sağlayacaktır. Bu çalışmada ucuz ve piyasada kolay bulunan kimyasal maddeler kullanılarak, büyük miktarı değerlendirilemeyen ve aslında potansiyel bir hammadde kaynağı olan atık lastiklerin düşük enerji tüketimi ile bozundurulması, elde edilen ürünün hammadde olarak yeniden kullanılmasını sağlayan atık lastiğin geri kazanımına yönelik ekonomik bir yeni yöntem geliştirilmiştir. İdeal şartlarda elde edilen katı ürünün kimyasal, fiziksel ve morfolojik özellikleri kısa ve elementel analiz, ısıl analiz, SEM, FT-IR, XRD, TG-DTG işlemleri ile karakterize edilmiş ve katı ürünün karbon siyahı, aktif karbon, piroliz çarı, grafit ile kimyasal, fiziksel ve morfolojik benzerlikleri belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Çalışmalarda öncelikli olarak kimyasal bozundurma için uygun şartların belirlenmesi amacıyla kısa ve elementel analizler yapılmıştır. Yapılan analizlere sonucunda; atmosfer basıncı ortamında 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme süresi ve oda koşullarında 15 dk bozunma süresinde, 12,27 H₂SO₄/ AL(g/g) ve 0,05 NaOH / CH₃OH (g/mL) oranlarının çalışıldığı koşulların en ideal olduğu belirlenmiştir.
- Kimyasal bozundurma deneysel çalışmalar sonunda ideal şartlarda elde edilen katı ürün FT-IR analizine göre atık lastik kauçuğunun hem ana zinciri hemde kükürt çapraz bağları kırılarak kimyasal bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir.
- NaOH'ın KOH'dan daha korozif etkiye sahip olduğu yapılan aktivasyon çalışmaları sonucunda elde edilen katı ürünün FTIR spektrumları incelendiğinde bariz bir şekilde görülmüştür. Asit kimyasal maddeleri ile gerçekleştirilen aktivasyon uygulamalarında literatürde de belirtildiği gibi HCl'in tek başına uygulamasının yerine %30 HCl ve %30 HNO₃ karışımının (Demir, 2011) daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca asit kimyasal maddeleri uygulama sıralamasında HF'ün HCl ve HNO₃ karışımı uygulamasından önce kullanılmasının inorganik madde gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür.

- Genel olarak SEM görüntülerinden atık lastik numunelerinin kimyasal olarak bozundurulması sonucunda elde edilen katı ürünlerin, literatürde benzer ürünler için tanımlanan homojen veya heterojen fazda, amorf, girintili çıkıntılı, pürüzlü ve gözenekli bir yapı görüntüsüne sahip olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrası katı ürünlerde bulunan Ca bileşikleri, kalsinasyon reaksiyonu gerçekleştirmesi nedeniyle belirgin bir yapı oluşturmuştur.
- TG/DTG analizlerinde uygun şartlarda elde edilen katı ürünlerin genel olarak bozunma sıcaklıklarının 500 °C olduğu belirlenmiş ve ısınma sırasında DTG'de endotermik pikler elde edilmiştir.
- XRD analizlerinde uygun şartlarda elde edilen katı ürünlerde amorf bir yapı gözlenmiştir. Ayrıca lastik üretiminde kullanılan CaCO₃, ZnO ve Si bileşikleri kaynaklı katkı maddelerinin kimyasal bozundurma sonunda katı ürünlerde genel olarak Ca elementi, ZnS, SiC bileşikleri olduğu gözlenmiştir.
- Kimyasal bozundurma deneysel çalışmalar sonunda ideal şartlarda elde edilen katı ürünlerin karbonizasyon sonrası elementel analizi sonucuna göre katı ürün % değerlerinde yaklaşık en az %21 ve en çok %39 azalma, elementel karbon % değerinde yaklaşık en az %1 ve en çok %13 artma, hidrojen % değerinde yaklaşık en az %1,5 ve en çok % 4,5 azalma, kükürt % değerinde yaklaşık en az %25 ve en çok %65 azalma olduğu belirlenmiştir ve en düşük kükürt değeri, 1M NaOH + 1M HCl + %20 NaCl aktivasyon uygulaması ve karbonizasyon işlemi (AK-NaCIT-K) sonrası elde edilen katı üründe %2,23 ölçülmüştür.
- Elde edilen katı ürünlerin BET 77 °K' de N₂ adsorpsiyon izoterm eğrileri genel olarak Tip III'e uyduğu (Eser, 2013) tespit edilmiştir. Elde edilen katı ürünlerin mezo gözenekli oldukları belirlenmiştir ve aktivasyon uygulamasında kullanılan kimyasal maddelerin artan konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey alanları azalmıştır. Dahası katı ürünlerin gözenek çapları 163 Å ve 141 Å olduğu belirlenmiştir.
- Elde edilen katı ürünün kısa ve elementel analiz sonuçları literatürde verilen piroliz çarı değerleri ile karşılaştırıldığında, katı ürünün uçucu madde, hidrojen ve

kükürt % içerikleri daha yüksektir, ancak sabit karbon, karbon ve azot % içerikleri ile yüzey alanı değerleri daha düşüktür. Dahası katı ürünün ısı değeri, piroliz çarı ısı değeri benzerlik göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, geliştirilen kimyasal bozundurma yöntemi sonucu elde edilen katı ürünün aktif karbon, karbon siyahı, grafit, CNT gibi karbon esaslı malzemelerin kullanıldığı alanlarda hammadde girdisi olarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntem atık lastiğin geri kazanımı için kullanılan piroliz ve devulkanizasyon yöntemlerinden farklıdır. Piroliz yönteminde yüksek sıcaklık ve vakum ortamı, devulkanizasyon yönteminde ise bağları kırmak için özel ve pahalı kimyasal madde ve ekipman gereklidir. Bu gereklilikler piroliz ve devulkanizasyon yöntemlerinin en önemli dezavantajlarıdır. Bu yeni tanımlanan kimyasal bozundurma yöntemi, atmosfer basıncı ortamında 140 °C ortam sıcaklığında 20 dk jelleşme ve oda koşulunda 15 dk bozunma sürelerinde, piyasada ucuz ve kolay bulunan H₂SO₄, NaOH, CH₃OH, HCl, NaCl kimyasal maddeleri ile gerçekleştirildiği için piroliz ve devulkanizasyon yöntemlerinin dezavantajlarını elimine etmektedir. Ayrıca bu yöntemde diğer yöntemlere göre düşük sıcaklık, daha az reaksiyon süresi ve ucuz kimyasal maddeler ile çalışıldığı için diğer yöntemlerden daha avantajlıdır.

KAYNAKLAR

- Acar Bozkurt, P., “Atık Lastik-Kömür Karışımlarının Piroliz Ve Kritik Üstü Ekstraksiyonla Değerli Ürünler Dönüştürülmesi”, Doktora tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2011).
- Acevedo, B., Barriocanal, C. and Alvarez, R., “Pyrolysis of blends of coal and tyre wastes in a fixed bed reactor and a rotary oven”, *Fuel*, 113: 817-825 (2013).
- Ahed Zyoud, A., Nassar, H.N.I, El-Hamouz, A. and Hilal, H.S., “Solid olive waste in environmental cleanup: Enhanced nitrite ion removal by ZnCl₂-activated carbon”, *Journal of Environmental Management*, 152: 27-35 (2015).
- Alkhatib, R., Loubar, K., Awad, S., Mounif, E. and Tazerout, M., “Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10-17 (2015).
- Allaedinia, G., Aminayib, P. and Tasirina, S.M., “Methane decomposition for carbon nanotubeproduction: Optimization of the reactionparameters using response surface methodology”, *Chemical Engineering Research and Design*, 112: 163-174 (2016).
- Almer Çevre Denetim Ltd. Şti, “Brisa Aksaray Lastik Üretim Tesisi Projesi Çevresel Etki Değerlendirmesi Başvuru Dosyası”, *Brisa Bridgestone-Sabancı Lastik San. Tic. A.Ş.*, Ankara (2013).
- Al-Qodah, Z. and Shawabkah, R., ”Production And Characterization Of Granular Activated Carbon From Activated Sludge”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(01):127 – 136 (2009).
- Altın, M., Koca, A., Solmaz, H. ve Yılmaz, E., “Türkiye’de Otomobillerden Kaynaklanan Lastik Atık Miktarının İncelenmesi”, *Journal of Polytechnic*, 16(2): 51-56 (2013).
- Antoniou, N. and Zabaniotou, A., “Experimental proof of concept for a sustainable End of Life Tyres pyrolysis with energy and porous materials production”, *Journal of Cleaner Production*, 101:323-336 (2015).
- ASTM D4571-06, “Standard Test Methods for Rubber Compounding Materials— Determination of Volatile Material” (2012).
- Aweed, K., A., “Preparation of Activated Carbon from Wastes Tires by Minerals Hydroxide (LiOH, NaOH and KOH)”, *Tikrit Journal of Pure Science*,13(3) (2008).
- Aylo’n E, Calle’n MS, Lo’pez JM, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV ve diğerleri, “Assessment of tire devolatilization kinetics”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74:259–64 (2005).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Aylo'n E, Ferna'ndez-Colino A, Murillo R, Navarro MV, Garcı'a T and Mastral AM, "Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor", *Waste Management*, 30:1220–4 (2010).
- Azo Materials. 2002. Graphite (C) - Classifications, Properties and Applications of Graphite. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630>, (Ziyaret edilme tarihi; 02.06.2017).
- Balachandran M., "Role of Infrared Spectroscopy in Coal Analysis—An Investigation", *American Journal of Analytical Chemistry*, 5: 367-372 (2014).
- BBC.2016. Tarihi İklim Değişikliği Anlaşmasına 175 İmza. http://www.bbc.com/turkce/haberler/2016/04/160422_paris_iklim_anlasmasi_imza, (Ziyaret edilme tarihi; 20.05.2017)
- Belhachemi, M., Jeguirim, M., Limousy, L. and Addoun, F., "Comparison of NO₂ removal using date pits activated carbon and modified commercialized activated carbon via different preparation methods: Effect of porosity and surface chemistry", *Chemical Engineering Journal*, 253: 121-129 (2014).
- Benko, D.A, Beers, R.N., Lee, S. and Clark, K.L, Devulcanization of Cured Rubber, U.S. Pat. No. US 6992116 B2 (2006).
- Benko, D.A. and Falls, M, Devulcanization of Cured Rubber, EP 1435372 A1 (2004)
- Birch, E.M., Ruda-Eberenz, T.A., Chaı, M., Andrews, R. and Hatfield, R.I., "Properties that Influence the Specific Surface Areas of Carbon Nanotubes and Nanofibers", doi:10.1093/annhyg/met042 (2013).
- Birla Carbon Company. 2013. Carbon Black Safety Data Sheet http://www.birlacarbon.com/pdf/sustainability/Safety_data_sheets_or_MSDS_reports/RCB%20CB%20SDS%20CLP-EU%20ENGLISH%203.5.2013.pdf, (Ziyaret edilme tarihi; 02.06.2017).
- Borah, D., "Desulphurization of organic sulphur from coal by electron transfer process with Co²⁺ ion", *Fuel Processing Technology*, 86: 509–522 (2004).
- Bouvier JM and Gelus M. "Pyrolysis of rubber wastes in heavy oils and use of the products", Resources, *Conservation and Recycling*, 12:77–93 (1986).
- Bridgwater AV and Peacocke GVC, "Fast pyrolysis processes for biomass", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4: 1–73 (2000).
- Buekens, A., "Introduction to feedstock recycling of plastics", Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels, editors: Scheirs J, Kaminsky W, *John Wiley & Sons*, 3–41 (2006).
- Cabral, M.F., Barrios, J.D., Kataoka, E.M., Machado, S.A.S., Carrilho, E., Garcia, C.D. and Ayon, A.A., "Computational, electrochemical, and spectroscopic, studies of

KAYNAKLAR (Devamı)

- acetylcholinesterase covalently attached to carbon nanotubes”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 103: 624-629 (2013).
- California environmental protection agency (CEPA), Integrated waste management board, technology evaluation and economic analysis of waste tire pyrolysis, gasification and liquefaction; (2006).
- CalRecovery, Inc., “Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies”, *Integrated Waste Management Board*, California (2004).
- Carbon-Based Materials. <http://www.photonetc.com>, (Ziyaret edilme tarihi; 30.05.2017)
- Carry Company Inc. 2014. What is Carbon Black?. <https://www.thecarrycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf> , (Ziyaret edilme tarihi; 30.05.2017).
- Chan OS., Cheung WH. and McKay G., “Preparation and characterisation of demineralised tyre derived activated carbon”, *Carbon* , 49: 4674–87 (2011).
- Clark, C., Meardon, K. And Russell, D., “Scrap tire technology and markets”, US Environmental Protection Agency Pacific Environmental Services, 1993.
- Cunliffe, A.M. and Williams, P.T., “Properties of chars and activated carbons derived from the pyrolysis of used tyres”, *Environmental Technology*, 19: 1177-1190 (1998).
- Cunliffe, AM and Williams PT, “Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tires”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 44, 131–52 (1998).
- Çeçen, F., “Activated Carbon”, Encyclopedia of Chemical Technology, DOI: 10.1002/0471238961.0103200902011105.a01.pub3, (2014).
- Çetinkaya, M.Ş., “Badem kabuğu ve çam fıstığı kabuğundan kimyasal yöntem ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek lisans tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş (2015).
- Çetişli, F., “Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Pirolyzi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2013).
- Çevre Kanunu, 2872 sayılı, 9.08.1983
- Darte Grup. 2017. Karbon Siyahı. <http://www.darteglobe.com/siyah-karbon>, (Ziyaret edilme tarihi; 30.05.2017).
- De, S.K., Isayev, A.I. and Khait, K., “Rubber Recycling”, First ed., *Taylor & Francis*, (2005)
- Demir, U., “Kütahya-Gediz Yöresi Kömürlerindeki Kükürdün Uzaklaştırılması”, Doktora Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2011).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Diez, C., Sanchez, M.E., Haxaire, P., Martinez, O. and Moran, A., “Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor)”, *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, 74: 254–258 (2005).
- Di Mühendislik Danışmanlık Ltd. Şti, “Lastik Üretim Fabrikası Tesisi Prosesi ÇED Başvuru Dosyası”, *Sumutomo Rubber Ako Lastik San. Ve Tic. A.Ş*, Ankara (2013).
- Dubkov, K.A. , Semikolenov, S.V. , Ivanov, D.P. , Babushkin, D.E. , Panov, G.I. and Parmon, V.N. , “Reclamation of waste tyre rubber with nitrous oxide”, *Polymer Degradation and Stability*, 97: 1123 – 1130 (2012)
- End-Of-Life Tyre Report 2015, European Tyre & Rubber Manufacturers’ Association (ETRMA), <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/elt-report-v9a---final.pdf> , (Ziyaret edilme tarihi; 18.03.2017)
- EPA. United States Environmental Protection Agency. 2010. ScrapTires: Handbook on Recycling Applications and Management for the U.S. and Mexico, <https://nepis.epa.gov/> : (Ziyaret edilme tarihi; 20.05.2017)
- Eser, E., “Van elması atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi karakterizasyonu ve tekstil boyalarının adsorpsiyonunda kullanılması”, Yüksek lisans tezi, *Yüzüncü yıl Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü*, Van (2013).
- European Commission. 2016. <http://ec.europa.eu/environment/waste/legislation/index.htm>, (Ziyaret edilme tarihi; 20.05.2017)
- Fairburn JA, Behie LA and Svrcek WY, “Ultrapyrolysis of n-hexadecane in a novel micro-reactor”, *Fuel* , 69, 1537–45 (1990).
- Fan, L. and Shafie, S. R., Devulcanized rubber and methods, US7767722B2 (2010).
- Fan, L. and Shafie, S. R., Devulcanized rubber and methods, US8445553B2 (2013).
- Fan, L. and Shafie, S. R., Devulcanized rubber and methods, US8680166B2 (2014).
- Fan, L. and Shafie, S. R., Devulcanized rubber and methods, US8957118B2 (2015).
- Fang, B., Kim, M., Fan, S-Q, Kim, J.H., Wilkinson, D.P, Ko, J. and Yu, J-S, “Facile Synthesis of Open Mesoporous Carbon Nanofibers with Tailored Nanostructure as a Highly Efficient Counter Electrode in CdSe Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells”, <https://www.researchgate.net/publication/279524899> (2015).
- Fayazi, M., Taher, M.A., Afzali, D., Mostafavi, A. and Ghanei-Motlagh, M., “Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead(II) ions”, *Materials Science and Engineering C*, 60: 365-373 (2016).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Fisher, J.F., Method of devulcanizing a cross-linked elastomeric material, US 8673989 B2 (2017).
- Frantzis, P., “Crumb rubber-bitumen interactions: diffusion of bitumen into rubber”, *J. Mater. Civil Eng.* , 16 (4): 387–390 (2004).
- Galvagno S, Casu S, Casabianca T, Calabrese A and Cornacchia G, “Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results”, *Waste Management*, 22: 917–23 (2002).
- Genceli, F.E., “Kayısı çekirdeğinin karbon malzeme üretimi hammaddesi olarak değerlendirilmesi: katran ve zift eldesi”, Yüksek lisans tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2000).
- Glover, C., Davison, R.R. and Bullin, J., “A Comprehensive Laboratory and Field Study of High-Cure Crumb-Rubber Modified Asphalt Materials“, *Texas Transportation Institute*, USA, Report 1460-1, (2000).
- Goetz, S.A., Nguyen, D.T. and Esser-Kahn, A.P., “Surface modification of carbon black nanoparticles enhances photothermal separation and release of CO₂”, *Carbon*, 105: 126-135 (2016).
- Gonza´lez JF, Encinar JM, Canito JL and Rodri´guez JJ, “Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 58–59:667–83 (2001).
- Graphenea Company. 2016. Reduced Graphene Oxide Material Specification , <http://www.graphenea.com/>, (Ziyaret edilme tarihi; 02.06.2017).
- Gupta, V.K., Ganjali, M.R., Nayak, A., Bhushan, B. and Agarwal, S., “Enhanced heavy metals removal and recovery by mesoporous adsorbent prepared from waste rubber tire”, *Chemical Engineering Journal*, 197: 330-342 (2012).
- Gupta, V.K., Nayak, A., Agarwal, S. and Tyagi, I., “Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 417: 420-430 (2014).
- Gül, A, “Selüloz Esaslı Karbon Lif Üretiminde Isıl Kararlılık Ve Karbonizasyon Aşamalarının Yerine Getirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri (2014).
- Haines, G, McCulloch, M. and Wong, R. 2010. A Comparative Analysis for Alberta Recycling Management Authority, *The Pembina Institute* . <http://www.albertarecycling.ca>, (Ziyaret edilme tarihi; 20.05.2017).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Hassan, N.A., Airey, G.D., Jaya, R.P. and et al., “A review of crumb rubber modification in dry mixed rubberised asphalt mixtures”, *J. Teknoloji*, 70(4):127–134 (2014).
- Herrera-Herrera, A.V., González-Curbelo, M.A., Javier Hernández-Borges, J. and Rodríguez-Delgado, M.A., “Carbon nanotubes applications in separation science: A review”, *Analytica Chimica Acta*, 734: 1-30 (2012).
- Herrero-Latorre, C., Álvarez-Méndez, J., Barciela-García, J., García-Martín, S. and Peña-Crecente, R.M., “Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review”, *Analytica Chimica Acta*, 853: 77-94 (2015).
- Hofman, M. and Pietrzak, R., “Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature”, *Chemical Engineering Journal*, 170: 202 – 208(2011).
- Huang, H. and Tang, L., “Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor”, *Energy Conversion and Management*, 50: 611-617 (2009).
- Hüyükpınar, T., “Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-Kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana (2010).
- Iranifam, M., “Analytical applications of chemiluminescence systems assisted by carbon nanostructures”, *Trends in Analytical Chemistry*, 80: 387-415 (2016).
- Jang J-W., Yoo T-S., Oh J-H. and Iwasaki I., “Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea”, *Resources, Conservation and Recycling*, 22, 1–14 (1998).
- Ju, H., Kim, M. and Kim, J., “Enhanced thermoelectric performance of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon black nanocomposites for energy harvesting”, *Microelectronic Engineering*, 136: 8-14 (2015).
- Karaağaç, B., “Lastik sanayi takviye malzemeleri hurdalarının kriyojenik yöntemle geri kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli (2003).
- Karaağaç, B., Kalkan, M.E. ve Deniz, V., “End of life tyre management: Turkey case”, *J Mater Cycles Waste Manag*, DOI 10.1007/s10163-015-0427-2, (2015).
- Karabörk, F. ve Akdemir, A., “Atık Taşıt Lastiklerinin Devulkanizasyonla Geri Kazanılması”, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(3): 21-35 (2011).
- Kathomi, M.L. and Maina, M.W. 2013. From Waste To Product; Recycling Waste Tyres To Save The Environment, <http://cae.uonbi.ac.ke> , (Ziyaret edilme tarihi; 20.05.2017).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Ketcha, J.M., Dina, D. J. D., Ngomo, H. M. and Ndi, N. J., “Preparation and Characterization of Activated Carbons Obtained from Maize Cobs by Zinc Chloride Activation”, *American Chemical Science Journal*, 2(4): 136-160 (2012).
- Khan, M., Yilmaz, E., Soylak, M., “Vortex assisted magnetic solid phase extraction of lead(II) and cobalt(II) on silica coated magnetic multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol”, *Journal of Molecular Liquids*, 224: 639-647 (2016).
- Kiroski O., Sims J., Packham D.E., Gregory A.L., “The use of thiol-amine chemical probes in network characterisation of NBR vulcanizates” *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, 10:716–720.
- Konlas A.Ş., <http://lasmax.com.tr/LastikBilgileri.php>, (Ziyaret edilme tarihi; 18.03.2017)
- Kyoto Protokolü, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesine Yönelik Kyoto Protokolü, 9.05.1992
- Laha, B., Klinar, D. and Likozar, B., “Pyrolysis of natural, butadiene, styrene-butadiene rubber and tyre components: Modelling kinetics and transport phenomena at different heating rates and formulations”, *Chemical Engineering Science*, 87: 1-13 (2013).
- LASDER/Lastik Sanayicileri Derneği. <http://www.lasder.org.tr/otl-2/otl/>, (Ziyaret edilme tarihi; 21.03.2017)
- Lee, K.H., Han, S-W, Kwon, K-Y. and Park, J.B., “Systematic analysis of palladium-graphene nanocomposites and their catalytic applications in Sonogashira reaction”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 403: 127-133 (2013).
- Li W, Zhu Y-M, Wang G. and Jiang B., “Characterization of coalification jumps during high rank coal chemical structure evolution”, *Fuel*, 185: 298-304 (2016).
- Li, G., Shen, B. and Lu, F., “The mechanism of sulfur component in pyrolyzed char from waste tire on the elemental mercury removal”, *Chemical Engineering Journal*, 273: 446-454 (2015).
- Li, P., Ding, Z., Zou, P. and Sun, A., “Analysis of physico-chemical properties for crumb rubber in process of asphalt modification”, *Construction and Building Materials*, 138: 418-426 (2017).
- Li, T., Yamane, H., Arakawa, T., Narhi, O. L. and Philo, J., “Effect of intermolecular disulfide bond on the conformation and stability of glial cell line-derived neurotrophic factor”, *Protein Engineering*, 15(1): 59-64 (2002).
- Liu, Z., Li, X., Xu, X., Wang, X., Dong, C., Liu, F. and Wei, W., “Devulcanization of waste tread rubber in super critical carbon dioxide: Operating parameters and

KAYNAKLAR (Devamı)

- product characterization”, *Polymer Degradation and Stability*, 119: 198-207 (2015).
- López, F.A., Centeno, T.A., Alguacil, F.J. and Lobato, B., “Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant”, *Journal of Hazardous Materials*, 190: 285-292 (2011).
- López, G., Olazar, M., Aguado, R. and Bilbao, J., “Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor”, *Fuel*, 89: 1946–1952 (2010).
- Manchon-Vizuet, E., Macias-Garcia, A., Nadal Gisbert, A., Fernandez-Gonzalez, C. and Gomez-Serrano, V., “Preparation of Mesoporous and Macroporous Materials from Rubber of Tyre Wastes” , *Microporous and Mesoporous Materials*, 67: 35-41(2004).
- Mangili, I., Collina, E., Anzano, M., Pitea, D. and Lasagni, M., “Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material”, *Polymer Degradation and Stability*, 102: 15-24 (2014)
- Martínez, J.D., Puy, N., Murillo, R., Garcí’a, T., Navarro, M.V. and Mastral, A.M., “Waste tyre pyrolysis – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23: 179-213 (2013).
- McFarlane, R.A, Lott, R.K. and Huang, H., Catalytic Devulcanization of Rubber, U.S. Pat. No. US 2006/0116431 A1 (2006)
- Merey, G. 2015. Aletli Analiz Yöntemleri – Infrared ve Raman Spektroskopisi http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_6S3D.pdf , (Ziyaret edilme tarihi; 02.06.2017).
- Messenger, B. 2013. Tackling Tyre Waste. <https://waste-management-world.com/a/tackling-tyre-waste>, (Ziyaret edilme tarihi; 20.05.2017)
- Modern Dispersions Inc. 2011. Insights On Carbon Black Fundamentals, <http://moderndispersions.com> , (Ziyaret edilme tarihi; 30.05.2017).
- Moore, C.G. and Trego, B.R., “Characterization of Vulcanizates. Part-IV. Triphenylphosphine and Sodium Di-n-butyl site in Natural Rubber, cis-1,4-Polyisoprene, Ethylene-Propylene Rubber Vulcanizate Networks”, *Applied Polymer Science* , 8:1957-1983 (1964).
- Mui, E.L.K., Cheung, W.H. and McKay, G., “Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents”, *Journal of Hazardous Materials*, 175: 151-158 (2010).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Mui, E.L.K., Ko, D.C.K. and McKay, G., "Production of Active Carbons From Waste Tyres-A Review", *Carbon*, 42: 2789-2805(2004).
- Mukherjee, S. and Borthakur, P.C., "Chemical" demineralization / desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions", *Fuel*, 80: 2037-2040, (2001).
- Murillo R, Aranda A, Aylo'n E, Calle'n MS. and Mastral AM., "Process for the separation of gas products from waste tire pyrolysis", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 1734-8 (2006).
- Murillo R, Aylo'n E, Navarro MV, Calle'n MS, Aranda A and Mastral AM, "The application of thermal processes to valorise waste tyre", *Fuel Processing Technology*, 87: 143-7 (2006).
- Murillo, R., Aylo'n, E., Navarro, M.V., Calle'n, M.S., Aranda, A. and Mastral, A.M., "The application of thermal processes to valorise waste tyre", *Fuel Processing Technology*, 87: 143 - 147 (2006)
- Myers, R.D., Nicholson, P., Macleod, J.B. and Moir, M.E., Rubber devulcanization process, US5602186A (1997).
- Napoli, A., Soudais, Y., Lecomte, D. and Castillo, S., "Scrap tyre pyrolysis: Are the effluents valuable products?", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41: 373-382 (1997).
- Nicholas, P.P., "Devulcanized Rubber Composition and Process for Preparing Same", Patent no: 4161464, (1979).
- OChemOnline. 2011. Infrared spectroscopy absorption table http://www.ochemonline.com/Infrared_spectroscopy_absorption_table, (Ziyaret edilme tarihi; 02.06.2017).
- Ömrünü Tamamlamış Araçların Kontrolü Yönetmeliği (ÖTAKY), 25679, 23.12.2004
- Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği (ÖTLKY), 26357, 25.11.2006
- Özdemir, B., "Aktif Karbon Üretim Sürecinin Termogravimetrik Analiz İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Enerji Enstitüsü*, İstanbul (2009).
- Pakdel H, Pantea DM and Roy C. "Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57: 91-107 (2001).
- Parthasarathy, P., Choi, H.S., Park, H.C., Hwang, J.G., Yoo, H.S., Lee, B.K. and Upadhyay, M., "Influence of process conditions on product yield of waste tyre pyrolysis- A review", *Korean J. Chem. Eng.*, 33(8): 2268-2286 DOI: 10.1007/s11814-016-0126-2 (2016).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Pilard, J. F., Campistron, I., Sadaka, F. and Laguerre, A., Method for Preparing Telechelic Oligomers From Tire Waste, U.S. Pat. No. US 2012/0323037 A1 (2012)
- Portofino, S., Donatelli, A., Iovane, P., Innella, C., Civita, R., Martino, M., Matera, D.A., Russo, A., Cornacchia, G. and Galvagno, S., “Steam gasification of waste tyre: Influence of process temperature on yield and product composition”, *Waste Management*, 33: 672-678 (2013).
- Presti, D.L., “Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: a literature review”, *Constr. Build. Mater*, 49:863–881 (2013).
- Rani, S. and Agnihotri, R., “Recycling of scrapyres” , *International Journal of Materials Science and Applications*, 3(5): 164-167 (2014).
- Rezaiyan J and Cheremisinoff NP, “Gasification technologies. A primer for engineers and scientists”, *Taylor & Francis*, 2005.
- Rodger, W. and Griffin, JR, Modern Organic Chemistry, *McGrawHill*, 11.baskı, (1984).
- Roff, W.J. and Scott, J.R., “Fibres, Films, Plastics and Rubbers: A Handbook of Common Polymers”, *Butterworth-Heinemann*, 398 (1971).
- Roy C., Chaala A. and Darmstadt H., “The vacuum pyrolysis of used tires. End-uses for oil and carbon black products”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51,201–21 (1999).
- Roy, C., Rastegar, A., Kaliaguine, S. and Darmstadt, H., “ Physicochemical properties of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires”, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 23: 21-30 (1995).
- Saçak, M., “Polimer Teknolojisi”, *Gazi Kitabevi*, Ankara (2005).
- Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKHKKY), 27277, 03.07.2009
- Sarıcı Özdemir, Ç., “Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları”, Doktora tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya (2008).
- Schaefer, R., Istringhaus, R.A., 1959, “ Introduction to Rubber Technology”, *Van Mostrand Reinhold Co.*, Reinhold
- Scheirs J, Kaminsky W, “Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels”, *JohnWiley & Sons*; (2006).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Scholl, T., Weidenhaupt, H-J. and Eisele, U., “Rubber Mixtures Containing Reinforcing Additives, Which Additives Include Sulphur And Silicon”, Patent no:5663226, (1997).
- Scoville, C., Cole, R., Hogg, J., Farooque, O. and Russell, A. 2008. Carbon Nanotubes. <https://courses.cs.washington.edu/courses/csep590a/08sp/projects/CarbonNanotubes.pdf> , (Ziyaret edilme tarihi; 30.05.2017).
- Seng-eiada, S., Jitkarnkaa, S., “Untreated and HNO₃-treated pyrolysis char as catalysts for pyrolysis of waste tire: In-depth analysis of tire-derived products and char characterization”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122: 151-159 (2016).
- Seredych, M., Wu, Z., Brender, P., Ania, C.O, Vix-Guterl, C., J. and Bandosz, T.J., “Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process”, *Fuel*, 92: 318-326 (2012).
- Shen, J., Amirhanian, S.N., Xiao, F. and et al., “Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders”, *Constr. Build. Mater.*, 23:304–310 (2009).
- Singh, D. K., Iyer, P. K. and Giri, P. K., “Functionalization of Carbon nanotubes and study of its optical and structural properties”, *Journal of Nanotechnology and its Applications*, 4(1): 55-58 (2008).
- Sinn H, Kaminsky W. and Janning J. “Processing of plastic waste and scrap tires into chemical raw materials. especially by pyrolysis”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 15(11): 660–72 (1976).
- Solomons, T.W.G., Organic Chemistry, *Wiley*, 50. Baskı (1992).
- Şaylan, M, “Lastik Sektörü”, <http://sektorlernerdurumda.blogspot.com.tr/2013/04/lastik-sektoru.html>, (Ziyaret edilme tarihi; 18.03.2017)
- Taka, A.L., Pillay, K. and Mbianda, X.Y., “Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review”, *Carbohydrate Polymers*, 159, DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.12.027, (2016).
- Takahashi, G., Takahashi, M., Takemoto, Y., Okui, M., Shirahige, N., Iida, K. and Sato, K., “Application of Carbonization Technique for Tire Waste Recycle”, *Journal of Materials Science and Engineering B* , 5 (3-4): 177-180, doi: 10.17265/2161-6221/2015.3-4.010 (2015).
- Teknik Balans Makine San. Tic. A.Ş., <https://www.messmatic.com/lastik-nedir-lastiklerle-ilgili-temel-bilgiler/>, (Ziyaret edilme tarihi; 18.03.2017)

KAYNAKLAR (Devamı)

- Thaicharoen, P.,Thamyongkit, P. and Poompradub, S., “Thiosalicylicacid as a devulcanizing agent for mechano-chemical devulcanization”, *Korean J. Chem. Eng.*, 27(4):1177-1183, DOI: 10.1007/s11814-010-0168-9 (2010).
- Tiryaki, B., “Selüloz, hemiselüloz ve ligninden aktif karbon üretimi”, Yüksek lisans tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2013).
- Türkiye İstatistik Kurumu, “Kullanım Amacına Göre Motorlu Kara Taşıt Sayısı”, <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=24595> (2017).
- Ulloa, E. 2013. Fullerenes and their Applications in Science and Technology. <http://web.eng.fiu.edu/~vlassov/EEE-5425/Ulloa-Fullerenes.pdf>, (Ziyaret edilme tarihi; 02.06.2017).
- Undri, A., Sacchi, B., Cantisani, E., Toccafondi, N., Rosi, L., Frediani, M. and Frediani,P., “Carbon from microwave assisted pyrolysis of waste tires”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 396-404 (2013).
- Varshney, K., “Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Properties and Applications”, *International Journal of Engineering Research and General Science*, 2(4): (2014).
- Viswanathan, B.,IndraNeel, P. and Varadarajan, T.K., “Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials”, National Centrefor Catalysis Research, *Indian Institute of Technology Madras*, Indian, (2009).
- Wampler TP., Applied pyrolysis handbook, 2nd ed.CRC, (2007).
- Wang, S.,Cheng, D. and Xiao, F., “Recent developments in he application of chemical approaches tok rubberized asphalt”, *Construction and Building Materials*, 131: 101-113 (2017).
- Warren, B.E.. 1955. X-RAY study of the graphitization of carbon black, http://www.americancarbonsociety.org/sites/default/files/conference/1955/1955_49.PDF, Ziyaret edilme tarihi; 02.06.2017).
- Wen, Q., Wang, Y., Xu, K., Li, N., Zhang, H. and Yang, Q., “A novel polymeric ionic liquid-coated magnetic multiwalled carbon nanotubes for the solid-phase extraction of Cu, Zn-superoxide dismutase”, *Analytica Chimica Acta*, 939: 54-63 (2016).
- Williams PT, Besler S and Taylor DT, “Pyrolysis of scrap automotive tyres: the influence of temperature and heating rate on product composition”, *Fuel*, 69:1474–82 (1990).
- Williams PT, Besler S, Taylor DT and Bottrill RP, “Pyrolysis of automotive tyre waste”, *Journal of the Institute of Energy*, 68:11–21 (1995)
- Wua B. and Zhou MH., “Recycling of waste tyre rubber into oil absorbent”, *Waste Management*, 29: 355–359 (2009).

KAYNAKLAR (Devamı)

- Yahya, M.A., Zanariah C. W., Ngah, C.W., Hashim, M.A. and Al-Qodah, Z., Preparation of Activated Carbon from Desiccated Coconut Residue by Chemical Activation with NaOH, *Journal of Materials Science Research*; 5(1): (2016).
- Yang, Q., Wang, L., Xiang, W., Zhou, J., Deng, L. and Li, J., "Preparation of core-shell carbon black nanoparticles and their crystallization-induced orientation", *European Polymer Journal*, 43: 1718–1723 (2007).
- Yang, S., "Evaluation highly concentrated rubberized asphalt base on the microstructure" Master thesis, *Tongji University*, (2016).
- Yao, H., Zhou, S. and Wang, S., "Structural evolution of tire rubber in the asphalt", *J. Appl. Poly. Sci.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1002/APP.42954>
- Yasui, K., Tsuruma, R., Takata, M. and Akahane, T. 2006. Application to Piezoresistive Sensor of SiCOI Structure Fabricated by Triode Plasma CVD.
- Zhang, B.B., Chen, Y., Wang, F. and Hong, R.Y., "Surface modification of carbon black for the reinforcement of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends", *Applied Surface Science*, 351: 280-288 (2015).
- Zhao, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Wang, Q. and Guo, Y., "Structural characterization of carbonized briquette obtained from anthracite powder", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112: 290-297 (2015).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Şenay BALBAY
Doğum Yeri ve Tarihi : DENİZLİ / 1982



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Yüksek Lisans Öğrenimi: Pamukkale Üniversitesi, Çevre Mühendisliği
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce
Bilimsel Faaliyetleri :

International conference on advances in energy systems and environmental engineering (ASEE17), Wroclaw/Polonya, Temmuz-2017
Endüstriyel Simbiyoz Proje Pazarı, Bursa, Şubat-2017
International Conference on Agricultural, Civil and Environmental Engineering (ACEE-16), İstanbul, Nisan-2016
The 14th International Conference on Environmental Science and Technology, Rodos/Yunanistan, Eylül-2015
The 6th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management (CIEEM15), Paris/Fransa, Temmuz-2015
International Conference on Recycling and Reuse, İstanbul, Haziran-2014
EurAsia Waste Management Symposium 2014, İstanbul, Nisan-2014

İş Deneyimi

Stajlar : Uğurlu Deri Tekstil A.Ş.
Projeler :

2015-01.BŞEÜ.03-02 nolu BAP projesi, Atık lastiklerin kimyasal yöntemle bozundurulması ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu, araştırmacı
2010FBE058 nolu BAP projesi, İçme sularındaki doğal organik maddelerin ultrafiltrasyon membranları ile fiziksel karakterizasyonu, araştırmacı
108Y126 nolu TÜBİTAK projesi, İçme sularında dezenfeksiyon yan ürünleri (DYU)'nin oluşumunun diferansiyel UV spektroskopisi yöntemi (DAS) ile izlenmesi: İstanbul Örneği, araştırmacı

Çalıştığı Kurumlar :

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Öğretim Görevlisi
UĞUR Soğutma A.Ş. (Uğur Derin Dondurucu Firması), Giriş Sorumlusu
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ Çevre Müh. Bölümü
DEBAK Denizli Bakalit A.Ş., Üretim ve Kalite Kontrol Sorumlusu
Kros Otomotiv A.Ş., Proje Yürütücüsü

İletişim

E-Posta Adresi : senay.balbay@bilecik.edu.tr

Akademik Çalışmaları

Patents

Patent no: 2015/13034 Atık Lastiklerin Devulkanizasyonu ve Yöntem Sonucu Elde Edilen Ürün

Makaleler:

Balbay, S., Acıkgöz, C., Influence of Silane on The Structure of Polystyrene Prepared by Sol-Gel Coatings via UV Curing, Science of The Total Environment, Kabul edildi

Acıkgöz, C., Balbay, S., Kimyasal bozundurma prosesiyle atık lastik ve düşük kaliteli linyit karışımından elde edilen katı ürünün karakterizasyonu, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, doi: 10.5505/pajes.2017.92603 (2017)

Acıkgöz, C., Akin Sahbaz, D., Balbay, S., Determination Of Anionic Surfactant Adsorption Capacity Of Expanded Perlite From Aqueous Solution, Fresenius Environmental Bulletin, Vol:25, N:9/2016, pg: 3447-3453 (2016)

Uyak, V., Karapınar, N., Balbay, S. and Topal, T. “Natural organic matter removal and structural changes through water treatment processes for DBPs control”, Water Journal: DOI 10.3390/w5042801 (2013).

Uyak, V., Balbay, S., Topal, T., Karapınar, N., Özdemir, K., Ozaydin, S., Avsar, E. “Spatial and seasonal variations of DBPs in drinking water distribution systems of Istanbul City, Turkey”, Environmental Forensics: In press (2013).

Karapınar, N., Uyak, V., Balbay, S., ve Topal, T. “Seasonal variations of NOM composition and their reactivity in a low humic water”, Environmental Progress and Sustainable Energy: DOI 10.1002/ep.11878 (2013).

Bildiriler

Balbay, S., Acıkgöz, C., Influence of Silane on The Structure of Polystyrene Prepared by Sol-Gel Coatings via UV Curing, International conference on advances in energy systems and environmental engineering (ASEE17), Wrocław/Polonya, 2-5.07.2017, sözlü sunum ve tam metin bildiri

Balbay, S., Acıkgöz, C., 2017, Atık Lastiklerin Kimyasal Yöntemle Bozundurulması ve Elde Edilen Katı Ürünün Değerlendirilmesi, Endüstriyel Simbiyoz Proje Pazarı, Bursa-Turkey, Poster

Acıkgöz, C., Balbay, S., Separation Of Mineral Matter From Seyitömer-Kutahya Low Rank Lignite, 1 st International Black Sea congress on environmental sciences (IBCESS), Giresun-Turkey, 31.08 – 3.09. 2016, Abstract

Balbay, S., Acikgoz, C., The Production Of Good Quality Solid Fuel From Low Grade Lignite And Waste Tyre Co-Chemical Process, 1 st International Black Sea congress on environmental sciences (IBCESS), Giresun-Turkey, 31.08 – 3.09. 2016, Abstract

Balbay, S., Acikgoz, C., Removal of Pollutants from Waste Foundry Sand by Chemical Washing Method, International Conference on Agricultural, Civil and Environmental Engineering (ACEE-16), 18-19.04.2016, sözlü ve tam metin bildiri

Balbay, S., Acikgoz, C., Evaluation of The Absorption Capacity of The Solid Product(Char) Obtained from The Waste Tyre Rubber via Chemical Degradation to Remove Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid(Labsa) from Aqueous Solution, The 14th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes/Greece, 3-5.09.2015, poster ve tam metin bildiri

Balbay, S., Acikgoz, C., Akın Sahbaz, D., The Removal of Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid (Labsa) From Aqueous Solution on Bottom Ash Obtained from Combustion of Lower Rank Lignite Coal As Adsorbent. The 14th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes/Greece, 3-5.09.2015, sözlü ve tam metin bildiri

Balbay, S., Acikgoz, C., Adsorption Behaviors for Sequestration of Anionic Surfactant (Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid, LABSA) from Aqueous Solution on The Solid Product(CHAR) Obtained from The Waste Tyre Rubber via Chemical Devulcanization, The 6th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management (CIEM15), 22-24. 07. 2015, Paris/ France, sözlü ve tam metin bildiri

Akın Sahbaz, D, Balbay, S., Acikgoz, C., Evaluation Of The Adsorption Capacity Of The Expanded Perlite To Remove Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid (LABSA) From Aqueous Solution. International Conference on Civil And Environmental Engineering, Nevşehir/Turkey, 20-23.05.2015, sözlü ve tam metin bildiri

Balbay, S., Acikgoz, C., Comparison of Solids Product Obtained from Waste Tyre Rubber via Chemical Degradation with Pyrolysis Solid Product(Chars), 2nd International Conference on Recycling and Reuse, İstanbul/Turkey, 4-6 Haziran 2014, poster

Balbay, S., Acikgoz, C., Chemical degradation of waste tyre rubber, EurAsia Waste Management Symposium 2014, İstanbul/ Turkey, 28-30 Nisan 2014, poster ve tam metin bildiri

Tarih:20/07/2017