

**KAMIŞIN (*Phragmites australis*) PİROLİZİ ve
PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN
DEĞERLENDİRİLEBİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selçuk DOĞAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr Ahmet HELVACI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Aralık 2017

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL.38 numaralı proje ile BAPKB tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAMIŞIN (*Phragmites australis*) PİROLİZİ ve PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN DEĞERLENDİRİLEBİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

Selçuk DOĞAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr Ahmet HELVACI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Aralık 2017

TEZ ONAY SAYFASI

Selçuk DOĞAN tarafından hazırlanan “Kamışın (*Phragmites australis*) Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 07/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI

Başkan : Doç. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

İmza


Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

İmza


Üye : Yrd. Doç. Dr. İbrahim BULDUK
Uşak Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu

İmza


Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

07/12/2017

İmza

Selçuk DOĞAN

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**KAMIŞIN (*Phragmites australis*) PİROLİZİ ve PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN
DEĞERLENDİRİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Selçuk DOĞAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI

Kamış Batı Anadolu'da özellikle göller bölgesindeki göllerin hemen hepsinde doğal olarak bol miktarda (binlerce ton) yetişir. Bu yetişen kamışın bolluğu sebebiyle piroliz işleminin sonunda elde edilecek ürünlerin değerlendirilebilmesi oldukça ekonomik ve pratik bir durumdur.

Bu çalışmada; ucuz ve bol miktarda bulunan ham madde olan kamışın pirolizi için optimum şartların belirlenmesi ve piroliz ürünlerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Afyonkarahisar ili Bolvadin ilçesi sınırları içinde bulunan Eber Gölü'nden temin edilen kamışlar kullanılmıştır. Kamışın piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi değişimlerinin etkileri incelenerek optimum piroliz şartları belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ve katı piroliz ürünlerinin değerlendirilmesi de araştırılmıştır. Özellikle piroliz sonrası elde edilen katı ürünün karbon siyahı olarak lastik üretiminde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla Afyonkarahisar ilimizde bulunan Özerband Lastik Fabrikası imkanları kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklardaki piroliz işlemi sonucunda elde edilen karbon siyahı numuneleri ile lastik numuneleri hazırlanmış ve performans testleri yapılarak piyasada kullanılan referans karbon siyahlarıyla ve standartlar ile karşılaştırmaları yapılmıştır. Aynı zamanda elde edilen karbon siyahı numunelerinin BET yüzey alanı analizleri yapılarak yine referans karbon siyahlarıyla mukayesesi yapılmıştır. Ayrıca sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla da Kalorimetre ile ısı değeri de belirlenmiştir.

Çalışmalarda yüzey alanı en geniş ve lastik üretimi için en uygun karbon siyahı numunelerinin 500 °C sıcaklıkta 40 dakika işlem süresinde üretilenler olduğu ve yüzey alanının 370 m²/g civarında olduğu belirlenmiştir. Yine lastik üretiminde değerlendirme çalışmaları için en iyi sonucu da 450 °C piroliz sıcaklığında elde edilen karbon siyahı numunelerinin olduğu tespit edilmiştir. 60 dakika piroliz süresinde elde edilen sıvı ürünün kalorimetre sonuçlarının oldukça iyi (5500 kcal/kg civarında) olduğu görülmüştür.

2017, xiv + 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karbon Siyahı, Kamış, Piroliz, Phragmites australis

ABSTRACT

M.Sc Thesis

INVESTIGATION OF THE EVALUABILITY OF PYROLYSIS AND PYROLYSIS PRODUCTS IN PLANT (*Phragmites australis*)

SELÇUK DOĞAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemical Engineering Department

Supervisor: Asst. Prof. Ahmet HELVACI

Cane is especially almost all the lakes in Western Anatolia grows (thousands of tons) naturally. Due to the abundance of rattan cane to be able to evaluate the products obtained at the end of the pyrolysis process is very economical and practical situation.

In this study; It is aimed to determine the optimum conditions for the pyrolysis of the cane which is a cheap and abundant raw material and to evaluate pyrolysis products. For this purpose, cane was used obtained from Eber Lake located in the borders of Bolvadin county of Afyonkarahisar. Optimum pyrolysis conditions have been determined by examining the effects of changes in pyrolysis temperature and pyrolysis time. The evaluation of the obtained liquid and solid pyrolysis products has been investigated. Especially evaluability of solid carbon black production of tires has been investigated. For this purpose, Özerband Tire Factory, located in Afyonkarahisar, facilities were used. Tire samples were prepared with carbon black samples obtained as a result of the pyrolysis process at different temperatures and performance tests were made and compared with reference carbon blacks, used in the market and standards. At the same time, BET surface area analyzes of carbon black samples were made and compared again with reference carbon blacks. In addition, the fuel values of liquid products were also determined by calorimeter.

It has been determined that the best surface area (about 370 m²/g) for carbon black

samples, for tire production is 40 minutes at 500 °C. It was also found that the best result for evaluation studies in tire production was carbon black samples obtained at 450 °C pyrolysis temperature. In addition, it was seen that the calorimetry results of the liquid product obtained during 60 minutes of pyrolysis were quite good (around 5500 kcal / kg).

2017, xiv + 129 pages

Keywords: Carbon Black, Pyrolysis, Cane, Phragmites australis

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçlarının değerlendirilmesi ve yazım aşamasında büyük katkılarında dolayı tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI'ya ve bölüm başkanımız Sayın Doç. Dr. Meltem DİLEK hocama teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımızı destekleyen zer Konveyör Band Turizm San ve Tic. A.Ő. firmasına ve fabrika Laboratuvar Sorumlusu Sayın Kimya Yüksek Mühendisi Erol GÖKSU Bey'e teşekkür ederim. Yine tez çalışmamızı 16.FEN.BİL.38 numaralı proje ile destekleyen BAPK birimine de teőekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı da aileme teşekkür ederim.

SELÇUK DOğAN
AFYONKARAHİSAR, 2017

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	i
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Kamış (<i>Phragmites australis</i>)	4
2.2 Biyokütle Olarak Kamış.....	7
2.3 Karbon Siyahı.....	8
2.3.1 Karbon Siyahı Üretim Metotları ve Teknolojisi	10
2.3.2 Karbon Siyahının Genel Özellikleri.....	11
2.3.2.1 Yüksek Aşınma Fırını (HAF)	12
2.3.2.2 Yüksek Mukavemetli Fırın (ISAF).....	12
2.3.2.3 Hızlı Ekstrüksiyon Fırını (FEF).....	12
2.3.2.4 Genel Amaçlı Fırın (GPF)	13
2.3.3 Türlere Göre Kullanım Alanları.....	14
2.4 Piroliz	15
2.4.1 Piroliz Ürünleri	16
2.4.1.1 Katı Ürün	17
2.4.1.2 Sıvı Ürün.....	17
2.4.1.3 Gaz Ürün.....	18
2.4.2 Pirolizi Etkileyen Parametreler	18
2.4.3 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Analitik Metotlar	22
2.4.3.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)	22
2.4.3.2 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi (GC-MS)	23
2.4.3.3 Yüzey Alanı Tespiti (BET) Analizleri.....	23
2.4.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	24
2.5 Termal Analiz Metotları.....	25
2.5.1 Termogravimetri (TG)	27

2.5.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	29
2.6 Lastik Üretimi	30
2.6.1 Lastik Üretiminde Uygulanan Testler.....	31
2.6.1.1 Reometre Testi	31
2.6.1.2 Çekme Testi	32
2.6.1.3 Sertlik Testi.....	33
2.6.1.4 Yoğunluk Ölçümü Testi.....	35
2.6.1.5 Aşınma Direnci Testi	36
2.6.1.6 Kopma - Uzama Ölçümü Testi	36
3. MATERYAL ve METOT	38
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	38
3.2 Kullanılan Cihazlar	38
3.3 Kamış (<i>Phragmites australis</i>) Ham Maddesinin Ön Hazırlığı	39
3.4 Kamış (<i>Phragmites australis</i>) Ham Maddesinin Karakterizasyonu	39
3.4.1 Kül Tayini	40
3.4.2 Nem Tayini	40
3.4.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini	41
3.4.4 Yağ Miktarı Tayini	41
3.4.5 Ekstraktif Madde Tayini	42
3.4.6 Hemiselüloz Miktar Tayini	42
3.4.7 Sabit Karbon Tayini.....	43
3.5 Kamış Ham Maddesine Uygulanan Termal Analizler	43
3.6 Piroliz Deneyleri	44
3.7 Piroliz Ürünlerine Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları.....	48
3.7.1 Katı Ürünler Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları	48
3.7.1.1 Yüzey Alanı Tespiti (BET) Analizi	49
3.7.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	49
3.7.2 Sıvı Ürünler Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları.....	50
3.7.2.1 Kalorimetre İle Isıl Değeri Tayini	51
3.8 Katı Ürünlerinin Değerlendirilebilme Çalışmaları.....	52
3.8.1 Katı Ürünlerinin Değerlendirilmesinde Uygulanan Testler.....	52
3.8.1.1 Reometre Testi	52
3.8.1.2 Çekme Testi	54
3.8.1.3 Sertlik Testi.....	55
3.8.1.4 Yoğunluk Ölçümü Testi.....	56
3.8.1.5 Aşınma Direnci Testi	57

3.8.1.6 Kopma - Uzama Ölçümü Testi	60
4. DENEYSEL BULGULAR.....	62
4.1 Kamış (<i>Phragmites australis</i>) Ham Maddesinin Karakterizasyon Sonuçları	62
4.1.1 Kül Tayini Sonuçları.....	62
4.1.2 Nem Tayini Sonuçları	62
4.1.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini Sonuçları	62
4.1.4 Yağ Miktarı Tayini Sonuçları	63
4.1.5 Ekstraktif Madde Tayini Sonuçları.....	63
4.1.6 Hemiselüloz Miktar Tayini Sonuçları.....	64
4.1.7 Sabit Karbon Tayini Sonuçları	64
4.2 Kamışa Uygulanan Termal Analizlerin Sonuçları	65
4.2.1 Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları	65
4.3 Piroliz Deneylemleri Sonuçları	67
4.3.1 Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisinin İncelenmesi	69
4.3.2 Piroliz Süresinin Ürün Verimine Etkisinin İncelenmesi.....	75
4.4 Piroliz Ürünlerine Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları	82
4.4.1 Katı Ürünler Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları.....	82
4.4.1.1 Yüzey Alanı (BET) Analizleri Sonuçları.....	83
4.4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu SEM Analizleri Sonuçları	84
4.4.2 Sıvı Ürünler Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları	94
4.4.2.1 Kalori Testi Sonuçları	94
4.5 Katı Ürünlerin Değerlendirilebilme Çalışmalarının Sonuçları	94
4.5.1 Reometre Testi Sonuçları.....	95
4.5.2 Çekme Gerilmesi - Uzama Testi Sonuçları	96
4.5.3 Sertlik Testi Sonuçları.....	97
4.5.4 Yoğunluk Ölçümü Testi Sonuçları	97
4.5.5 Aşınma Direnci Testi Sonuçları.....	98
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	99
6. KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	107
EKLER.....	108

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C	Karbon atomu
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glikoz
CH ₄	Metan
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan (Metilen Klorür)
eV	Elektronvolt
H	Hidrojen atomu
H ₂	Hidrojen gazı
H ₂ O	Su
g	Gram
k	kilogram
Li	Lityum
m	Metre
N	Newton
nm	Nanometre
N ₂	Azot Gazı
NaOH	Sodyum Hidroksit
pH	Sulu çözeltilerde çözünen türün H ⁺ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
Si	Silisyum

Kısaltmalar

BET	Brunaur-Emmet-Teller
CAS	Chemical Abstracts Service
CTAB	Setil Trimetil Amonyum Bromür
C300	300 °C'de Üretilen Karbon Siyahı
C350	350 °C'de Üretilen Karbon Siyahı
C400	400 °C'de Üretilen Karbon Siyahı
C450	450 °C'de Üretilen Karbon Siyahı
CK	500, 550 ve 600 °C'de Üretilen Karbon Siyahı Karışımı
DBP	Dibütilftalat
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EDX	Enerji Ayırmalı Spektrometre
FEF	Hızlı Ekstrüksiyon Fırın
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GC	Gaz Kromatografisi
GFP	Genel Amaçlı Fırın
HAF	Yüksek Aşınma Fırın
MS	Kütle Spektroskopisi
N	Karbon Siyahı
ISAF	Yüksek Mukavemetli Fırın
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop

Kısaltmalar (Devam)

SEKA	Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikaları A.Ş
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
TG	Termogravimetri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Kamış Bitkisi (<i>Phragmites australis</i>)	4
Şekil 2.2	Kamış Bitkisinin Ülkemizde Yetiştığı Yerler	5
Şekil 2.3	Doğal Biyokütle Çevrimi (Tiftik 2006).	8
Şekil 2.4	Örnek Karbon Siyahı	9
Şekil 2.5	SEM Çalışma Prensibi	25
Şekil 2.6	Termal Analiz Cihazının Şematik Gösterimi.....	27
Şekil 2.7	Örnek Termal Bozunma Eğrisi Örneği	28
Şekil 2.8	Saf Bileşiklere Ait Örnek TG Eğrisi Örneği	29
Şekil 2.9	DTA Şematik Diyagramı	30
Şekil 2.10	Örnek Reometre Vulkanizasyon Eğrisi.....	32
Şekil 2.11	Örnek Çekme Testi Gerilim - Gerinim Eğrisi.....	33
Şekil 2.12	Tip A Durometre İçin Batma Ucu.....	35
Şekil 3.1	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TG-DSC/TG-DTA/TG) Cihazı	44
Şekil 3.2	Çalışmalarda Kullanılan Piroliz Cihazı.....	45
Şekil 3.3	Piroliz Sonrası Sıvı Ürünün Bünyedeki Sudan Ayrılması İşlemi	47
Şekil 3.4	Sıvı Ürününün Çözücünden Ayrılması İşlemi	47
Şekil 3.5	Piroliz Sonrası Oluşan Katı Ürün.....	48
Şekil 3.6	Yüzey Alanı Ölçüm (BET) Cihazı.....	49
Şekil 3.7	Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Cihazı.....	50
Şekil 3.8	Analizlerde Kullanılan Kalorimetre Cihazı	51
Şekil 3.9	MDR 3000 Basic Marka Reometre Cihazı	53
Şekil 3.10	Çekme Test Cihazı	55
Şekil 3.11	Time TH 200 Shore A Sertlik Cihazı (Durometre)	56
Şekil 3.12	Yoğunluk Terazisi (Arşimet Terazisi)	57
Şekil 3.13	Aşınma Cihazı.....	58
Şekil 3.14	Numune Deneyi İçin Yapılan Kaşık Tipi Kopma Uzama Numunesi.....	60
Şekil 4.1	Termogravimetri (TG) Grafiği.....	66
Şekil 4.2	Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Grafiği	66
Şekil 4.3	TG-DTA Grafiği	67
Şekil 4.4	40' Piroliz Süresi için Ürün Veriminin Sıcaklıkla Değişimi	69
Şekil 4.5	60' Piroliz Süresi için Ürün Veriminin Sıcaklıkla Değişimi	70
Şekil 4.6	80' Piroliz Süresi için Ürün Veriminin Sıcaklıkla Değişimi	71

Şekil 4.7	40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Katı Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	72
Şekil 4.8	40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Sıvı Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	73
Şekil 4.9	40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Gaz Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	74
Şekil 4.10	40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişiminin Topluca Gösterimi	75
Şekil 4.11	300 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi....	76
Şekil 4.12	350 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi....	77
Şekil 4.13	400 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi....	77
Şekil 4.14	450 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi....	78
Şekil 4.15	500 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi....	79
Şekil 4.16	550 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi....	79
Şekil 4.17	600 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi....	80
Şekil 4.18	Tüm Piroliz Sıcaklıkları İçin Katı Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi	81
Şekil 4.19	Tüm Piroliz Sıcaklıkları İçin Sıvı Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi	81
Şekil 4.20	Tüm Piroliz Sıcaklıkları İçin Gaz Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi	82
Şekil 4.21	60 dk Piroliz Süresi İçin a) 300-60, b) 350-60, c) 400-60, d) 450-60, e) 500-60, f) 550-60 ve g) 600-60 Örneklerinin 1000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü	85
Şekil 4.22	60 dk Piroliz Süresi İçin a) 300-60, b) 350-60, c) 400-60, d) 450-60, e) 500-60, f) 550-60 ve g) 600-60 Örneklerinin 2500 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü	86
Şekil 4.23	a) İRAN N375, b) İRAN N330, c) RUS N330 Örneklerinin 1000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	87
Şekil 4.24	a) İRAN N375, b) İRAN N330, c) RUS N330 Örneklerinin 2500 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	87
Şekil 4.25	450-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Görüntüsü.....	88
Şekil 4.26	450-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Grafiği	89
Şekil 4.27	500-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Görüntüsü.....	89
Şekil 4.28	500-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Grafiği	90
Şekil 4.29	RUS N330 Özerband Karbon Siyahı SEM-EDX Görüntüsü.....	90
Şekil 4.30	RUS N330 Özerband Karbon Siyahı SEM-EDX Grafiği	91
Şekil 4.31	İRAN N330 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Görüntüsü	91
Şekil 4.32	İRAN N330 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Görüntüsü	92

Şekil 4.33 İRAN N375 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Görüntüsü	92
Şekil 4.34 İRAN N375 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Grafiği	93
Şekil 5.1 500-60 Kodlu Örneğin SEM Görüntüsü	101
Şekil 5.2 500 °C Piroliz Sıcaklığı İçin a) 500-40, b) 500-80 2500 Kat Büyütmedeki Örneklerin SEM Görüntüsü.....	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Fırın Metoduyla Elde Edilen Karbon Siyahlarının Yüzey Alanları ve Tane Büyüklükleri.....	14
Çizelge 3.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analiz Cihazları.....	39
Çizelge 4.1	Kamış Ham Maddesinde Bulunan Kül Tayini Sonuçları.....	62
Çizelge 4.2	Kamış Ham Maddesinde Bulunan Nem Tayini Sonuçları.....	62
Çizelge 4.3	Kamış Ham Maddesinde Bulunan Uçucu Madde Miktarı Tayini Sonuçları.....	63
Çizelge 4.4	Kamış Ham Maddesinde Bulunan Yağ Miktarı Tayini Sonuçları.....	63
Çizelge 4.5	Kamış Ham Maddesinde Bulunan Ekstraktif Madde Tayini Sonuçları.....	63
Çizelge 4.6	Kamış Ham Maddesinde Bulunan Hemiselüloz Miktarı Tayini Sonuçları.....	64
Çizelge 4.7	Kamış Ham madesinde bulunan Sabit Karbon Tayini Analiz Sonuçları.....	64
Çizelge 4.8	Kamış Ham Maddesinin Karakteristik Analiz Sonuçları.....	64
Çizelge 4.9	Piroliz Sıcaklığı ve Sürelerine Göre Ürünlerin Verim Tablosu.....	68
Çizelge 4.10	BET Yüzey Alanları Sonuçları.....	84
Çizelge 4.11	450-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Sonuçları.....	89
Çizelge 4.12	500-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Sonuçları.....	90
Çizelge 4.13	RUS N330 Özerband Karbon Siyahı SEM-EDX Sonuçları.....	91
Çizelge 4.14	İRAN N.330 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Sonuçları.....	92
Çizelge 4.15	İRAN N.375 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Sonuçları.....	93
Çizelge 4.16	Kullanılan Karbon Siyahlarının C ve O Yüzdelerine Göre EDX Sonuçları.....	93
Çizelge 4.17	Kalori Testi Sonuçları.....	94
Çizelge 4.18	Karbon Siyahı Numune Kodlaması.....	95
Çizelge 4.19	Reometre Testi Sonuçları (t ₉₀ değerleri) Tablosu.....	96
Çizelge 4.20	Çekme Gerilmesi – Uzama Testi Sonuçları ve TS ISO 37'ye Göre Hamur Sınıfları.....	97
Çizelge 4.21	Sertlik Testi Sonuçları (Shore A).....	97
Çizelge 4.22	Yoğunluk Testi Sonuçları (g/cm ³).....	98
Çizelge 4.23	Aşınma Direnci Testi Sonuçları (mm ³).....	98

1. GİRİŞ

Kamış bitkisi, *Phragmites australis*, ülkemizde çok yaygın bir şekilde rastlanan bir su bitkisidir. Kamış bitkisi buğdaygillerden boğumlu, uzun boylu, borumsu yapıda ve su kenarlarında yetişen, sert gövdesi olan, uzun ömürlü, vejetatif olarak çoğalan, çok yıllık bir bitkidir. Kamış bitkisinin yaygın olarak görüldüğü nehir, bataklık ve göl gibi ekolojik alanlarda özellikle de taban suyu yüksek meyve ve sebze bahçelerinde sık rastlanılan bir bitkidir. Genellikle Akdeniz, Orta Doğu ve Hindistan'da yetişir ve dünyanın her tarafında yaygın olarak görülmektedir. Ülkemizde ise yoğun olarak Akdeniz ve Ege Bölgesinde özellikle de "Göller Bölgesi" diye adlandırılan göl ve sulak arazilerde bulunmaktadır. Kamışın bulunduğu iller arasında Bolu, İstanbul, Iğdır, Kars, Ardahan, Kastamonu, Hakkari, Bitlis, Adıyaman, Afyonkarahisar, Balıkesir, Burdur, Erzurum, İzmir, Kocaeli, Konya, Kütahya, Malatya, Manisa, Muğla, Rize, Tekirdağ ve Şanlıurfa sayılabilmektedir.

Ülkemizin dört mevsim yağış almasından kaynaklı, verimli toprak arazilerine sahip olmasından dolayı gölleriyle, akarsu alanlarıyla, dereleriyle kamış bitkisi açısından çok zengin bir coğrafyadır. Ülkemizde yetişen kamışların ihracıyla tarım sektöründe çalışan insanlarımıza önemli bir gelir kaynağı oluşturmaktadır. Ülkemiz içerisinde bulunan göller ve sulak araziler açısından toprak yapısının tuzcul bir yapıya sahip olması ve kamışları besleyen su kaynaklarının tatlı su olması nedeniyle yetişen kamışların fiziki yapısının düzgün, mukavemeti yüksek, dışının altın sarısı rengindeki özelliklerinden dolayı Avrupa Birliği ülkeleri tarafından rağbet görmektedir. Avrupa Birliği ülkeleri tarafından yalıtım malzemesi olarak kullanılan kamışlar en çok Hollanda, İngiltere ve Fransa'ya ihraç edilmektedir.

Önceleri göllerimizdeki bu kamışlar kağıt üretimi (SEKA kağıt ve selüloz fabrikaları) için kullanılmaktaydı. Fakat günümüzde bu kağıt fabrikalarının çoğunun kapatılması ile kamış; sadece dekoratif amaçlı olarak ve kısmen izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu göllerden kesilen kamışları toplayan ve SEKA fabrikalarına satan yöre insanının önemli bir geçim kaynağı neredeyse yok olmuştur. Ayrıca göllerde aşırı şekilde çoğalan kamışlar göl sularında biyolojik oksijen ihtiyacını da artırmakta ve

göllerin biyolojik yaşam ortamını da olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sulak alanlarda bol miktarda yetişen kamışların değerlendirilmesi için endüstriyel bir üretim yapılabildiği takdirde önemli bir endüstrinin doğacağı ve ekonomimize kazandırılacağı aşıkardır.

Yapılan literatür taramalarında bugüne kadar kamışın pirolizine yönelik bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Batı Anadolu'da özellikle "Göller Bölgesi" diye tabir edilen bölgedeki göllerin hemen hemen hepsinde kendiliğinden bol miktarlarda (yüz binlerce ton) yetişen kamış bitkisinin piroliz işlemine tabi tutulması ile elde edilecek ürünlerin değerlendirilebilmesi kamışın bolluğu sebebi ile oldukça ekonomik ve pratik bir tercih nedenidir.

Pirolizin teknik tanımı, organik bir maddenin oksijensiz bir ortamda ısı etkisiyle küçük moleküllere parçalanmasıdır. Piroliz işleminde organik ham maddenin ısı etkisi ile kimyasal olarak yapısının bozulması ve olası başka kimyasal maddelerin oluşması amaçlanmaktadır. Piroliz işlemi biyokütle atıklarının değerlendirilmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde atıklar katı, sıvı veya gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir. Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünler aktif karbon veya karbon siyahı olarak kullanılabilirdiği gibi direkt olarak da yakılabilmektedir.

Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma, termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen ince dağılmış yapısal olarak grafit benzeyen karbon taneciklerine "Karbon Siyahı" adı verilir. Karbon siyahı yapısına ve kullanım oranına bağlı olarak kauçuk bazlı maddelerin dayanıklılığını ve rengini geliştirmekte, genel performansını arttırmaktadır. Piroliz işlemi sonucu ortaya çıkan karbon siyahı piyasa karbon siyahına kıyasla çok daha ekonomik olduğu için belli üretim dallarında dolgu ve katkı malzemesi olarak kullanılmaya çok daha uygundur. Lastik sektöründe, plastik, boya ve pigment sanayi gibi birçok farklı sanayi kollarında kullanılmaktadır. Lastik sanayisinde yüksek dayanıklılık, işlenebilme özelliklerinin iyileştirilmiş olması, yırtılma ve aşınmaya dirençlilik gibi özellikler açısından önemlidir. Lastiğin siyah renkte olmasını da karbon siyahı sağlamaktadır.

Piroliz işlemleri sonucunda elde edilen karbon siyahlarının lastik, kauçuk sanayi gibi alanlarda kullanımı çok önemlidir. Fiziksel ve mekaniksel dayanımı artırması yada yeterince karşılamasını sağlaması önemli bir kazanım olacaktır.

Bu çalışmada; ucuz ve bol miktarda bulunan ham madde olan kamışın pirolizi için optimum piroliz şartlarının belirlenmesi ve piroliz ürünlerinin değerlendirilebilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kamışın piroliz sıcaklığı ve piroliz süresinin değişimlerinin etkileri incelenmiştir.

Çalışmalarımızda Afyonkarahisar'ın Bolvadin İlçesinde bulunan Eber Gölü çevresinde kendiliğinden yetişen kamışları (*Phragmites australis*) ham madde olarak seçilip, Karbon siyahı eldesi ile birlikte lastik sanayinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Göl çevresinden toplanan kuru kamışlar ön işlem olarak yapraklarından ayrılmış ve talaş haline getirilmiştir (<0,5 cm).

Kamışın piroliz sıcaklığı ve piroliz süresinin değişimlerinin etkileri incelenerek optimum piroliz şartları belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ve katı piroliz ürünlerinin değerlendirilmesi araştırılmıştır. Sıvı ürünlere yakıt analizleri yapılmış ve piyasadaki yakıtlar ile karşılaştırılmıştır. Aynı şekilde katı ürünlere yüzey alanı analizleri ve gözeneklilik analizleri yapılmıştır.

Özellikle piroliz sonrası elde edilecek olan katı karbon siyahının lastik üretiminde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla Afyonkarahisar ilimizde bulunan Özer Konveyör Band Sanayi ve Ticaret A.Ş imkanları kullanılmıştır. Karbon siyahı numuneleri ile farklı lastik numuneleri hazırlanmış ve performans testleri yapılarak piyasada kullanılan referans karbon siyahlarıyla karşılaştırılması yapılmıştır. Aynı zamanda elde edilen karbon siyahı numunelerinin BET yüzey alanı analizleri ve gözeneklilik analizleri de yapılmış ve bileşimleri belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kamış (*Phragmites australis*)

Kamış bitkisi, *Phragmites australis*, ülkemizde çok yaygın bir şekilde rastlanan bir su bitkisidir. Türkiye’de sadece *Phragmites australis* türünün yayılış gösterdiği bilinmektedir. Kamış bitkisi; buğdaygillerden boğumlu, uzun boylu, borumsu yapıda ve su kenarlarında yetişen, sert gövdesi olan, uzun ömürlü, vejetatif olarak çoğalan, çok yıllık bir bitkidir. Genellikle beslendiği su bakımından tatlı su ortamlarında en bol yetiştiği yerler olarak; sığ suların içinde yetişen sulak araziler, göl ve dere kıyıları, akarsu bölgeleri, kanallar veya bataklık yerleri sayılabilir. Kendiliğinden yetişen kökten süren çok yıllık bir bitki olan kamışın bitki bilimindeki ismi *Phragmites australis* ya da *Arundo phragmites*’dir. İngilizce adı ise Common Reed’dir. Cinsi *phragmites* olan kamış, *Plantae* aleminde, *Magnoliophyta* şubesinde, *Liliopsida* sınıfında, *Cyperales* takımında, *Poaceae* ailesinde yer almaktadır. Şekil 2.1’de kamış bitkisinin görüntüsü yer almaktadır (MEB/622B00182 2012).

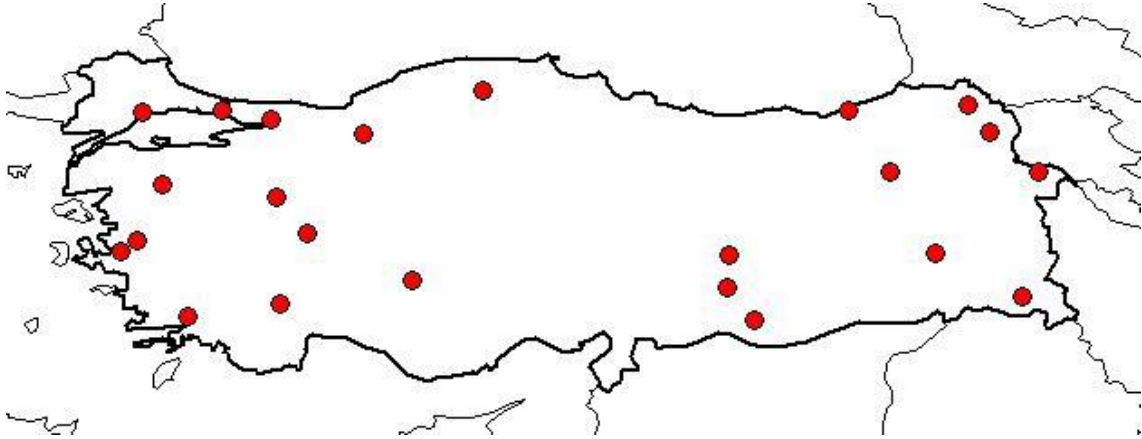


Şekil 2.1 Kamış Bitkisi (*Phragmites australis*).

2-8 m uzunluğuna varan kamış bitkisi yaklaşık olarak 2 cm çapındadır. Çimlenmesi için uygun sıcaklık 30 °C’de olurken, fotosentezi için gerekli olan sıcaklık aralığı 14-40 °C’dir. 300-400 mm yağış alan yerlerde verimli bir şekilde yetişir. Tropikal veya subtropikal bitki örtüsüne sahip bölgelerin nemi bol, pH’ı 5-8 arası olan topraklarında daha güçlü bir şekilde büyür ve gelişir.

Mızrak görünümlü 20-30 cm uzunluklu yapraklara sahiptir. Tozlaşması rüzgar yardımıyla olmaktadır. Kamışın içindeki rizomlarda karbonhidrat miktarı baharın ilk aylarında düşük seviyede iken yaz ortalarına doğru yüksek seviyelere gelmektedir. Kamış bitkisinin çimlenme döneminde karbonhidrat miktarı düşmekte ve sonraki dönemlerde artışa geçmektedir. Kış ve ilkbahar başlarına kadar da karbonhidrat miktarı düşmeye devam eder. Rizomlarda karbonhidrat değişimleri bu şekilde gerçekleşir.

Genellikle Akdeniz, Orta Doğu ve Hindistan'da yetişen kamış dünyanın her tarafında yaygın olarak görülmektedir. Ülkemizde ise yoğun olarak Akdeniz ve Ege Bölgesi'nde özellikle de "Göller Bölgesi" diye adlandırılan göl ve sulak arazilerde bulunmaktadır. Bulunduğu iller arasında Bolu, İstanbul, Iğdır, Kars, Ardahan, Kastamonu, Hakkari, Bitlis, Adıyaman, Afyonkarahisar, Balıkesir, Burdur, Erzurum, İzmir, Kocaeli, Konya, Kütahya, Malatya, Manisa, Muğla, Rize, Tekirdağ ve Şanlıurfa sayılabilmektedir. Şekil 2.2'de kamışın ülkemizde yetiştiği yerler görülmektedir (İnt.Kyn.13).



Şekil 2.2 Kamış Bitkisinin Ülkemizde Yetiştirildiği Yerler.

Mezopotamya ve civarından önce Akdeniz çevresine, sonra yaşaması için uygun şartlara sahip dünyanın diğer bölgelerine kökleri sürüklenerek seller, akarsu ve deniz yoluyla dağılmıştır. Kamış kökleri uzun süre toprak dışında kalma ve dış etkenlere dayanma bakımından güçlüdür. Bu yüzden dünyanın birçok yerinde insanlar tarafından taşınarak, çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere yetiştirilmektedir. Üretimi çok kolaydır. Aralık ve ocak aylarında yerinden sökülen kamış kökü uygun şartlara sahip olan bir yere fazla derine inmeden gömülür. Eğer yağış şartları uygun ise herhangi bir bakım

gerektirmeden kamış filizleri patlamaya ve boy atmaya başlar. Her yıl yeni filizlenen koloni genişler, birkaç yıl içerisinde inanılmaz boyutlara ulaşır.

Ülkemizde kamış üretimi yapılmaz, yer altı sularının yüzeye yakın olduğu ılıman iklim çevrelerine yakın bölgelerde, tarım arazileri, dere, göl gibi sulak yerlerde, özel tarım alanlarının sınırlarını belirleyen toprak duvarlar üzerinde, yol kenarlarında kendiliğinden yetişir.

Köklerinin toprakta çok derinlere gitmesi ve rekabet yeteneğinin kültür bitkilerine göre daha fazla olması nedeniyle sulamaya açılan arazilerde sorun teşkil etmektedir. Kamışın istilacı popülasyonu, su rejimi ve azot döngüsünü değişikliğe uğratması gibi sebeplerle bataklık ekosistemlerinde doğal çeşitliliğin azalmasına neden olmaktadır. Bataklık yerlerinde de ekosistemlerin nitelik ve yapısına doğrudan etki etmektedir. Kamışa azot ilaveli gübreleme yapılırsa fotosentez oranı artıp kamışın büyümesi gözlenirken, potasyum ilaveli gübreleme yapıldığında ise kamışın büyümesinde bir değişiklik gözlenmemektedir.

Kamış bitkisinin kullanım yerleri arasında müzik endüstrisinde flüt, ney, kaval vb. üflemeli çalgı aletlerinin imalatı, olta yapımı, baston, sepet, koltuk, şapka, hasır gibi çeşitli ürünlerin yapımı sayılabilir. Bazı bölgelerde kamışın sap ve yapraklarından yararlanılarak kağıt imalatında girdi olarak kullanılmaktadır. Yetiştigi bölgelerde yerel halk tarafından inşaat malzemesi, ev ve kulübe yapımı, tarla kenarlarında çit olarak kullanımı mevcuttur. Yaprak ve gövde kabuklarından sepet örümü, şapka, koltuk ve sandalye altlığı örülmektedir (İnt.Kyn.12). Fidanlara sırk, küçük el aletleri, çocuklar için oyuncak yapımında ve özellikle otantik müzik aletleri yapımında da kullanımı tercih edilmektedir. Anadolu geleneğinde ise kamışın kurutulmuş kök saplarının romatizmal hastalıklara ve gut hastalıklarına iyi geldiği bilinmektedir. Ayrıca idrar yolları rahatsızlıklarına da iyi geldiği bilinmektedir.

Kamış bitkisinin yaygın olarak görüldüğü nehir, bataklık, göl gibi ekolojik alanlarda özellikle de taban suyu yüksek meyve ve sebze bahçelerinde sık rastlanılan bir bitkidir. Taban suyu yüksek bulunan bahçelerdeki kültür bitkileri ile rekabete girdiği takdirde

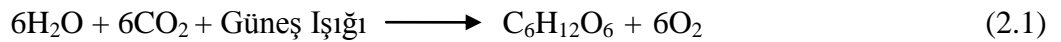
birçok kültür bitkisi kamışın rekabet becerisinin iyi olması nedeniyle olumsuz etkilenmektedir. Köklerinin derinlere uzanması ve toksik etkiye sahip ilaçlardan da etkilenmemesi nedeni ile kamışlar kültür bitkilerine olumsuz etki yapmaktadır.

Kamış bitkisi genel itibari ile yayılcı yani istilacı bir türdür. Kamış tohumlarının yeni alanlara yayılması rüzgarın etkisi ile olmaktadır. Rizomları ise arazinin sürülmesi sırasında tarımsal makine ve aletlerle geniş alanlara ve uzak mesafelere kadar yayılabilmektedir. Kamış bitkisinin istilacı yönü ile mücadelede yöntem olarak klasik yöntem olan biçme ve yakma işlemleri uygulanmaktadır. Bunun yanı sıra kamışın mücadelesi kimyasal yollarla da yapılmaktadır.

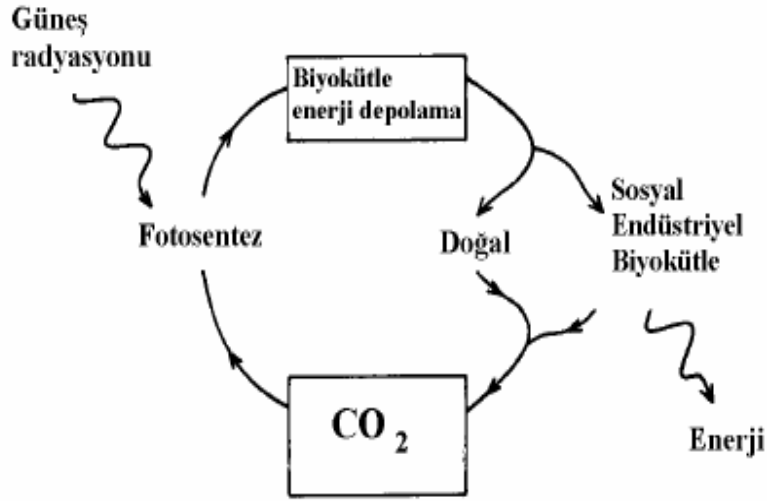
2.2 Biyokütle Olarak Kamış

Karbon, hidrojen ve azottan meydana gelen hidrokarbonlar biyokütle olarak tanımlanabilirler. Biyokütlerde kükürt ihtivasi çok düşüktür. Biyokütleye örnek olarak fotosentez yapan yeşil yapraklı bitkiler, hayvansal dışkıları, meyve ve sebze atıkları ve algler verilebilir. Biyokütle farklı oranlarda hemiselüloz barındırmaktadır.

Biyokütlenin oluşumu güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi yani fotosentez olayı ile gerçekleşmektedir (Olgun 2005). Bu olayda canlıların solunumu için gerekli oksijen de atmosfere verilmektedir (Eşitlik 2.1).



Şekil 2.3'de görülen doğal biyokütle çevrimi güneş etkisi ile fotosentezle oluşan biyokütle enerjisinin depolanması ve tekrardan fotosentez için gerekli olan CO₂'in kullanılması şeklinde döngü halinde devam etmektedir.



Şekil 2.3 Doğal Biyokütle Çevrimi (Tiftik 2006).

Biyokütleden enerji elde edilme yolları olarak yakma işlemi, havasız çürütme işlemi, fermantasyon, piroliz, gazlaştırma ve biyofotoliz sayılabilir.

2.3 Karbon Siyahı

Halk arasında "İs Karası" olarak bilinen Karbon Siyahı'nın İkinci Cihan Harbi'nden önce ticari olarak üretimi doğal gazın küçük alevler ile demir kanallar üzerinde yakılmasıyla yapılmıştır. Daha sonraları doğal gazın fırınlarda yakılmasıyla üretimi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde ise petrolün fırınlarda yakılması ile Karbon Siyahı'nın elde edilmesi gerçekleştirilmektedir. Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma, ısı ile parçalanma veya her iki türlü de elde edilen, ince dağılmış yapısal olarak grafit benzer karbon taneciklerine "Karbon Siyahı" adı verilir (DPT/ÖİK 2001).

Lastik üretiminde geri kazanım işlemiyle birlikte lastik miktarının % 25-30 kadarı karbon siyahı olarak geri kazanılmaktadır. Karbon Siyahı günümüzün birçok sanayi dallarında temel ham madde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Şu anda Karbon Siyahı ihtiyacının tamamı yurt dışından Rusya, Ukrayna ve Uzak Doğu ülkelerinden ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Karbon siyahı yapısına ve kullanım oranına bağlı olarak kauçuk bazlı maddelerin dayanıklılığını ve rengini geliştirmekte,

genel performansını da arttırmaktadır. Piroliz işlemi sonucu ortaya çıkan karbon siyahı piyasa karbon siyahına kıyasla çok daha ekonomik olduğu için belli üretim dallarında dolgu ve katkı malzemesi olarak kullanılmaya çok uygundur Şekil 2.4’de örnek Karbon siyahı görülmektedir.



Şekil 2.4 Örnek Karbon Siyahı.

Karbon Siyahı, kristal yapıda olmayan karbonun bir türüdür ve yüzey alanı-hacim oranı yüksek bir maddedir. Aktif karbona göre daha düşük bir yüzey alanı-hacim oranına sahip olmasına rağmen yaygın olarak kullanılan nano malzemeler arasındadır. Lastik sektöründe, plastik, boya ve pigment sanayi gibi birçok farklı sanayi kollarında kullanılmaktadır.

Yapısına ve kullanım oranına bağlı olarak kauçuk bazlı maddelerin dayanıklılığını, kuvvetini, rengini geliştirmekte ve genel performansını arttırmaktadır. Kauçuk sanayinde dış lastik, kauçuk ayakkabılar ve her türlü kauçuk ürünlerinde kullanılır. Kauçuk ürünlerde performans ve ambalaj özelliklerini artırıcı etkiye sahiptir. Kauçukta takviye edici dolgu maddesi olarak kullanılan Karbon Siyahı, aşınmayı zorlaştırmaktadır (İnt.Kyn.14).

Lastik sanayisinde yüksek dayanıklılık, işlenebilme özelliklerinin iyileştirilmiş olması, yırtılma ve aşınmaya dirençlilik gibi özellikler önemlidir. Lastiğin siyah renkte olmasını karbon siyahı sağlar.

Plastik sanayinde ise ultraviyole ışınlardan koruyan tıbbi aletlerde, elektrik kablolarında ve yapıştırıcı özelliğe sahip bantların yapımında kullanılır.

2.3.1 Karbon Siyahı Üretim Metotları ve Teknolojisi

Karbon Siyahının üretiminde genel olarak beş çeşit üretim metodu kullanılmaktadır. Bu metotlar fırın metodu, ısı ile parçalama metodu, kanal metodu, asetilen metodu ve lamba metodudur. Dünyada üretimdeki payı % 85 ile fırın metodu endüstride sıklıkla kullanılan bir metottur (DPT/ÖİK 2001).

Tanecik boyut dağılımı 18-25 nanometre arasında olan karbon siyahlarının elde edilmesinde fırın metodu kullanılır. Fırın siyahları adı verilen bu Karbon siyahlarının en temel tipleri HAF (Yüksek Aşınma Fırını), ISAF (Yüksek Mukavemetli Fırın), FEF (Hızlı Ekstrüksiyon Fırını), GFP (Genel Amaçlı Fırın)'dır. Hidrokarbonların az oksijen içeren fırınlarda 1200-1700 °C'de yakılmaları neticesinde üretilir. Ürünlerin pH değerleri 6,5 – 10 arası değerdedir (MEB/524KI0246 2011).

Kanal metodu, doğal gazdan karbon siyahı elde edilme yöntemidir. Doğal gazın az oksijen ile demir plakalarda yakılması ile elde edilir. Çevreye verdiği zarar ve ürün veriminin düşük olması nedenleriyle çok tercih edilen bir metot değildir. Tane boyut dağılımı 15-40 nanometre civarlarındadır. Asidik karakterde olup pH'ı 5 civarındadır.

Isı ile parçalama yani termal yöntemde karbon siyahları doğal gazın oksijensiz ortamda 1300 °C dolaylarında yakılması ile üretilmektedir.

Fırın metodu ile karbon siyahı elde edilmesinde şu aşamalar izlenmektedir. İlk olarak asfalt yağı reaksiyon ocağına püskürtülür ve yakma işlemi gerçekleştirilir. Asfalt

yağının tepkime ocağında tamamen yanmaması için su ile soğutma işlemine tabi tutulur. Bu işlemler sonucunda tam yanmamış asfalt karbon siyahına dönüşür.

2.3.2 Karbon Siyahının Genel Özellikleri

Bir Karbon siyahı parçacığı grafit benzeri küçük kristallerden meydana gelmiştir. Bu kristal yapı fırın içinde bir parçacığın çok hızlı büyümesiyle oluşmaktadır. Kristaller ne kadar küçük olursa o kadar düzensizlik olmaktadır. Bununla beraber yüzey alanları ve yüzey aktiviteleri de o kadar yüksek olmaktadır. Kristaller ne kadar küçük olursa gram Karbon siyahı başına düşen yüzey alanı da o kadar büyük olmaktadır.

Parçacık büyüklüğü yüzey alanı ölçümlerinden de çıkarılabilmektedir. Yüzey alanı büyüdükçe polimer ile etkileşen alan da büyümekte olup takviye gücünü de arttırmaktadır.

Genel anlamda Karbon siyahının özelliklerini özetleyecek olursak; Küresel parçacıklar Karbon siyahının temel yapı taşıdır. Parçacıklar küçüldükçe yüzey alanları ve takviye güçleri artmaktadır. Partikül büyüklükleri, yüzey alanları elektron mikroskopları ile ölçülerek hesaplanabilir. Parçacıklar daha büyük kümeler şeklinde kaynaşırlar.

Karbon siyahının yüzey alanı ne kadar büyük olursa, karbon siyahının parçacıkları o kadar küçük, kaynaşmış hali o kadar yoğun ve kristalleri de o kadar düzensiz olmaktadır. Yüzey ne kadar büyük olursa takviye gücü de o kadar yüksek olmaktadır. Karbon siyahının bu en önemli özelliği bazı adsorpsiyon ve diğer teknikler ile ölçülebilmektedir. (MEB/524KI0246 2011).

Bu teknikler N₂ adsorpsiyonu, iyot sayısı, CTAB adsorpsiyonu, TEM ve SEM gibi tekniklerdir. Bu tekniklerde kullanılan madde Karbon Siyahı tarafından adsorbe edilir. Adsorbe edilen miktar karbon siyahı miktarı oranından yüzey alanı, g/m² olarak hesaplanır. Hacmi küçük olan maddeler daha fazla yüzey alanına tutunmaktadırlar.

Karbon siyahının yüzey aktivitesi ne kadar yüksek olursa o derece takviye gücü var olduğuna delalettir (MEB/524KI0246 2011).

Karbon Siyahları yapı ve tanecik büyüklüğüne göre genellikle iki gruba ayrılır (DPT/ÖİK 2001).

a) Sert Türler (Hard Black)

- HAF (High Abrasion Furnace)
- ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace)

b) Yumuşak Türler (Soft Black)

- FEF (Fast Extrusion Furnace)
- GPF (General Purpose Furnace)

2.3.2.1 Yüksek Aşınma Fırını (HAF)

- Aşınmaya karşı dirençli bir fırın siyahıdır.
- Normal ve küçük tanecik yapıdadır.
- Bükülme ve biçim bozulmalarına karşı çok iyi mukavemet özelliği vererek kauçuğun gerilimi ve kopma direncini arttırmaktadır.
- Lastik içerisinde ısı birikmesine engel olur.

2.3.2.2 Yüksek Mukavemetli Fırın (ISAF)

- Aşınmaya karşı çok dayanıklıdır.
- Normal yapılı ve tanecikleri çok küçüktür.
- Kauçuğun gerilim ve kopma direncini artırır.

2.3.2.3 Hızlı Ekstrüzyon Fırını (FEF)

- Aşınmaya dayanıklı olup süratli ekstrüzyon sağlar.
- Yapı bakımından normal ve taneleri orta büyüklüktedir.

2.3.2.4 Genel Amaçlı Fırın (GPF)

- Genel maksatlar için kullanılan bir türdür.
- Tane büyüklüğü normal büyüklüktedir.
- İşlenmesi kolaydır.

Karbon siyahlarının kauçuğu kuvvetlendirmesi amacıyla dolgu malzemesi olarak kullanılmasında tanecik boyut ve dağılımın bilinmesi gerekmektedir. Tanecik büyüklüğü nanometre cinsinden ifade edilmektedir. Kauçuklardaki dolgu maddesi olarak kullanılan Karbon siyahları 1-100 nm arasında tane büyüklüğüne sahip olmalıdır. Tanecik büyüklüğü ne kadar küçülür ise karbon siyahlarının kuvvetlendirme etkisini etkileyeceğinden dolayı yüzey alanı da o derece artmaktadır. Yüzey alanının artmasına bağlı olarak karbon siyahının kolay ve daha çok absorplama yeteneği artacaktır. Böylelikle rengi koyulaşmış ve daha koyu siyah renkte görünmesi sağlanmış olacaktır. Karbon siyahının tane büyüklüğü çapı küçüldükçe mukavemet özelliği de artmaktadır.

Tanecik boyutu ve gözenekliliği yüzey alanını doğrudan etkilemektedir. Yüzey alanı birim hacimdeki yüzey alanını ifade etmektedir (m^2/cm^3).

Yüzey alanını belirlemede DBP (Dibütilftalat) absorpsiyonu kullanılmaktadır. 100 g dolgu içinde absorplanan DBP'nin cm^3 olarak hacmidir. Bu yöntem yapılırken karbon siyahları dibütilftalat ile karıştırılmaktadır. Kullanılan DBP miktarı arttıkça çap küçülürken malzeme de yumuşamaktadır, DBP miktarı azaldıkça da malzeme sertleşmekte ve yapı büyümektedir (MEB/524KI0246 2011).

Çizelge 2.1'de verilen fırın metoduyla elde edilen karbon siyahlarının yüzey alanları ve tane büyüklükleri incelendiğinde; N harfi karbon siyahını, rakamlar ise nanometre cinsinden Karbon siyahının çapını yani ortalama tane büyüklüğünü ifade etmektedir. Tane büyüklükleri elektron mikroskobu ile ölçülmektedir. Taneciklerin 50000-75000 arası büyütme ile ölçümü yapılmaktadır. N220, ISAF ile N330, HAF yırtılma ve aşınmaya karşı direnci oldukça yüksektir. Dolayısıyla lastik üretiminde tercih edilmektedir.

Çizelge 2.1 Fırın Metoduyla Elde Edilen Karbon Siyahlarının Yüzey Alanları ve Tane Büyüklükleri (MEB-524KI0246 2011).

ASTM	İsmi	Yüzey Alanı (m ² /g)	Tane Büyüklüğü (nm)
N220	ISAF	110 - 140	20 - 25
N330	HAF	70 - 90	26 - 30
N550	FEF	36 - 52	40 - 48
N660	GPF	31 - 39	50 - 54

Kauçuk endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılan Karbon siyahı otomobil lastiği, makine parçaları, kablo, taşıyıcı bantlar, hortum, topuk ve taban lastiği yapımında; boya maddesi olarak kullanılan karbon siyahı ise renk verici olarak siyahlığı sağlamak amacıyla vernik, plastikler, matbaa mürekkebi, boya, siyah kağıt, kaplamalar, litografik ve klişe mürekkepleri, daktilo şeridi ve karbon kağıdı yapımında kullanılmaktadır (DPT/ÖİK 2001).

2.3.3 Türlerine Göre Kullanım Alanları

HAF - Konveyör bant ve nitelikli kauçuk nesnelere üretiminde, otomobil lastiklerinin sırt kısmının üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca kablo üretiminde kullanılmaktadır.

ISAF - Kauçuk eşya, uzun yol koşullarına uygun üretilen lastikler ve lastiğin yola değen sırt kısımlarının üretiminde kullanılmaktadır.

FEF - Ekstrüzyonla üretilen kauçuk nesnelere, iç lastik, kablo kaplama ve otomobil lastiği gövdesi üretiminde kullanılmaktadır.

GPF - Kauçuk nesne, bisiklet iç ve dış lastiği üretiminde ve genellikle otomobil lastiği gövdesinin üretiminde kullanılmaktadır.

Karbon siyahının kullanıldığı değişik üretim kollarından bazıları şunlardır:

- Kablolar
- Konveyör bantlar
- Taşıyıcı bantlar
- Hortumlar
- Paspaslar
- Siyah poşetler
- Kauçuk hamurla karışım

- Araba yedek parçaları
- Isı yalıtım
- Kauçuk, plastik malzemelerde
- Yangın söndürme vb.

Karbon Siyahı üretiminin % 95'i kauçuk sanayinde tüketilmektedir. Lastik endüstrisinde tüketilen ham maddenin yaklaşık % 22'sini karbon siyahı oluşturmaktadır. (DPT-ÖİK 2001).

2.4 Piroliz

Piroliz kelimesi Türkçe'de "ateş" ve "ayırma" anlamına gelen Yunanca "piro" ve "liz" kelimelerinden türetilmiştir. Pirolizin uygulamadaki tanımı, organik maddelerin oksijensiz bir ortamda ısı tesiriyle küçük moleküllere kadar parçalanmasıdır (İnt.Kyn.2) Yüksek enerjili üretim verimi, atık kontrolünde esneklik, çevresel emisyon kontrolü, düşük alan gereksinimi, modüler yapı ile kapasite esnekliği ve bakım kolaylığı gibi nedenlerden ötürü piroliz işlemleri tercih edilmektedir.

Piroliz işleminde organik ham maddenin ısı etkisi ile kimyasal olarak yapısının bozunması ve olası başka kimyasal maddelerin oluşması amaçlanmaktadır. Bu bozunma sırasında organik ham maddenin yapısında meydana gelen bağ kopmaları sonucunda birçok reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller; kararlı hale gelebilmek için seri tepkimeler sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünleri meydana getirmektedir (Kutlu 2010).

Piroliz işlemleri esnasında parçalanma, aromatikleşme, koklaşma gibi tepkimeler meydana gelmektedir ve su, hidrojen gazı, karbondioksit, karbonmonoksit, metan, etilen vb. gaz ürünleri, bazı organik bileşikler, sıvı ürün ve katı ürün ortaya çıkmaktadır.

Piroliz işlemi biyokütle atıklarının değerlendirilmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde atıklar katı, sıvı veya gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir. Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünler aktif karbon veya karbon siyahı olarak kullanılabilirdiği gibi direkt olarak da yakılabilmektedir. Elde edilen sıvı ürünler

kimyasal yakıt olarak kullanılabilir. Sıvı ürünlere ileri işlemler uygulandığı takdirde petrol endüstrisinde rafineri girdisi olarak kullanılabilir. Oluşan gaz ürünler de çeşitli amaçlar doğrultusunda kullanılabilir.

Pirolizde sıcaklık, ısıtma hızı ve piroliz süresi gibi değişkenler etkin rol oynamaktadır. Örneğin ısıtma hızına reaktörün tipi ve partikül boyutu tesir etmektedir. Piroliz temel manada yavaş ve hızlı olarak ikiye ayrılabilir. Yavaş piroliz bilinen ve kullanılan en eski bir yöntemdir. Bu tip pirolizde en önemli değişken sıcaklık ve piroliz süresidir. Bu özellik ile hızlı pirolizden ayrılır. Hızlı piroliz işleminde piroliz süresi saniyeler civarında gerçekleşmektedir. Hızlı piroliz maddenin cinsi, sıcaklık, basınç, ısıtma hızı ve tanecik boyutu gibi değişkenlerden etkilenmektedir.

Piroliz işlemleri katalizör kullanılarak yapıldığı gibi katalizör kullanılmadan da yapılabilir. Ortam koşulları olarak indirgen, oksidatif veya inert koşullarda piroliz işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bir maddeye piroliz işlemi uygulandığında elde edilecek ürünlerin neler olacağı pek çok etkene bağlıdır. Örneğin 500 °C'de piroliz ile elde edilen ürünler 800 °C'de elde edilenlerden farklı olabilir. Ayrıca ısıtma hızı da önemlidir. Ortam sıcaklığını dakikada 5 °C artırılarak 800 °C'ye ulaşmak yerine dakikada 100 °C artırılarak aynı sıcaklığa ulaşmak, ürünlerin farklı olmasına neden olabilir. Genellikle piroliz işlemlerinde sıvı ürün çıkışı 300 °C civarlarında başlayıp 500 °C-600 °C'ye kadar sürmekteyken gaz ürün çıkışı ise 900 °C-1000 °C'ye kadar sürmektedir (İnt.Kyn.2).

2.4.1 Piroliz Ürünleri

Piroliz işleminin ürünleri katı, sıvı ve gaz olarak sayılabilir. Piroliz işlemi organik bir atığa dışarıdan ısı enerjisi verilerek gerçekleştirilir. Piroliz prosesinde sıvı ürünün veriminin yüksek olması için sıcaklığın ve ısıtma hızının yüksek uygulanması istenirken gaz ürününün veriminin yüksek olması için düşük ısıtma hızı uygulanması istenmektedir. Katı ürünün veriminin yüksek olması için de düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızı uygulanarak ulaşılabilir (Bay 2006).

Piroliz sonrası elde edilen ürünlerin değerlendirilebilmesi de önem taşımaktadır. Kamışın pirolizi işlemi sonucunda üç temel ana ürün elde edilmektedir. Bu ürünler karbonca zengin katı ürün (çar), sıvı ürün (katran/pirolitik sıvı) ve gazdır (yoğunlaşmadan kalan ürün). Piroliz işlemi sonucunda oluşan ürünlerin içerik ve oranları kullanılan ham maddeye ve tepkime şartlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu işlemler sayesinde birçok değerlendirilemeyen kamış bitkisi değerlendirilmiş olacaktır. Piroliz sonrası ürünlerin farklı şekillerde değerlendirilmesi mümkündür. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünler yakıt olarak kullanılabilen veya petrol endüstrisinde petrol rafinerisinde girdi olarak kullanılabilir. Katı ürünler doğrudan yakılabildikleri gibi, aktif karbon veya karbon siyahı olarak kullanılabilirler.

2.4.1.1 Katı Ürün

Pirolizin en ağır ürünü olan katı ürün karbonca zengin "biyoçar"dır. Reaktörün alt kısmında oluşur, kül ve dönüşmeyen organik maddelerden oluşmaktadır. Üretilen katı ürünün geniş kullanım alanları mevcuttur. Katı ürün doğrudan paketlenip gübre olarak satılabilmenin yanı sıra yakıt olarak, metalürjik amaçlarla dökme demir, elektromanganez dökme plaka, zırhlı plaka vb. üretimlerde ve kimya sanayinde aktif karbon, karbon siyahı, karbon disülfür gibi kimyasalların eldesinde kullanılabilir. Ayrıca su saflaştırma işlemlerinde de tercih edilmektedir. Düşük ısıtma hızlarında ve sıcaklıklarda katı ürünün verimi artmaktadır.

2.4.1.2 Sıvı Ürün

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, açık renkte, rengi kahverengi tonlarında olan bir yapıdadır. Pirolizden elde edilen bu sıvı ürünler suda çözünebilir düşük molekül ağırlıklı veya suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün nitelik ve niceliği, kömürün karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına ve piroliz sürecinde oluşan yapı taşlarının hidrojen ile birleşebilirliklerine bağlıdır (Bozkurt 2011).

Piroliz sıvı ürünü doğrudan yakıt olarak kullanılabilceği gibi ileri işlemlere (rafinasyon) tabi tutularak daha değerli sentetik yakıtlara da dönüştürülebilir ayrıca kimyasallar için ham madde olarak da kullanılabilir (Akkuş 2009).

2.4.1.3 Gaz Ürün

Piroliz işleminde elde edilen gaz ürünün içeriğinde CO₂, H₂, CH₄ gibi bileşiklere rastlanılmaktadır. Elde edilen gaz ürün içerik olarak kükürt içerikli bileşikler içerebileceği için çevreyi kirletici bir etkiye sahip olabilmektedir. Ayrıca pirolizde elde edilen gaz ürün H₂ kaynağı olarak kullanılabilceği gibi aynı zamanda ısıtma işlemlerinde ve güç santrallerinde kullanılabilir.

2.4.2 Pirolizi Etkileyen Parametreler

Pirolizin etkileyen parametreler; piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı, basınç, katalizör, piroliz süresi, tepkime koşulları vb. parametrelerdir. Bu parametreler piroliz prosesinde ürün verimini etkilemektedir. Bu parametrelerin en önemlileri olarak ısıtma hızı, piroliz süresi ve sıcaklık sayılabilir.

Piroliz sıcaklığı ürünün verimi üzerindeki en önemli parametlerden biridir. Yüksek piroliz sıcaklıklarında sıvı ve gaz ürünün verimleri artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise katı ürünün verimi artmaktadır. Oluşacak ürünlerin kimyasal yapısı üzerinde de etkisi bulunan sıcaklık ürün miktarlarının değişiminde de etkisi vardır.

Piroliz prosesi ısıtma hızına ve piroliz ortamına bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz (low pyrolysis) ve hızlı piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (inert, indirgen veya yükseltgen) piroliz olarak sınıflandırılır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı 1-10 °C/dk mertebesinde iken hızlı pirolizde 102 °C/s'nin üzerindedir (Atasağun 2009).

Yavaş piroliz yani geleneksel piroliz en eski uygulanan bir tekniktir. Çelik sanayinde ve metalurjide ihtiyaç olan kokun üretiminde sıklıkla kullanılan karbonizasyon işlemi

yavaş pirolizdir (Erşahan 1988). Sıcaklık ve süre yavaş pirolizi önemli ölçüde etkilemektedir. Yavaş pirolizi hızlı pirolizden ayıran en temel özellik ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile elde edilen ürünlerin piroliz ortamında kalma süresidir. Hızlı pirolizi etkileyen parametreler ise maddenin cinsi, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir.

Uçucu ürün veriminden kaynaklı yavaş pirolizle hızlı piroliz arasında belirgin bir fark vardır. Uçucu ürün verimi hızlı pirolizde yüksek oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler reaksiyon ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermekte ve tekrar katıya dönüşme tepkimeleri oluşmaktadır. Bu dönüşüm olayları ise uçucu verimini azaltmaktadır (Yaman 2004).

Hızlı piroliz işlemleri maddenin cinsi, ısıtma hızı, basınç, sıcaklık ve tane boyutu gibi özelliklerden etkilenmektedir. Tane boyutu ne kadar düşük ise reaksiyonun süresi de o kadar yüksek olmaktadır. Hızlı pirolizde kalma süresi ne kadar kısa tutulur ise sıvı ürünün verimi de o derece yüksek olmaktadır.

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Netice olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir (Karaduman 1998).

Pirolizde ısıtma hızına etki eden durumlar ise reaktör tipi ve parçacık boyutunun etkisidir. Pirolizde parçacık boyutunun piroliz verimi üzerine etkisi söz konusudur. Parçacık boyutlarının artırılması durumunda parçacık içinde ısıtma hızı düşmektedir. Parçacık boyutları küçük olan parçacıklara çok hızlı bir ısıtma işlemi gerçekleştirildiği takdirde yüksek uçucu madde verimi söz konusu olmaktadır. Isıtma hızının yüksek sıcaklık değerlerinde ürün dağılımı ve bileşimlerine önemli bir etkisi yokken düşük

sıcaklık değerlerinde ısıtma hızının çok önemli bir etkisi olmaktadır. Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen pirolizde yüksek verimle gaz ve sıvı ürün elde edilmesi mümkündür. Homojen bir ısınma sağlamanın yanı sıra ısı ve kütle transferleri de iyi derecede gerçekleşmektedir.

Basınç da uçucu madde verimini etkileyen etmenlerden biridir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak hafif hidrokarbon gazlarının artmasına sebep olurken düşük basınç ise katran ve hafif yağ verimlerini yükseltmektedir (Tosun 2010). Yüksek basınç kullanılan piroliz işlemlerinde uçucu maddelerin alıkonulma süresinin artması sıvı ürünlerin azalmasına neden olmaktadır.

Piroliz işlemi, pirolizin gerçekleştiği ortamda normal veya sürükleyici inert gazlar kullanılarak yapılabilmektedir. Sürükleyici gaz olarak kullanılan gazlara Helyum, Neon, Argon gibi inert gazlar örnek verilebilir. Bu sürükleyici inert gazlar piroliz buharlarının ikincil bir reaksiyona girmeden hızlıca uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. İntert ortamı vakum ile sağlamak da mümkündür. Bu gazların akış hızları da pirolizde kullanılan maddenin özelliklerine göre ürün dağılımı üzerine etkisi vardır.

Pirolizde kullanılan katalizörler genellikle piroliz ürün verimini arttırmaktadır. Genel olarak kullanılan katalizörlere kalsiyum karbonat, çinko klorür, sodyum karbonat, potasyum karbonat örnek verilebilir.

Piroliz olayında termik olarak madde parçalanması

- 100 °C-120 °C : Mutlak kuruma
- 120 °C-250 °C : Deoksidasyon, desülfürleşme, bünye sularının ayrışması CO₂
- 250 °C : Depolimerizasyon, hidrojen, sülfürün parçalanması başlangıcı
- 340 °C : Alifatik bileşiklerin bağlarının dağılması bozunması metan ve hidrokarbonların oluşması
- 380 °C : Karbonlaşma ve zenginleşme aşaması
- 400 °C : C-O ve C-N bileşiklerin bağlarının parçalanması
- 400 °C-420 °C : Bütün maddelerin piroliz yağına ve katrana dönüşmesi

- 600 °C : Bütün maddelerin ısıya dayanımlı maddelere kranklaşması
- > 600 °C : Aromatiklerin ve etilenlerin oluşması

şeklinde gerçekleşmektedir (İnt.Kyn.1).

Bilim insanları piroliz için en uygun koşulları örneğin basınç, sıcaklık, ısıtma hızı, katalizör, tepkime süresi ve piroliz uygulamaları sırasında kullanılacak en ekonomik, en kullanışlı ve en faydalı yöntemleri bulmak için araştırmalar yapılmaktadır. Yüksek enerji üretim verimi, çevresel emisyon kontrolü, düşük alan gereksinimi, modüler yapı ile kapasite esnekliği ve bakım kolaylığı gibi sebeplerden dolayı piroliz işlemi tercih edilmektedir. İnsanoğlunun binlerce yıl önce keşfettiği piroliz yöntemi, günümüzün bilimsel ve teknolojik olanaklarıyla ne kadar harmanlanırsa daha verimli topraklarda tarım yapma, daha az çevre kirliliğine neden olma, kendi olanaklarımızla daha çok enerji elde etme şansı da o kadar yüksek olacaktır.

Katı atıkların pirolizi esnasında seri ve paralel olmak üzere çok çeşitli ve oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu karmaşık tepkimeler, biyokütlenin ara ürünlere ayrılması ya da rafinasyonu olarak da ifade edilebilir (Tiftik 2006).

Ana piroliz reaksiyonu ve kısmi reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Iwasaki 2003).

Ana piroliz reaksiyonu,

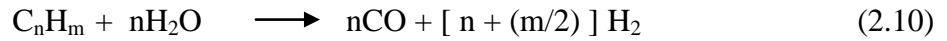
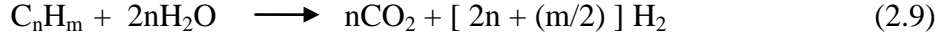


Kısmi reaksiyonlar,





Biyokütleden piroliz ile hidrojen üretimi süreci basit olarak (2.9) no'lu eşitlik ile ifade edilmektedir. Ancak ana reaksiyonun yanında bazı kısmi reaksiyonlarda aynı anda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Demirbaş 2001).



Pirolizi yapılacak maddeler, piroliz reaktörüne atılır, piroliz sıcaklığının daha yüksek olduğu reaktör tabanına çöken maddeler, biyokimyasal dönüşümlerle gaz fazına geçer. Gaz halindeki maddeler de ısınarak reaktörün üst kısmına yükselir ve böylece piroliz sonrası ürünler elde edilmiş olur.

Pirolizin diğer yöntemlere göre faydaları ise atık maddelerin çevreye bıraktıkları zararları giderme, ekonomik son ürün eldesi, hava kirliliğini engelleme ve enerji açısından kendisini desteklemesi sayılabilmektedir.

2.4.3 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Analitik Metotlar

Piroliz ürünlerinin incelenmesinde analitik metotlarının kullanılması bilimsel çalışmaların güvenilirliği açısından önem teşkil etmektedir. Piroliz ürünlerinin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler olarak SEM, BET, kütle spektroskopisi-gaz kromatografisi, infrared spektroskopisi, gaz kromatografisi gibi metotlar tercih edilmektedir.

2.4.3.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)

Son teknolojik gelişmelerle FT-IR yönteminin kullanımının önemini arttırmıştır. Günümüzde IR olmadan karmaşık plastik ham madde oranlarının hesaplanması ve

malzemelerin analizlerinin yapılması düşünülünemez. Teknikte kimyasal bağlarda meydana gelen hareketler için gereken enerji infrared ışınlarının elektro manyetik enerjisinin absorplanmaktadır. Bu absorpsiyonlar sonucunda meydana gelen IR spektrumları, moleküldeki fonksiyonel grupları işaret etmektedir. Ölçülen absorpsiyonlar pikler ile gösterilir. Infrared spektrumlar dalga numarası ile belirtilmektedir. Bu ölçülen absorpsiyonlar, derişime ve numunenin kalınlığına direkt bağlıdır. Pikler yapılarına göre kuvvetli, orta ve zayıf şekillerine göre geniş, orta ve dar olarak ifade edilmektedir. Kullanılan numunelerdeki malzemenin cinsi belirlenirken piklerin bulunduğu bölge, yapı ve şekil özelliklerine dikkat edilmektedir. Bu teknikte miktar tayini de yapmak mümkündür. Pik alan ve boyu ölçülerek standartlar göz önüne alınarak bulunabilmektedir. Polimerik numunelerde FT-IR'da en önemli konu uygun numune hazırlamak ve ulaşılan sonuçları yani spektrumları yorumlamaktır.

2.4.3.2 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Gaz kromatografisi, karışım içerisinde gaz fazında bulunan veya buharlaşması kolayca olabilen bileşenlerin ayrılması tekniğidir. Bu teknik çok hızlı gerçekleşebilen bir ayırma tekniği olarak tercih edilmektedir. Gaz kromatografisinde iki önemli fonksiyon vardır. Birincisi ayırma; buhar fazına geçebilmesi mümkün olan maddelerden oluşan karmaşık organik bileşiklerin ayrılmasında çok önemli bir tekniktir. İkincisi ise ayrılan maddelerin belirlenmesi ve ne olduğunun anlaşılmasının sağlamasıdır. GC ile gıda ve çevresel analizler yapılmaktadır (İnt.Kyn.3).

Kütle spektrometresi, (ya da Kütle spektroskopisi, MS) herhangi bir örnekteki kimyasalların türünü ve miktarını kütle-elektriksel yük oranını ve gaz halindeki iyonların miktarını ölçerek belirleyebilen bir analitik tekniktir (İnt.Kyn.4).

2.4.3.3 Yüzey Alanı Tespiti (BET) Analizleri

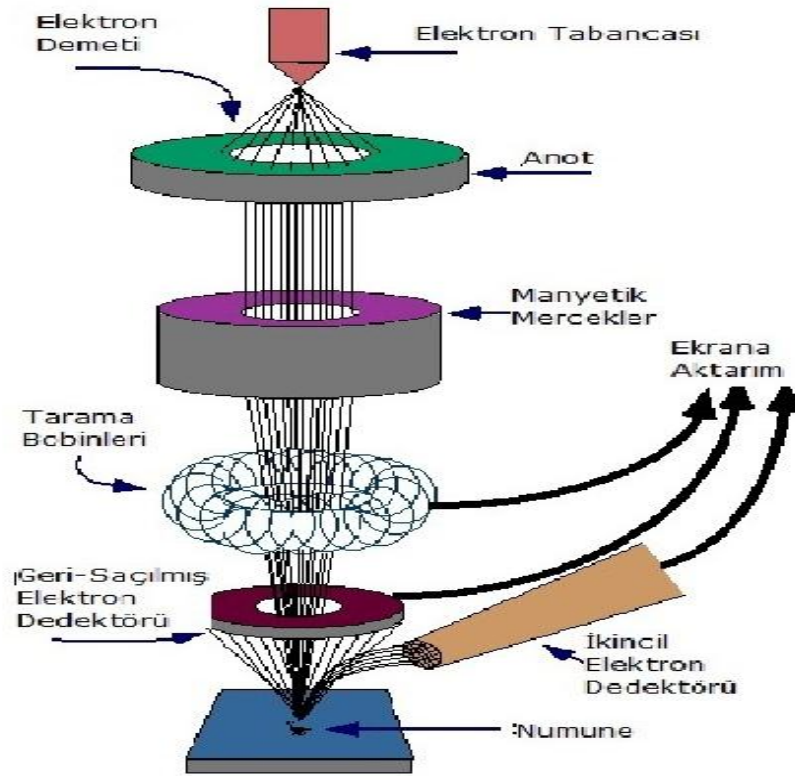
BET (Brunauer, Emmett ve Teller) analizleri mikro, mezo veya makro boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Yöntem,

numune yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli gaz miktarının hesaplanması prensibine dayanır. Bu hesaplamada Brunauer Emmett ve Teller teorisi kullanıldığından cihazın yaygın bir diğer ismi BET'tir. Katalizörler, seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş malzemeler, yapı malzemeleri, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, zeolit ilaç ham maddeleri, metalurjik tozlar, aşındırıcılar ve polimerler gibi katı ve toz haldeki birçok malzemenin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (İnt.Kyn.15).

2.4.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Taramalı Elektron mikroskobu (SEM), elektronları kullanarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. 1930 yılında Manfred Von Ardenne bu yöntemin bulunuşunda önderlik etmiştir. Charles Oatley ise SEM cihazını ilk olarak ticari hale getirmiştir.

Temel olarak Taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan, hekza borit katottan ortaya çıkan elektronların kullanımı, incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır (İnt.Kyn.5). SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır (İnt.Kyn.16). Şekil 2.5'de SEM çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.5 SEM Çalışma Prensibi.

Şekil 2.5'te görüldüğü üzere gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm² çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur (İnt.Kyn.17).

2.5 Termal Analiz Metotları

Herhangi bir malzemenin veya bu malzemenin benzerlerinin belli bir sıcaklık altında fiziksel özellikleri üzerinde meydana gelen değişiklerin incelenmesinde ve tepkimede

absorplanan veya ortaya çıkan ısının ölçülmesinde kullanılan yöntemlere termal analiz metotları denir.

Termal analiz herhangi maddenin kontrol altında ısıtılması veya soğutulması esnasında kütle kaybı, fiziksel özellik değişikliklerinin sıcaklık değişimi ile ölçülmesidir. Bu fiziksel özellikler erime noktası, kaynama noktası, izomer geçiş noktası ve dehidrasyon noktasıdır. Termal analiz yöntemleri saflık kontrollerinde, yapı analizlerinde, polimerlerin, alaşımların, tuzların, kalite kontrol gibi amaçlar doğrultusunda kullanılır. Termal analizler sabit bir basınçta tahakkuk ettiği için termodinamik Eşitlik 2.13 Gibbs-Helmholtz eşitliği geçerlidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.13)$$

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (K)

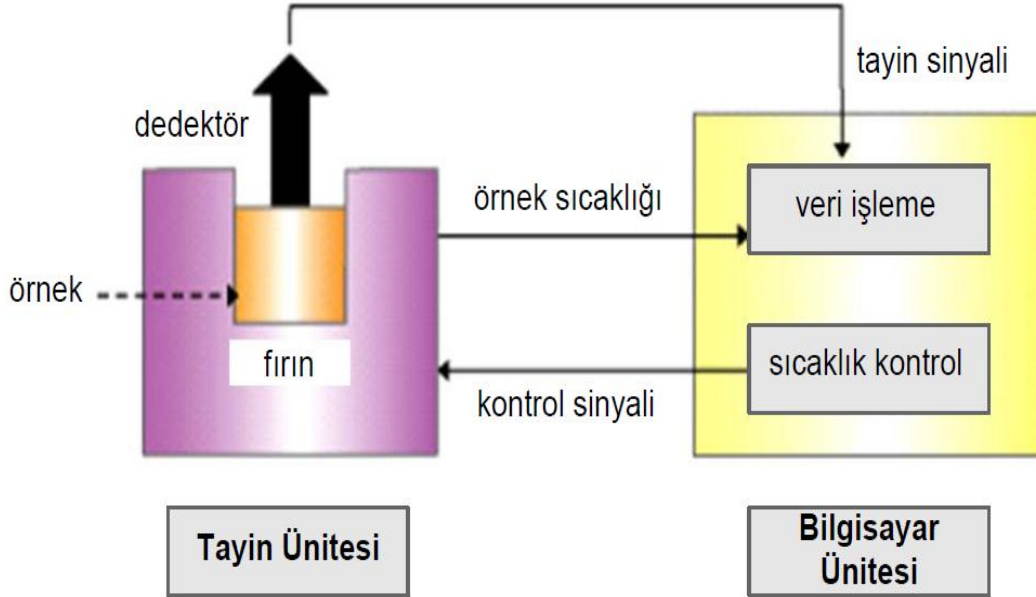
$aA + bB \rightarrow cC + dD$ biçimindeki reaksiyonda $\Delta G = 0$ olduğunda sistem dengededir. ΔG negatif bir değerde ise reaksiyon kendiliğinden meydana gelir. ΔG pozitif bir değerde ise de reaksiyon meydana gelmeyecektir. Sıcaklıktan bağımsız olan tekniklerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alındığında

$$d(\Delta G)/dT = -\Delta S \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14 elde edilir. Böylelikle ΔS pozitif bir değerde ise sıcaklığın artışıyla ΔG negatif olurken, eğer ki ΔS pozitif bir değerde ise sıcaklığın azalışıyla ΔG negatif değerde olacaktır. Neticede ΔG negatif duruma getirildiğinde reaksiyonun kendiliğinden meydana gelmesi mümkün olacaktır.

En çok kullanılan termal analiz yöntemleri; Termogravimetri (TG), Diferensiyel tarama kalorimetrisi (DSC), Diferensiyel termal analiz (DTA), Termometrik titrasyonlardır.

Diferansiyel tabiri, numunedeki kaynak malzemeye göre (kaynak malzemede termal olay gerçekleşmez) meydana gelen değişikliklerin incelenmesi dolayısıyla kullanılır.



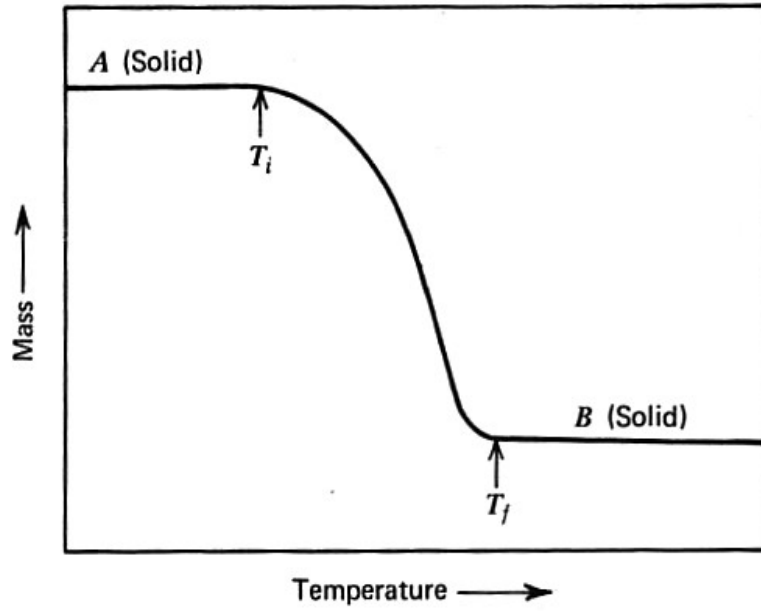
Şekil 2.6 Termal Analiz Cihazının Şematik Gösterimi.

2.5.1 Termogravimetri (TG)

Bu teknikte sıcaklığın programlı şekilde artırılması veya azaltılması neticesinde analiz edilecek malzemenin kütlesinde oluşacak olan azalışlar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ortaya konulmaktadır. Yani TG incelenecek malzemenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını buldurmaya yarayan bir metottür. Meydana gelen sıcaklık kütle kaybı eğrilerine "termogram" ya da "termal bozunma eğrileri" denilir. Sıcaklık artışıyla oluşan kütle kayıpları ile genel itibariyle su ve benzeri uçucu bileşiklerin ortamdan uzaklaşmasında kaynaklanmaktadır.

Termogravimetri analiz cihazı ekipmanları olarak hassasiyetle ölçüm yapan bir terazi, bir fırın, kütle değişimi ve sıcaklık değişimlerini doğrudan kaydeden bir sistematik, temizleyici olarak kullanılan inert bir gaz ve analiz esnasında gazı kesebilen yapılardan oluşmuştur. Şekil 2.6'da gösterildiği şekilde çalışma prensibine sahiptir.

Numune fırın içerisindeki krozeeye konur ve ağırlığı zaman içerisinde kaydedilir. TG, stokiyometriden reaksiyonun doğrudan takibine imkan vermektedir. Ağırlık azalış veya artışı stokiyometriden anlaşılabilir. Sıcaklık ve ağırlık veya kütle yüzdesi arasında çizilen grafik termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. TG eğrilerinde numune ağırlığı (ΔW) y eksenine, sıcaklık (T) x eksenine kaydedilir. T verildiğinde $^{\circ}\text{C}/\text{dt}$ ısıtma hızı bize verilmelidir.



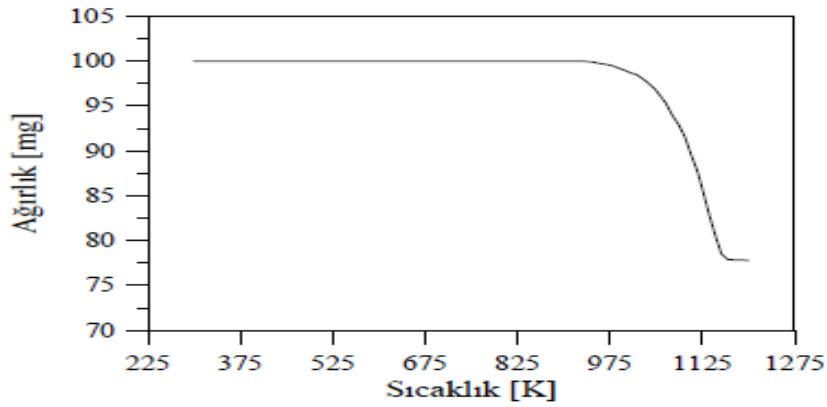
Şekil 2.7 Örnek Termal Bozunma Eğrisi Örneği.

TG, materyalin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar. Bu kayıp örneğin bozunduğunu veya buharlaştığını gösterir. Ayrıca, ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık aralığını (veya aralıkları) da gösterir. Bu da materyalin kararlı olduğu durumu ifade eder. Şekil 2.7'deki eğriye dayanarak, belli bir sıcaklığa ısıtılan örneğin, TG ile belirlenen, ağırlık kaybı bilgisi, bir bileşiğin bileşimini belirleme ve bozunma sırasındaki reaksiyonları izleme kolaylığı sağlar. Karışımdaki belli bir bileşiğin yüzdesinin bulunmasını da sağlar. Numune miktarı miligram-gram aralığında olabilir.

TG analizinde ağırlık değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak (mg veya % ağırlık) kaydedilebildiği gibi, dW/dT olarak da kaydedilebilir. Bu durumda yapılan analiz DTG (diferansiyel termal gravimetre) analizidir. Ağırlık kaybı hızı, sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG'nin kullanılmasının asıl amacı ağırlık kaybının en

fazla (maksimum) hangi sıcaklıkta oluştuğunun görsel olarak gözlenmesini kolaylaştırmaktır.

Saf malzemelerin TG eğrilerinde Y ekseninde ağırlık (W) veya ağırlık değişim hızı (dW/dT), X ekseninde ise sıcaklık (T) veya zaman (t) kaydedilir. Başlangıçta ağırlık değişimi (W) veya ağırlık hızı (dW/dT) sıfırdır. Ağırlıktaki artışlar Y ekseninde yukarı doğru, azalmalar ise Y ekseninde aşağı doğru gösterilir. Örneğin gaz çıkışı olan reaksiyonlarda ağırlık kaybı kaydedilirken, oksitlenme reaksiyonlarında ağırlık artışları kaydedilecektir.



Şekil 2.8 Saf Bileşiklere Ait Örnek TG Eğrisi Örneği.

Saf bileşiklerin TG ve DTG eğrileri oldukça basittir ve kolay yorumlanabilirler. Şekil 2.8'deki örnekte CaCO_3 'ün 975-1125 °K arasında bozunumu reaksiyonu verilmiştir (Eşitlik 2.15).

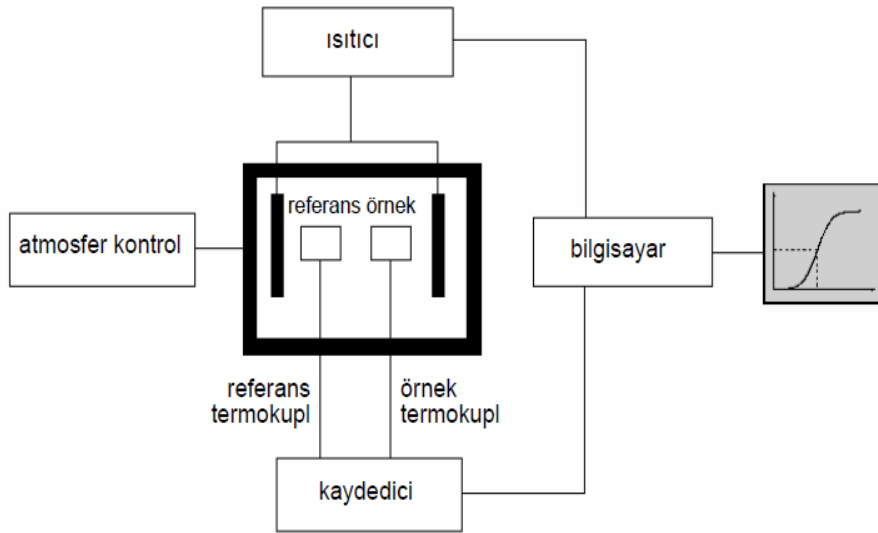


2.5.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu teknikte malzeme ve termal olarak inert yapıdaki kaynak maddeye aynı sıcaklık komutları uygulanır. Bu aradaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Birlikte iki maddenin ısıtılması şeklinde gerçekleştirilir. Belirli bir düzeyde sıcaklık artırılır. Bu teknikte termal analizdeki gibi kütle kaybına bağlı olarak bir ölçüm söz konusu

olmadığı için yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Isının soğurulduğu ya da açığa çıktığı her malzemeye uygulanabilir. Şekil 2.9’da şematik gösterimi yer almaktadır.

Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır. Örneğin uçuculuk ve bozunması saptanabilmektedir. Polimer gibi yarı kristal maddelerin kristal veya amorf yapıda olup olmadığı da belirlenebilmektedir. DTA ile sinterleşme, erime ve diğer ısı yöntemlerinde meydana gelen yapısal ve kimyasal farklılıklar tayin edilebilmektedir.



Şekil 2.9 DTA Şematik Diyagramı.

2.6 Lastik Üretimi

Genel amaçlar itibariyle lastik, insan ve yük taşıyan araçlarda kullanılmaktadır. Lastikler üzerinde yük ve insan taşınması için güçlü bir yapıda olmak zorundadır. Lastiklerin, araçların yol üzerinde rahat hareket etmesini ve virajlarda savrulmalarını önlemesi açısından önemli işlevi vardır. Lastik üretiminde temel olarak kullanılan ham madde kauçuktur. Lastik; kauçuğun yanı sıra karbon siyahı gibi kuvvetlendiriciler, reçine gibi bağlayıcılar, kükürt gibi pişiriciler, çinko oksit gibi vulkanizasyon işleminin gerçekleşmesini sağlayan dolgu maddeleri, çelik, hızlandırıcılar gibi 100 farklı ham

maddeden oluşmaktadır (İnt.Kyn.19). Lastik üretimini genel anlamıyla kullanılan doğal ve yapay kauçukların, Karbon siyahı ve diğer kimyasallar ile karıştırılması ve yüksek sıcaklık ve basınç altında pişirilmesi şeklinde gerçekleşir.

2.6.1 Lastik Üretiminde Uygulanan Testler

Piroliz sonrası elde edilen Karbon siyahı numuneleri kullanılarak Özer Konveyör Band Sanayi ve Ticaret A.Ş. laboratuvarında lastik hamuru hazırlanmış ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu gerçekleşen analizler; Reometre Testi, Sertlik Testi, Yoğunluk Testi, Aşınma Direnci Testi ve Çekme Testi ve Kopma - Uzama Testidir.

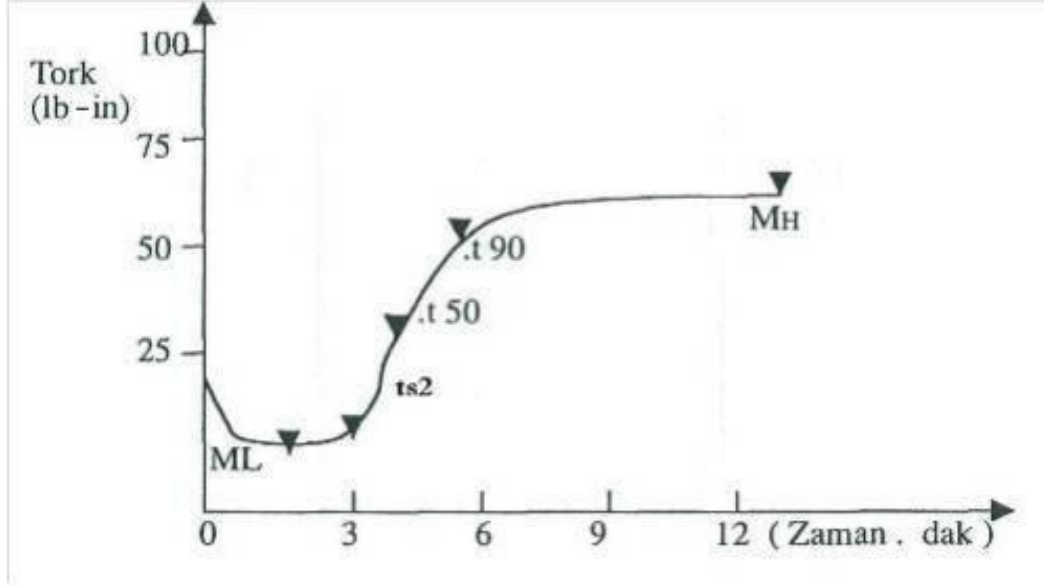
2.6.1.1 Reometre Testi

Reometre test cihazı başta kauçuk üreticileri olmak üzere, otomotiv yan sanayicileri, eğitim kurumları, resmi kurumlar ve laboratuvarlar, kauçuk, ayakkabı ve beyaz eşya üreticilerinin kullandıkları bir ölçüm cihazıdır (İnt.Kyn.10). Üretim alanlarında önemli bir yere sahip olan Reometre, standartlara uygun ve ölçümlerde bilinçli kullanımı gerektiren bir test cihazıdır. Reometre, dinamik reoloji ölçümünde bir malzemeye devamlı bir şekilde artıp azalan gerinim belirli bir frekans aralığında uygulanır ve en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilim arasındaki faz farklılığı ölçülür. Vulkanizasyon süresini ölçmek için kullanılan reometreler vulkanizasyonun eğrisini kaydederler (İnt.Kyn.20).

Vulkanizasyon işlemi ise kauçuğun veya benzer polimerlerin pişirici olan ve çapraz bağlanma özelliği sağlayan kükürt ile yüksek ısıda pişirme işlemidir. Bu işlem kauçuğa dayanıklılık ve esneklik kazandırmaktadır. Reometre cihazı yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen bu vulkanizasyon işleminin zamana karşı basınç grafiğini vermektedir.

Bozunmayı önlemek için reometrelerin % 90 vulkanizasyon sağlanması istenmektedir. Şekil 2.10'de görünen örnek reometre vulkanizasyon eğrisinde t_{s2} değeri pişmeye başlama değerini başka bir ifade ile kavurma süresini ifade etmektedir. t_{90} değeri ise

malzemenin %90 vulkanize olması için geçen süredir ve dakika cinsinden ifade edilir. Eğrinin dönmeye başladığı ana karşılık gelmektedir (İnt.Kyn.21).



Şekil 2.10 Örnek Reometre Vulkanizasyon Eğrisi.

ts₂ : Pişme başlangıcı zamanı, birimi dakikadır.

ML : Minimum tork, birimi N-m veya lb-in (pounds-inch)'tir.

MH : Maksimum tork, birimi N-m veya lb-in (pounds-inch)'tir.

t₉₀ : Pişmeye ulaştığındaki zaman, birimi dakikadır.

2.6.1.2 Çekme Testi

Çekme testi malzemelerdeki mekanik yapı özelliklerinin belirlenmesi için sıklıkla kullanılan test yöntemlerinden biridir. Çekme testinde bir malzemenin durağan ve yavaş uygulanan bir yüke karşı dayanımı ölçülmektedir. Uygun bir çekme test numunesi çekme test cihazına konulur ve örneğe kuvvet yani yük uygulanır. Çekme deneyinde malzemedeki uzama miktarı ekstensometre, uygulanan kuvvet (yük) ise yük hücresi kullanılarak ölçülür ve bu ölçülen uzama ve yük değerleri kullanılarak Şekil 2.11'deki gerilim-gerinim eğrisi elde edilir. Çekme deneyi ile malzemelerin sünekliği, mukavemeti ve rijitliği belirlenebilir (İnt.Kyn.9).



Şekil 2.11 Örnek Çekme Testi Gerilim - Gerinim Eğrisi.

2.6.1.3 Sertlik Testi

Sertlik genel olarak; herhangi bir malzemenin sert bir ucun dalmasına karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır.

Plastik sektöründe birçok farklı Sertlik Test Yöntemi kullanılmaktadır. Bu uygulamada, sertlik ucunun malzemeye ne kadar nüfuz ettiği ölçülmektedir. Dalma ucu, uluslararası normlarca belirlenmiş özelliklere sahip yaylı bir sistem tarafından hareket ettirilmektedir. Malzemenin sertlik değeri ne kadar büyükse, dalma derinliği o kadar az; fakat uygulanan kuvvet de bir o kadar yüksek olacaktır (İnt.Kyn.18).

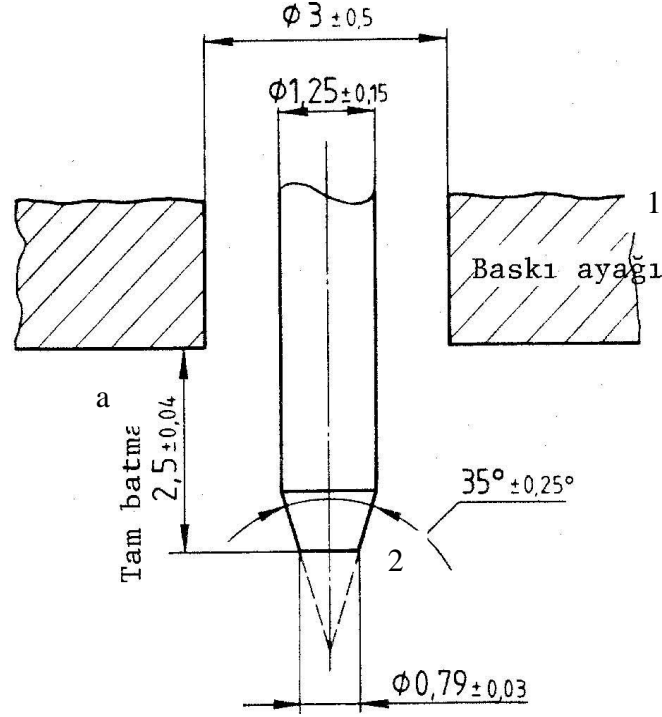
Farklı formlardaki sertlik (dalma) uçları ve yay karakterizasyonları; farklı skalalardaki Shore sertliklerine uygun tasarlanmaktadır. En bilindik Shore Sertlik Skalaları Shore A 'dır. Uygulama alanı genellikle yumuşak elastomer malzemelerdir.

Belirli şartlar altında malzemeye batırılan belirli bir ucun batma derinliği ölçülür. Batma sertliği, malzemenin elâstiklik modülü ve visko elâstik özelliklerine bağlıdır, batma miktarı ile ters orantılıdır. Batma ucunun şekli, batma ucuna uygulanan kuvvet ve uygulama süresi elde edilen sonuçları etkiler. Değişik tipteki durometreler ile elde

edilen sonuçlarla başka sertlik ölçme cihazı ile elde edilen sonuçlar arasında basit bir bağıntı mevcut değildir. Tip A Durometre İçin Batma Ucu Şekil 2.12’de görülmektedir.

Deney parçasının kalınlığı en az 4 mm olmalıdır. Deney parçaları, gerekli kalınlığın elde edilmesi için ince tabakaların üst üste konulmasıyla hazırlanabilir. Böyle bir deney parçasıyla elde edilen sonuçlar tek bir parçadan ibaret olan deney parçasıyla elde edilen sonuçlarla, parçaların yüzeyleri arasında tam bir temas sağlanamaması sebebiyle aynı olmayabilir.

Deney parçasının boyutları ölçme işlemlerini herhangi bir kenardan en az 9 mm mesafede yapılabilmesini sağlayacak büyüklükte olmalıdır. Ölçme işleminin kenardan itibaren 9 mm’den daha kısa mesafede yapılmasıyla eşdeğer sonuçların elde edilebildiği önceden biliniyorsa, ölçme işlemi bu kısa mesafeden yapılır. Deney parçası baskı ayağının batma ucunun etrafında en az 6 mm çapında bir alanda her noktaya temas etmesini sağlayacak düzgünlükte olmalıdır. Yüzeyi iyi işlenmemiş, kavisli veya düzgün olmayan deney parçaları ile iyi sonuçlar elde edilmez.



Şekil 2.12 Tip A Durometre İçin Batma Ucu.

1 - Baskı ayağı

2 - Batma ucu

a - Batırma miktarı: 2,5 mm ± 0,04 mm

2.6.1.4 Yoğunluk Ölçümü Testi

Yoğunluk terazisi Arşimed ilkesine göre çalışan bir yoğunluk terazisidir. Yoğunluk ölçüm cihazları sıvıların ve katı maddelerin yoğunluğunu yüzdürme yöntemi ile belirler. Aslında yoğunluk ölçüm cihazları kesin doğruluğa sahip elektrikli teraziler olarak görülebilirler. Plastik, kauçuk sıvılar, sinterli metaller, seramik, cam ve diğer ametallerin yoğunluk ölçümleri için uygundur (İnt.Kyn.17). Bu yoğunluk belirleme tarzı yüksek doğruluk oranı ve hızlı ölçüm sonucu imkanı ile öne çıkmaktadır. Yoğunluk ölçümü yüzdürme yönteminde kullanılan camdan bir bob ile yapılmaktadır. Katı maddelerde ise yoğunluk tespiti kitle probun ağırlık ve hacminin ölçülmesi ile gerçekleşmektedir. Bu esnada yoğunluk ölçüm cihazları mevcut olan terazi ile nesnenin ağırlığı belirlenirken probun yüzme seviyesinden yola çıkarak hacim ölçüm gerçekleşmektedir ki bunun için kullanılan sıvının hacmi bilinmelidir. Sıvıların

hacminin sıcaklığa bağlı olması sebebiyle yoğunluk ölçüm cihazları ölçüm sonuçlarının elle işletilen veya otomatik bir sıcaklık kompanzasyonuna sahiptir. Yüzdürme kuvveti uzaklaştırılan sıvının ağırlığına eşittir.

2.6.1.5 Aşınma Direnci Testi

Bu deneyin ilkesi, silindir şeklindeki kauçuk deney parçasının verilen bir alanının, belirli basınçta ve belirli aşındırma derecesinde olan aşındırıcı bir kumaşın etkisine maruz bırakılmasıdır. Deney parçası dönmeyen Metot-A'ya göre yapılan deney parçasıdır.

Aşınma, silindir şeklindeki deney parçasının düzlem olan uç yüzeylerinin birisinde meydana gelir. Aşındırıcı kumaş, bir döner silindir tambur üzerine iliştirilmiş olup deney parçası buna karşı tutulur ve yana doğru hareket ettirilir.

Deney parçasında aşınmadan dolayı meydana gelen kütle kaybı tayin edilir ve maddenin yoğunluğundan hacimce kaybı hesaplanır. Deney parçasının hacim kaybı ile aynı koşullar altında test edilen standart referans numune ile karşılaştırılır.

2.6.1.6 Kopma - Uzama Ölçümü Testi

Kopma gerilmesi numunenin kopmaya başladığı andaki gerilme değeridir. Kopma anındaki uzama aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır. Kopma anında çekme mukavemeti, TS_b , MPa olarak, aşağıdaki Eşitlik 2.16 bağıntısıyla hesaplanır:

$$TS_b = F_b / W_t \quad (2.16)$$

F_b : Kopma anında kaydedilen kuvvet, N

W : Deney parçasının dar kısmının genişliği, mm

% Kopma Uzaması ise yani kopma anında uzama çekme numunesinin boyunda meydana gelen en yüksek yüzde plastik uzama oranıdır. Deney parçasının işaretli noktaları arasında kopma anında meydana gelir. Kopma anında uzama E_b , yüzde olarak

aşağıdaki Eşitlik 2.17 bağıntısıyla hesaplanır:

$$E_b = 100 (L_b - L_0) / L_0 \quad (2.17)$$

L_0 : Başlangıçta, işaretli noktalar arasındaki uzunluk, mm

L_b : Kopma anındaki deney uzunluğu, mm

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Bu çalışmada ham madde olarak kullanılan kamışlar Afyonkarahisar Bolvadin ilçesi sınırları içinde bulunan Eber Gölü'nden temin edilmiştir.

Kullanılan kimyasallar:

- Diklorometan : Merck marka (CAS no: 75-09-2)
- NaOH : Merck marka (CAS no: 1310-73-2)
- Benzen : Merck marka (CAS no: 71-43-2)
- Etanol : Merck marka (CAS no: 64-17-5)
- Saf su

3.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince yapılan analizlerde kullanılan tüm cihazlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan ekipman ve cihazlar Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarları ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) ile Özer Konveyör Band Sanayi ve Ticaret A.Ş. laboratuvarında bulunmaktadır.

Çizelge 3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analiz Cihazları.

Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Cihaz, Marka ve Modeli
Analitik Terazı	Ohaus PA214C (0,0001 g hassasiyetinde)
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Therm-lab 98-11-B
Evaporatör	HEİDOLP marka Hei-VAP model
Yüksek Sıcaklık Fırını	PROTHERM marka PLF 110/8 model (Max. Sıcaklık 1100 °C)
Etüv	Lab companion AAH14022K (Max. Sıcaklık 220 °C)
TG-DTA Analiz Cihazı	NETZSCH marka TG-DTA Cihazı
SEM Analiz Cihazı	Leo 1430 VP model SEM cihazı
BET Yüzey Alanı Analiz Cihazı	Micromeritics marka Gemini 2360 model (-198 °C de N ₂ gazı adsorpsiyonu)
Yoğunluk Terazisi	RADWAG marka AS 220 R2 Model kapasitesi 220 gram yoğunluk terazisidir.
Aşınma Cihazı	Gibitre marka
Sertlik Cihazı	Tİme marka TH Model 200 (Kapasitesi 0-100 shore A Digital cihaz)
Çekme Cihazı	Zwick Roell marka Modeli Z.05 (kapasitesi 0,5 kN)
Reometre Cihazı	MDR 3000 Basic marka Reometre Cihazı

3.3 Kamış (*Phragmites australis*) Ham Maddesinin Ön Hazırlığı

Bolvadin Eber Gölü'nden doğal halinde kuru kamışlar temin edilmiştir. Öncelikle bu kamışların dış yüzeyinde bulunan yapraklar soyularak temizlenmiştir. Sonra bu kamışlar oda sıcaklığında bir hafta kurutulmuştur. Kurutulan kamış ham maddeleri parçalanarak parçacık boyutu < 0,5 cm olan talaş haline getirilmiştir.

3.4 Kamış (*Phragmites australis*) Ham Maddesinin Karakterizasyonu

Kamış ham maddelerine kül, nem, yağ, ekstraktif madde, uçucu madde, sabit karbon ve hemiselüloz tayinleri yapılmıştır. Her tayin beş kez tekrar edilmiştir. Karakterizasyon

işlemleri Kimya Mühendisliği Labaratuvarı imkanları dahilinde gerçekleştirilmiştir.

3.4.1 Kül Tayini

Kullanılan ham maddelerde kül tayini yapılmıştır. 650 °C’de kül fırında bekletilen krozeler sabit tartıma getirilmiş ve daha sonra krozeler desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan krozeler hızlı bir şekilde analitik terazide tartılmış ve değerler kaydedilmiştir. Sabit tartıma gelen krozeler, bunun için daha önceden hazırlanmış olan numunelerden 1’er gram alınarak yine analitik terazide tartılmış ve krozeye ilave edilmiştir. Çıkarıldıktan sonra desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Beş paralel olarak 650 °C’ye ayarlanmış kül fırında kül miktarı tayini gerçekleştirilmiştir. 2 saat ara ile gerçekleştirilen işlemler sonucu iki tartım arası fark sabitleninceye kadar sürdürülmüştür (Gündoğdu 2010).

Numunedeki kül miktarının hesaplanması aşağıdaki (3.1) nolu eşitlik yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Kül (\%)} = (G_1 / G_2) \cdot 100 \quad (3.1)$$

G_1 = Kül ağırlığı (g)

G_2 = Numune ağırlığı (g)

3.4.2 Nem Tayini

Kamış ham maddesine uygulanan nem tayinini gerçekleştirmek için ilk olarak petri kaplarını 105 ± 3 °C’deki etüvde ısıl işleme tabi tutulmuştur sonra sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma gelen petri kapları soğuması için desikatöre alınmıştır ve sonra oda sıcaklığında soğuması gerçekleştirilmiştir. Soğuma işlemi sonrası petri kaplarının tartımları alınmıştır. Tartımları alınan petri kaplarına 10’ar gram kamış numunesinden konularak önceden 105 ± 3 °C’ye getirilmiş olan etüvde, iki saat arayla tartımları da alınarak ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucu iki tartım arası fark; ağırlık kaybı, kütle miktarına bağlı olarak eşit veya daha az olana kadar

gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ham maddeler beş paralel olacak şekilde aynı işlemler uygulanmıştır (Şamdan 2013).

Yüzde nem içeriği (3.2) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Nem (\%)} = [(G_1 - G_2) / G_1] \cdot 100 \quad (3.2)$$

G_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

G_2 = Örneğin fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

3.4.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini

Kullanılan numunelerde uçucu madde tayini yapılmıştır. Sabit tartıma getirilmiş krozeler içine kapağı kapatılarak havada kurutulmuş numunelerden 1'er gram alınarak beş paralel olarak 950 °C'ye ayarlanmış kül fırında uçucu madde miktarının tayini gerçekleştirilmiştir. Krozeler kül fırında 7 dk süre ile bekletilmiştir. Desikatörde soğutulduktan sonra tartımı alınmıştır. (Gündoğdu 2010).

Yüzde uçucu madde içeriği (3.3) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu Madde (\%)} = [(G_1 - G_2) / G_1] \cdot 100 \quad (3.3)$$

G_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

G_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı

3.4.4 Yağ Miktarı Tayini

Kullanılan numunelerde yağ tayini yapılmıştır. Bunun için 10'ar gram kurutulmuş kamış numuneleri beş paralel olarak ekstraksiyon işlemleri sonucunda yağ miktarı analizleri gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için kartuş hazırlanmıştır. Kartuşun içine kamış numuneleri konularak ağzı kapatılmıştır ve ekstraksiyon cihazının içine konulmuştur. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü eklenmiştir.

Dört saatlik ekstraksiyon işlemi sonucunda çözücü-yağ karışımı alınmış ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır.

Yüzde yağ içeriği (3.4) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Yağ} = (M_1 / M_0) \cdot 100 \quad (3.4)$$

M_1 = Çözücüden uzaklaştırılan yağ miktarı (g)

M_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)

3.4.5 Ekstraktif Madde Tayini

Kullanılan numunelerde ekstraktif madde tayini yapılmıştır. Bunun için nem içeriği belirlenmiş numunelerden birer kartuş hazırlanmıştır. Hacimce 2:1 oranında benzen:etanol karışımı ile sabit sıcaklıkta üç saat boyunca özütlenmiştir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105 °C ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuştur. 5 paralel olacak şekilde işlemler tekrar edilmiştir.

Yüzde ekstraktif madde içeriği (3.5) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ekstraktif Madde} = W_1 (\% \text{ Ağırlık}) = (G_0 - G_1) / G_0 \cdot 100 \quad (3.5)$$

G_0 = Nem içeriği belirlenmiş numune (g)

G_1 = Numunenin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

3.4.6 Hemiselüloz Miktar Tayini

Ekstraktifleri belirlenen numuneler örnek bir balona konularak içerisine 150 ml NaOH Çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiştir. Balonun üzerine geri soğutucu takılarak üç buçuk saat boyunca ısıtılmıştır. İçerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanmış ve numuneler açık havada kurutulmuştur. Daha sonra 105 °C'de etüvde sabit tartıma

gelinceye kadar kurutma işlemi devam edilmiştir. En sonunda da oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartımı alınmıştır. İşlemler beş paralel olacak şekilde tekrar edilmiştir (Tiftik 2006).

Yüzde Hemiselüloz madde içeriği (3.6) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Hemiselüloz} = W_2 (\% \text{ Ağırlık}) = [(G_1 - G_2) / G_0] \quad (3.6)$$

G_0 = Nem içeriği belirlenmiş numune (g)

G_1 = Numunenin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

G_2 = Numunenin desikatörde soğutulduktan sonraki ağırlığı (g)

3.4.7 Sabit Karbon Tayini

Sabit karbon tayini hammaddeden uçucu maddelerin uzaklaştırılmasından sonra arda kalan karbonu bulmaya yarayan bir tayindir. Burada ham maddeden kül ve uçucu madde miktarlarının ham madde miktardan çıkarılmasıyla bulunmaktadır. Sabit karbon tayini (3.7) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır (Gündoğdu 2010).

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Uçucu M.} + \% \text{ Kül}) \quad (3.7)$$

3.5 Kamış Ham Maddesine Uygulanan Termal Analizler

Başlangıç kamış bitkisi numunesinin ısıl davranışını belirlemek için termal analizlerden diferansiyel taramalı kalorimetre, DTA ve TG Analizleri yapılmıştır. Bu analizler üniversitemizin bünyesinde bulunan Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) yapılmıştır. Termal analizlerde kullanılan cihaz Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TG-DSC/TG-DTA/TG) Cihazı.

3.6 Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri özel olarak yaptırılmış olan Laboratuvar Ölçekli Piroliz Cihazı'nda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Her piroliz işleminde 50 gram talaş haline getirilmiş kamışlar alınarak piroliz cihazının borusal numune koyma haznesine konulmuştur. Piroliz cihazının gaz, su ve elektrik bağlantıları yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. İnert gaz ortamını sağlayabilmek adına azot gazı kullanılmıştır. Gaz basıncı 1 Bar olarak ayarlanmıştır. Piroliz cihazındaki kontrol panelindeki sıcaklık ve ısıtma hızı ayarları yapılarak piroliz işlemi başlatılmıştır.

Kamış ham maddemizin optimum piroliz süresinin ve sıcaklığının belirlenmesi amaçlanılmıştır. Bunun için şu şekilde denemeler yapılmıştır. Başlangıçta 300 °C sıcaklıkta ve 10 °C/dk ısıtma hızında 40 dk bekleme süresince piroliz işlemi yapılmıştır. Aynı ısıtma hızıyla 300 °C için aynı işlem 60 dk ve 80 dk bekleme sürelerince tekrarlanmıştır. Çalışmalar ikişer paralel olarak yapılmıştır. Böylece 300 °C için toplam

6 adet deneme yapılmıştır. Isıtma hızı aynı kalacak şekilde ısıtma sıcaklıkları 50'şer °C arttırılarak 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıkları için ve 40, 60 ve 80 dakika bekleme süreleri için işlemler aynen tekrar edilmiştir. Böylece piroliz deneyleri sonucunda toplam 42 deneme yapılmıştır. Piroliz denemeleri için kullanılan Laboratuvar Ölçekli Piroliz Cihazı Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Çalışmalarda Kullanılan Piroliz Cihazı.

Piroliz işlemi bitiminde sıvı ürün toplama kabındaki ve geri soğutucuda kalan sıvı ürün-su karışımı birleştirilmiş ve diklorometan çözücüsü ile yıkanarak ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Ayırma hunusindeki karışım 30 dakika bekletilerek iki faz birbirinden ayrılmıştır ve işlem sonucunda organik faz (sıvı ürün) ile su birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan suyun miktarı tartılarak belirlenmiştir. Eşitlik 3.8 ile yüzde miktarı bulunmuştur.

$$\% \text{ Su} = [\text{Su Miktarı} / \text{Toplam madde}] \cdot 100 \quad (3.8)$$

Yapılan ayırma çalışmaları Şekil 3.3’da görülmektedir. Organik fazdan diklorometan HEİDOLP marka Hei-VAP model rotary evaporatör ile buharlaştırılarak uzaklaştırılmış ve kalan sıvı ürün miktarı tartılarak hesaplanmıştır. Sıvı %’si Eşitlik 3.9 ile ortaya konulmuştur.

$$\% \text{ Sıvı} = [\text{Sıvı Ürün Miktarı} / \text{Toplam madde}] \cdot 100 \text{ (Susuz halde)} \quad (3.9)$$

Bu işlemde Şekil 3.4’da gösterilmiştir. Piroliz cihazının borsal haznesi içerisinde piroliz işlemi sonucu kalan katı ürünün de tartımı yapılmıştır (Şekil 3.5). Eşitlik 3.10 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı} = [\text{Katı Ürün Miktarı} / \text{Toplam madde}] \cdot 100 \quad (3.10)$$

Gaz ürün ise Eşitlik 3.11’deki toplam kütle denkliği üzerinden hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Gaz} = 100 - (\% \text{ Katı Ürün} + \% \text{ Sıvı Ürün} + \% \text{ Su}) \quad (3.11)$$

% Piroliz Dönüşüm değeri ise Eşitlik 3.12 yardımı ile bulunmuştur.

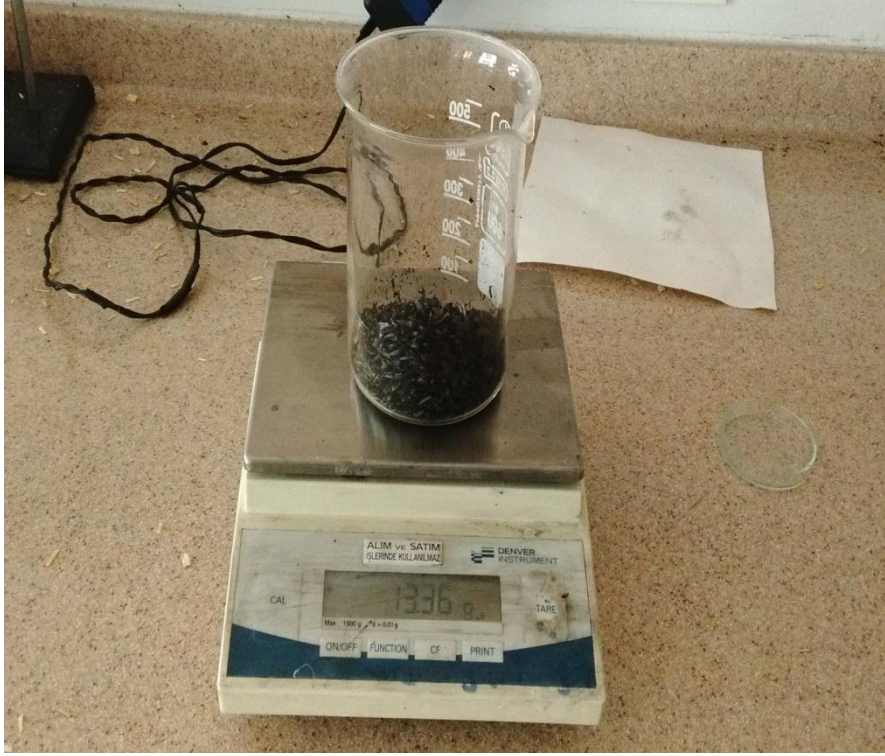
$$\% \text{ Dönüşüm} = 100 - \% \text{ Katı Ürün} \quad (3.12)$$



Şekil 3.3 Piroliz Sonrası Sıvı Ürünün Bünyedeki Sudan Ayrılması İşlemi.



Şekil 3.4 Sıvı Ürününün Çözücüden Ayrılması İşlemi.



Şekil 3.5 Piroliz Sonrası Oluşan Katı Ürün.

3.7 Piroliz Ürünlerine Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları

Yapılan piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürünlere bazı analizler yapılmıştır. Analizler üniversitemizin bünyesinde bulunan Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) yapılmıştır. Piroliz sonrası oluşan katı ürünlere BET, SEM analizleri; sıvı ürünlere ise kalorimetre bombasında ısıl değer tayinleri yapılmıştır.

3.7.1 Katı Ürünlere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları

Piroliz sonrası oluşan katı ürünlere yüzey karakterizasyon analizi (BET yüzey alanı) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Bu analizler için kullanılan numuneler 50 mesh (0,18 mm) elek altına geçecek şekilde öğütülmüştür.

3.7.1.1 Yüzey Alanı Tespiti (BET) Analizi

BET yüzey alanı analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi (TUAM) bünyesindeki Micromeritics Gemini 2360 bilgisayar destekli analiz cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Şekil 3.6'de kullanılan BET yüzey alanı tespit cihazı görülmektedir. Bu bilgisayar destekli analiz cihazıyla $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da sıvı azotlu ortamda $\text{N}_{2(g)}$ adsorpsiyonu yöntemi gereğince katı maddelerin m^2/g olarak yüzey alanları ölçülerek bulunmaktadır. Genellikle katı malzemelerin kendi içerisindeki kristal yapıdan kaynaklı farklılıklarının ve aynı malzemenin farklı sıcaklıklarda ısıl işlemine tabi tutulması veya asit gibi kimyasallarla işlemi sonucunda mikroyapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesini sağlamaktadır. Minimum $0,01\text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar ölçme yapabilme olanağına sahiptir. Sonuçlar bilgisayar ekranında tek noktalı veya çok noktalı olarak BET yüzey alanı değerleri alınabilmektedir (İnt.Kyn.7).



Şekil 3.6 Yüzey Alanı Ölçüm (BET) Cihazı.

3.7.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Karbon siyahının gözenekliliğinin incelenmesi için Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) bünyesindeki LEO 1340 VP SEM

analiz cihazı kullanılmıştır. SEM cihazı ile piroliz sonrası elde edilen karbon siyahlarının farklı oranlardaki büyütmelemleri ile mikro yapıları incelenmiştir. SEM analiz cihazı analizlerinde büyütme oranları 1000 ve 2500 kat olacak şekilde ölçülmüştür. SEM analizlerinde kullanılan cihaz Şekil 3.7’de görülmektedir (İn.Kyn.8).

LEO 1430 VP SEM analiz cihazı Tungsten filament ile çalışmaktadır. SEM cihazının üzerinde ikincil elektron, geri yansıyan elektron ve X ışınları (EDX-Enerji Dağıtıcı) detektörü yer almaktadır.

Analizi gerçekleştirecek olan malzemenin toz durumunda ve iletken olması gerekmektedir. Malzemeler iletken değillerse karbon ya da altın ile kaplanmalıdır.



Şekil 3.7 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Cihazı.

3.7.2 Sıvı Ürünlere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yakıt değerlerini belirlemek için kalorimetre ile kalori tayini analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler üniversitemizin bünyesinde bulunan Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde (TUAM) yapılmıştır.

3.7.2.1 Kalorimetre İle Isıl Değeri Tayini

Yakıtın ısıl değeri birim yakıtın belirli şartlarda tam olarak yanması neticesinde oluşan ısıl değeridir. Katı ya da sıvı yakıtların ısıl değerlerinin bulunmasında kullanılan en etkin ısıl değer yöntemi "Kalorimetre" yöntemidir. "Isıl Değer" birim yakıttan elde edilebilecek olan enerji olarak ifade edilmektedir. Herhangi bir yakıtın yanma esnasında ortaya çıkan su, buhar haline geçmiş ise bu verilen ısıya "alt ısıl değer", ortaya çıkan su sıvı halde kalıyor ise bu verilen ısıya da "üst ısıl değer" denir.

Kalorimetre bombası, bir tepkimedeki yanma ısısını belirlemek için kullanılan bir kalorimetre cinsidir. Kömür gibi katı yakıtların ve fuil-oil gibi sıvı yakıtların alt ısıl değeri ve üst ısıl değerini kcal/kg cinsinden vermektedir. Analiz Cihazı bombalı yakma ilkesine göre çalışmaktadır. Analizlerin yapıldığı IKA WERKE kalorimetre analiz cihazı Şekil 3.8'de gösterilmektedir (İnt.Kyn.6).



Şekil 3.8 Analizlerde Kullanılan Kalorimetre Cihazı.

3.8 Piroliz Katı Ürünlerinin Değerlendirilebilme Çalışmaları

Özer Konveyör Band Tesislerinde piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin lastik üretiminde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla elde edilen karbon siyahları ile lastik numuneleri hazırlanmış ve bu numunelerde Reometre, çekme, sertlik, aşınma direnci, yoğunluk ve kopma - uzama testleri yapılmıştır.

3.8.1 Katı Ürünlerinin Değerlendirilmesinde Uygulanan Testler

Piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin lastik sanayinde değerlendirilebilirliğinin araştırılması için Afyonkarahisar'da bulunan Özer Konveyör Band Tesislerinde reometre, sertlik, aşınma direnci, çekme, kopma-uzama ve sertlik testleri uygulanmıştır.

3.8.1.1 Reometre Testi

Detaylı bir şekilde Bölüm 2.6.1.1'de anlatılan Reometre testi vulkanizasyon süresinin belirlenmesi amacı ile yapılmıştır. Reometre cihazı yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen vulkanizasyon işleminin zamana karşı basınç grafiğini vermektedir. İlk önce numuneler Reometre test cihazında vulkanize edilmiştir ve pişirme süreleri belirlenmiştir. Vulkanizasyon işlemi ardından numuneler en az 16 saat olmak üzere kondisyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Kondisyonlama, deney parçaları TS ISO 23529'a göre standart laboratuvar sıcaklığında 23 ± 2 °C ve % 50 ± 5 nem şartlarında yapılmıştır. Vulkanizasyonla testler arasındaki zaman aralığı TS 1490/ISO 471'e uygun olmalıdır. Nihai olmayan mamuller için yapılan deneylerde vulkanizasyon ve deney arasında en çok 4 hafta olmalıdır ve birbiriyle mukayese edilmesi amaçlanan deneyler için mümkün olduğunca aynı zaman süreleri sonunda deneyler yapılmalıdır. Nihai mamuller için, mümkünse, vulkanizasyon ve deney arasındaki süre 3 ayı geçmemelidir.

Elde edilen katı ürünler 0,18 mm'lik elek altında olacak şekilde öğütülerek karbon siyahı numuneleri elde edilmiştir. 300, 350, 400 ve 450 °C'ler için 114 gram hamur karışımlarına 57'şer gram karbon siyahı ilave edilerek (yarı yarıya) numuneler hazırlanmıştır. Bu hamur karışımlarında ham madde olarak tabi kauçuk, sentetik

kauçuk, aktif çinko, aromatik yağ, reçine, stearik asit ve pişirici olarak da toz kükürt gibi kimyasallar kullanılmıştır. Aynı şekilde 500, 550 ve 600 °C piroliz sonrası karbon siyahlarından ise 19'ar gram alınarak karıştırılmış ve ve bu karışımdan toplam 57 gram alınarak yine yarı yarıya kullanılmıştır. Böylece toplam beş grup lastik numunesi hazırlanmıştır.

Hazırlanan hamur düz bir zeminde 1-1,5 cm kalınlığa kadar açılır. Bu hamurdan test cihazının haznesi boyutunda bir parça kesilerek test edilir. Reometre ile test edilecek parça, pozitif bir basınçta sürekli yüksek sıcaklık altında çift konik diski içeren test boşluğuna yerleştirilir. Boşluk kapanır ve disk salınım ($1,7 \pm 0,1$ Hz) yapmaya başlar. Kauçuğun katılığına bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyar. Bu güç (tork) zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen tork bir denge ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenir. Vulkanizasyon eğrisi için gerekli olan zaman, test sıcaklığı ve kauçuk özelliklerinin bir fonksiyonudur (İnt.Kyn.10).

Üretim alanlarında önemli bir yere sahip olan reometre, standartlara uygun ve ölçümlerde bilinçli kullanımı gerektiren bir test cihazıdır. Şekil 3.9'de görülmektedir.



Şekil 3.9 MDR 3000 Basic Marka Reometre Cihazı.

Test aleti bilgisayar, yazıcı, ekran, klavye ve fareden oluşur. Test odası pnömatik kaplama cihazı ile donatılmış, donanımlı 11.6 kN kapanış güçtedir. Reometre de çalışma sıcaklığımız 145 °C'dir. Test numunesi 24 dk reometre cihazında bekletilmiştir.

Test cihazından çıkarılan lastik numuneleri en az 16 saat kondisyonlama işlemine tabi tutulur. Kondisyonlama işlemi 23 °C'de % 50 nemli ortamda bekletilme işlemidir. Bu şekilde kondisyonlama işleminden geçirilen lastik numuneleri aşağıdaki testlerde kullanılır.

3.8.1.2 Çekme Testi

Bölüm 2.6.1.2 de anlatılan Çekme testi öncesi reometrede pişme süresi belirlenen numuneler en az 16 saat 23 ± 2 °C ve $\% 50 \pm 5$ nem şartlarında kondisyonlama işleminden geçirilmiştir. Bölüm 2.5.4.2'de detaylı bir şekilde anlatılan çekme testi için numune makineye konulur ve kopana dek çekme kuvveti uygulanır. Çalışmalarımızda Şekil 3.10'de görülen Zwick Roell marka Z.05 model kapasitesi 0,5 kN olan çekme test cihazı kullanılmıştır. Kuvvetin uygulanma süresi boyunca standart kesitteki uzama miktarı uygulanan kuvvete karşılıklı şekilde kaydedilir. Uzama miktarındaki veriler aşağıdaki 3.13 nolu eşitlik kullanarak mühendislik deformasyonunu (ϵ) belirlemede kullanılır;

$$(\epsilon) = \Delta L / L_0 = (L - L_0) / L_0 \quad (3.13)$$

ΔL boydaki uzama, L_0 başlangıç uzunluğu ve L de son uzunluktur. Aşağıdaki 3.14 eşitlik yardımıyla kuvvet verileri kullanılarak mühendislik gerilmesi, σ hesaplanır;

$$(\sigma) = F / A \quad (3.14)$$

F uygulanan çekme kuvveti, A ise standart kesit alanını gösterir. Cihaz kuvvet arttıkça bu hesaplamaları yapar ve bu verilerden bir gerilme-deformasyon eğrisi çıkarır (İnt.Kyn.9).



Şekil 3.10 Çekme Test Cihazı.

3.8.1.3 Sertlik Testi

Sertlik testi öncesinde reometrede pişme süresi belirlenen numuneler en az 16 saat 23 ± 2 °C ve $\% 50 \pm 5$ nem şartlarında kondisyonlama işleminden geçirilmiştir. Bölüm 2.6.1.3’de detaylı bir şekilde anlatılan Sertlik testinde Kaplama sertliğinin TS EN ISO 868 standardına uygun olması amacıyla Şekil 3.11’de görülen TIme TH marka Model 200 Kapasitesi 0-100 shore A dijital cihaz ile piroliz sonrasında elde edilen karbon siyahlarının lastik yapımında kullanılabilirliği için sertik testi uygulanmıştır.



Şekil 3.11 TIme TH 200 Shore A Sertlik Cihazı (Durometre).

Deneyin yapılışında deney parçası, sert, yatay ve düz bir yüzey üzerine yerleştirilir. Durometre düşey konumda ve batma ucu deney parçasının herhangi bir kenarından en az 9 mm içeride olacak şekilde tutulur. Baskı ayağı, deney parçasının yüzeyine paralelliği korunarak, darbesiz ve mümkün olduğu kadar hızlı bir şekilde deney parçasına değdirilir. Deney parçası ile baskı ayağı arasında tam bir temas sağlanabilmesi için yeterli bir basınç uygulanır.

Baskı ayağı deney parçasına temas ettikten 1 saniye sonra (cihazın en büyük göstergesi yoksa) gösterge okunur. Bu durumda bu okuma en büyük değer olur. Deney parçası üzerinde en az 6 mm aralıklarla farklı noktalarda 5 ayrı sertlik ölçmesi yapılır ve aritmetik ortalaması hesaplanır.

3.8.1.4 Yoğunluk Ölçümü Testi

Yoğunluk ölçümü testi öncesinde reometrede pişme süresi belirlenen numuneler en az 16 saat 23 ± 2 °C ve 50 ± 5 nem şartlarında kondisyonlama işleminden geçirilmiştir. Bölüm 2.6.1.4'de detaylı olarak anlatılan yoğunluk testi için kullanılan cihaz Radwag Marka AS 220 R2 Model kapasitesi 220 gram yoğunluk terazisidir. Kauçuk

numunesinin yoğunluğu TS ISO 2781 Vulkanize Kauçuk Yoğunluk Tayini'ne göre tayin edilir.

Numuneler, gerekli hazırlıklardan sonra, deney parçaları kesilmeden önce en az 3 saat süre ile standard sıcaklıklarda ($23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) şartlandırılmalıdır. Yoğunluk lçm için numunenin önce terazi ile havadaki ağırlığı bulunur. Daha sonra aynı numune yoğunluk terazisinin içerinde bulunan hazneye numune konur. Cihaz numunenin özkütlesini otomatik olarak verir. Yoğunluk terazisi Arşimed prensibine göre çalışan bir yoğunluk terazisidir. Çalışmalarda kullanılan Yoğunluk terazisi Şekil 3.12'de görülmektedir.



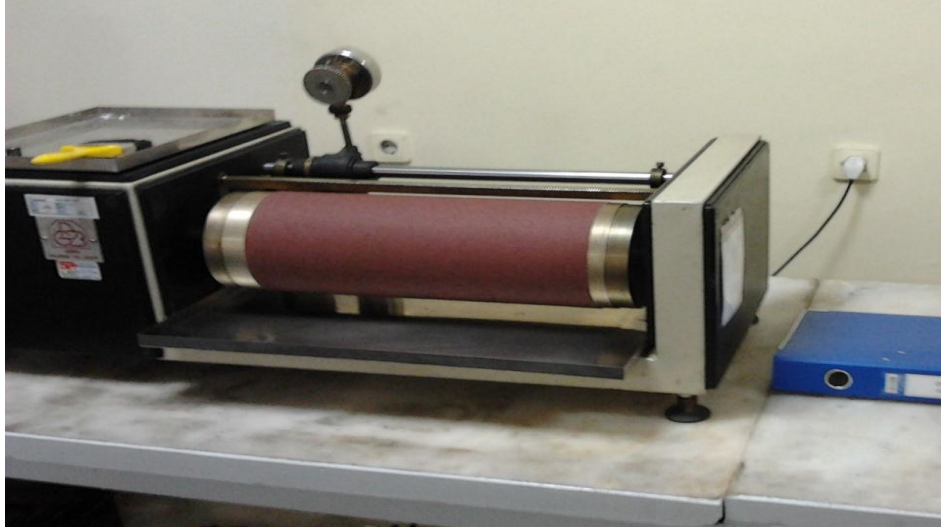
Şekil 3.12 Yoğunluk Terazisi (Arşimet Terazisi).

Yoğunluk deneyinde bulunan sonuç müşteri Őartnamelerine ve isteğe göre değişebilir. Standartta da net bir Şekilde Şu olacak diye yazmaz ama genelde 1,20'den büyük olmaması istenir.

3.8.1.5 Aşınma Direnci Testi

Aşınma direnci testi öncesinde reometrede pişme süresi belirlenen numuneler en az 16 saat $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $\% 50 \pm 5$ nem Şartlarında kondisyonlama işleminden geçirilmiştir. Yoğunluk lçmne tabi tutulmuş ve Bölüm 2.6.1.5'da detaylıca anlatılan Aşınma testine tabi tutulmuştur. Bu teste kaplama kauçuğu aşınma direncinin TS ISO 4649 Lastikler-Vulkanize veya Termoplastik-Aşınma Direncinin Döner Bir Silindirik Tambur

Yardımla Tayini standartında belirtilen deney metotlarına uygun olması amaçlanmıştır. Aşınma direnci için Şekil 3.13'deki Gibitre marka cihaz kullanılmaktadır.



Şekil 3.13 Aşınma Cihazı.

Bu deneyin prensibi, silindir şeklindeki kauçuk deney parçasının verilen bir alanının, belirli basınçta ve belirli aşındırma derecesinde olan aşındırıcı bir kumaşın etkisine maruz bırakılmasıdır. Deney parçası dönmeyen metot A'ya göre yapılan deney parçasıdır. Aşınma, silindir şeklindeki deney parçasının düzlem olan uç yüzeylerinin birisinde meydana gelir. Aşındırıcı kumaş, bir döner silindir tambur üzerine iliştilmiş olup deney parçası buna karşı tutulur ve yana doğru hareket ettirilir.

Deney parçasında aşınmadan dolayı meydana gelen kütle kaybı tayin edilir ve maddenin yoğunluğundan hacimce kaybı hesaplanır. Deney parçasının hacim kaybı ile aynı koşullar altında test edilen standart referans bileşik ile karşılaştırılır.

Döner silindirin çapı $150 \pm 0,2$ mm, uzunluğu yaklaşık 500 mm ve dönme hızı 40 ± 1 devir/dakikadır. Deney parçası tutucusunun çapı 15,5-16,3 mm arasında ayarlanabilen silindirik bir deliği bulunur. Deney parçasının çıkıntı uzunluğunu $2 \pm 0,2$ mm'ye ayarlamak için bir tertibat bulunur. Deney parçasının kalınlığı 2 mm'den az olmamalıdır. Tutucu bir mil üzerinde yana doğru hareket edebilen bir kızağa bağlı olan mafsallı bir kol üzerine yerleştirilmiştir. Tamburun her dönüşünde tutucu yana doğru

4,20 ± 0,04 mm yer değiştirir. Tutucunun merkez eksenini dönme yönüne dik doğrultuyla 3°'lik bir eğim yapmalı ve silindirin boyuna olan eksenini üzerine ± 1 mm doğrulukla yerleştirilmelidir. Mafsallı kol ve deney parçası tutucusu, deney süresince titreşime maruz kalmamalı ve deney parçası tutucusunun üzerine eklenen ağırlıklarla elde edilen 10 ± 0,2 N dikey bir kuvvet ile deney parçası tambura bastırılmalıdır.

Aşınma, deney parçasının aşınma kumaşına teması ile başlar. Deney parçası aşındırıcı kumaş üzerinde 40 ± 0,2 m (84 dönmeye eşdeğer) yol olarak vulkanize kauçuğun aşınması gerçekleşir. Aşınma işlemi tamamlandıktan sonra (40 metre yol aldıktan sonra) switch otomatik olarak cihazı durdurur.

Aşınma testi için hazırlanan silindirik deney parçalarının çapı 16 ± 0,2 mm ve ykseklieği en az 6 mm boyutunda olmalıdır. Deney parçaları delgi kullanarak hazırlanır.

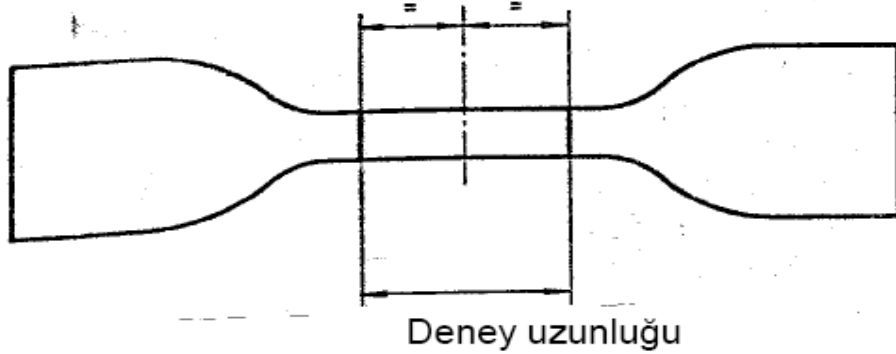
Sertliği 50 IRHD'den (Uluslararası Kauçuk Sertlik Dereceleri) büyük kauçuklar için dönme hızı 1000 devir/dakika olan delgi makinesi kullanılmalıdır. Deney parçasındaki kütle kaybını ± 1 mg doğrulukla tartabilen bir terazi kullanılmalıdır.

Metot A için, dönmeyen deney parçası kullanılır. Deney parçası 1 mg yaklaşımla tartılır. Deney parçası deney tutucusuna ağzından 2,0 ± 0,2 mm taşacak Şekilde yerleştirilir. Uzunluk bir ölçü aleti ile kontrol edilmelidir.

Deney parçası tambura karşı 10 ± 0,2 N' luk dik yönde kuvvetle bastırılmalıdır. Deney parçası tutucusu ve kızak başlama noktasına getirilir, deney parçası aşındırıcı kumaş üzerine yerleştirilir ve silindir harekete geçirilir. Deney parçası tutucusunda titreşim olup olmadığı kontrol edilir. Tutucuda anormal titreşimler varsa bu deney anlamlı sonuçlar vermez. Deney, 40 m'lik aşınma mesafesinden sonra otomatik olarak durdurulur. Deney parçası deneyden sonra 1 mg yaklaşımla tartılır. Bazen, deney parçasından sarkan küçük bir kenar parçası varsa bu parça tartımdan önce koparılıp alınmalıdır.

3.8.1.6 Kopma - Uzama Ölçümü Testi

Kopma- uzama testi öncesinde reometrede pişme süresi belirlenen numuneler en az 16 saat 23 ± 2 °C ve $\% 50 \pm 5$ nem şartlarında kondisyonlama işleminden geçirilmiştir. Detaylıca Bölüm 2.6.1.6'da anlatılan işlemlerde Kaplama kauçuğu Kopma Mukavemeti ve Kopma Uzamasının TS ISO 37 standardına uygun olması amaçlanmaktadır. Kaşık veya halka şeklindeki standard deney parçaları Şekil 3.14'de gösterilen Çekme Test Cihazında kopma-uzama ölçümü gerçekleştirilir. Çekme deneyi cihazında, hareketli çene veya makara sabit hızda hareket ettirilmek suretiyle gerdirilir. Gerdirme sırasında ve kopma anında kuvvet ve uzama değerleri uygun aralıklarla kaydedilir. Tip 1 parçasının deney uzunluğu $25,0 \pm 0,5$ mm iken Tip 2 parçasının deney uzunluğu $20,0 \pm 0,5$ mm'dir. Şekil 3.14'de klasik kaşık tipi Tip 1 deney parçası numunesi görülmektedir.



Şekil 3.14 Numune Deneyi İçin Yapılan Kaşık Tipi Kopma Uzama Numunesi.

Deney parçasının kalınlığı, uygun bir kalınlık ölçme aleti (kumpas, mikrometre gibi) kullanılarak ortasında ve işaret çizgilerinin olduğu noktalarda olmak üzere 3 noktada ölçülür. Bu üç ölçümün orta değeri, deney parçasının kesit alanının hesaplanmasında kullanılır.

Deney parçasının orta kısmının kalınlığı kumpas yada kalınlık ölçer ile ölçülür. Uygulanan kuvvetin kesit alanı üzerinde muntazam bir şekilde dağılımını sağlamak amacıyla, deney parçasının paralel kenarlı uçları çekme cihazının çeneleri arasına gerdirilmeden simetrik olarak yerleştirilir. Gerekirse boy değişimi ölçme cihazı olan

ekstansometre cihazı monte edilir. Çekme cihazı çalıştırılır; uzama ve kuvvet devamlı olarak gözlenerek % 2 doğrulukla kaydedilir. Hareketli çenenin hızı Tip 1 ve Tip 2 deney parçaları için 500 mm/dk'dır. Kopma anında uzama, deney parçasının işaretli noktaları arasında kopma anında meydana gelen uzamadır.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 Kamış (*Phragmites australis*) Ham Maddesinin Karakterizasyon Sonuçları

Bölüm 3.4’de detaylı bir şekilde anlatılan kamış ham maddesine uygulanan karakterizasyon sonuçları yer almaktadır. Ön hazırlık aşamalarından geçirilen kamış ham maddelerine kül, uçucu madde miktarı, nem, yağ miktarı, ekstraktif madde ve hemiselüloz miktar tayinleri ve sabit karbon tayinleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 Kül Tayini Sonuçları

Bölüm 3.4.1’de detaylıca anlatılan kül tayini analizleri beş paralel olarak yapılmıştır. Kül miktarları ve ortalama değeri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi kamış ham maddesinin ortalama kül miktarı % 2,95 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Kamış Ham Maddesinde Bulunan Kül Tayini Sonuçları.

Analiz	1	2	3	4	5	Ortalama
Kül Miktarı (%)	2,98	3,02	2,88	2,93	2,95	2,95 ± 0,3

4.1.2 Nem Tayini Sonuçları

Bölüm 3.4.2’de detaylı olarak anlatılan nem tayini analizleri beş paralel olarak yapılmıştır. Nem tayini analiz sonuçları ve ortalama değeri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere kamış ham maddesinin ortalama nem miktarı % 4,22 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.2 Kamış Ham Maddesinde Bulunan Nem Tayini Sonuçları.

Analiz	1	2	3	4	5	Ortalama
Nem Miktarı (%)	4,2	4,1	4,2	4,3	4,3	4,22 ± 0,3

4.1.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini Sonuçları

Bölüm 3.4.3’de detaylı olarak anlatılan uçucu madde miktarı tayini testleri beş paralel olarak yapılmış ve uçucu madde miktarı ve ortalama değeri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelgeden de görüldüğü gibi kamyş maddesinin ortalama uçucu madde miktarı % 82,38 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3 Kamyş Ham Maddesinde Bulunan Uçucu Madde Miktarı Tayini Sonuçları.

Analiz	1	2	3	4	5	Ortalama
Uçucu Madde Miktarı (%)	82,50	83,00	82,00	81,70	82,70	82,38 ± 0,3

4.1.4 Yağ Miktarı Tayini Sonuçları

Ön hazırlık aşamasından geçen ve küçük parçalara ayrılan kamyş ham maddesinin yağ miktarı belirlenmiştir. Bölüm 3.4.4’de detaylı olarak anlatılan yağ miktarı tayini testleri benzer şekilde beş paralel olarak yapılmış ve yağ miktarı ve ortalama değeri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kamyş maddesinin ortalama uçucu madde miktarı % 5,29 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4 Kamyş Ham Maddesinde Bulunan Yağ Miktarı Tayini Sonuçları.

Analiz	1	2	3	4	5	Ortalama
Yağ Miktarı (%)	5,29	5,29	5,30	5,29	5,28	5,29 ± 0,3

4.1.5 Ekstraktif Madde Tayini Sonuçları

Ön hazırlık aşamasından geçen ve küçük parçalara ayrılan kamyş ham maddesinin ekstraktif madde miktarı belirlenmiştir. Bölüm 3.4.5’de detaylı olarak anlatılan ekstraktif madde miktarı tayini analizleri beş paralel olarak yapılmış ve uçucu madde miktarı ve ortalama değeri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kamyş maddesinin ortalama ekstraktif madde miktarı % 7,00 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5 Kamyş Ham Maddesinde Bulunan Ekstraktif Madde Tayini Sonuçları.

Analiz	1	2	3	4	5	Ortalama
Ekstraktif Madde Miktarı (%)	7,00	6,97	7,02	6,99	7,01	7,00 ± 0,3

4.1.6 Hemiselüloz Miktar Tayini Sonuçları

Ön hazırlık aşamasından geçen ve küçük parçalara ayrılan kamış ham maddesinin hemiselüloz miktarı belirlenmiştir. Bölüm 3.4.6’de detaylı olarak anlatılan hemiselüloz tayini testleri beş paralel olarak yapılmış ve uçucu madde miktarı ve ortalama değeri Çizelge 4.6’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kamış maddesinin ortalama uçucu madde miktarı % 30,57 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6 Kamış Ham Maddesinde Bulunan Hemiselüloz Miktarı Tayini Sonuçları.

Analiz	1	2	3	4	5	Ortalama
Hemiselüloz Miktarı (%)	30,07	30,80	30,61	30,72	30,65	30,57 ± 0,3

4.1.7 Sabit Karbon Tayini Sonuçları

Sabit karbon tayini bölüm 3.4.7’de detaylıca anlatıldığı üzere hesaplamalara geçilmiştir. Hesaplamalar Bölüm 3.4.7’deki 3.7 nolu eşitlik yardımı ile yapılmıştır. Kamış ham maddesine ait sabit karbon tayini analizinin sonuçları ve ortalama değerleri ise Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Kamış Ham Maddesinde Bulunan Sabit Karbon Tayini Analiz Sonuçları.

Numune	1	2	3	4	5	Ortalama
Sabit Karbon Miktarı (%)	14,52	13,98	15,12	15,37	14,35	14,67 ± 0,3

Çizelge 4.8 Kamış Ham Maddesinin Karakteristik Analiz Sonuçları.

Ortalama Kül Miktarı (%)	Ortalama Uçucu Madde miktarı (%)	Ortalama Nem Miktarı (%)	Ortalama Ekstraktif Madde Miktarı (%)	Ortalama Yağ Miktarı (%)	Ortalama Hemiselüloz Miktarı (%)	Sabit Karbon Miktarı (%)
2,95	82,38	4,22	7,0	5,29	30,57	14,67

Ham maddenin karakteristik analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.8); düşük miktarda kül içeriği (ortalama % 2,95) ve yüksek uçucu madde miktarı (ortalama % 82,38) ile kamış (*Phragmites australis*) ham maddesinin karbon siyahı üretimi için uygun bir malzeme olacağı sonucuna varılabilir.

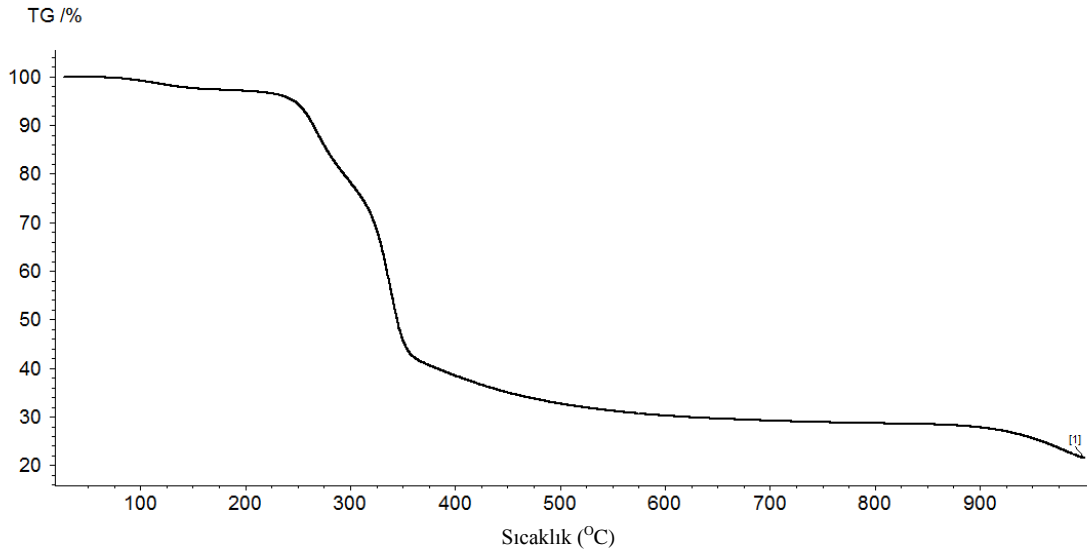
4.2 Kamışa Uygulanan Termal Analizlerin Sonuçları

Yapılan piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürünlere yapılan analizler Bölüm 3.5’de detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Başlangıç kamış numunesinin ısıl davranışını belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetre DTA ve TG analizi sonuçları aşağıdadır

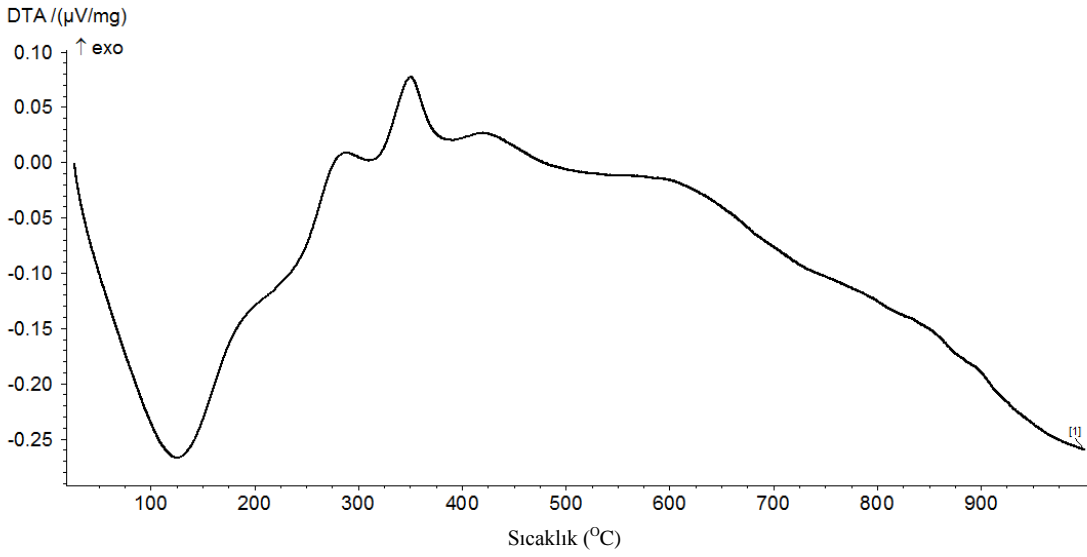
4.2.1 Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları

Bölüm 3.5’de ifade edilen DTA-TG cihazında gerçekleştirilen termal analizlerin sonuçları yer almaktadır. Şekil 4.1’de Termogravimetri analiz sonucu ve Şekil 4.2’de ise Diferansiyel Termal Analiz sonucu görülmektedir. Şekil 4.3’de ise bu iki analiz sonucu birlikte verilmiştir.

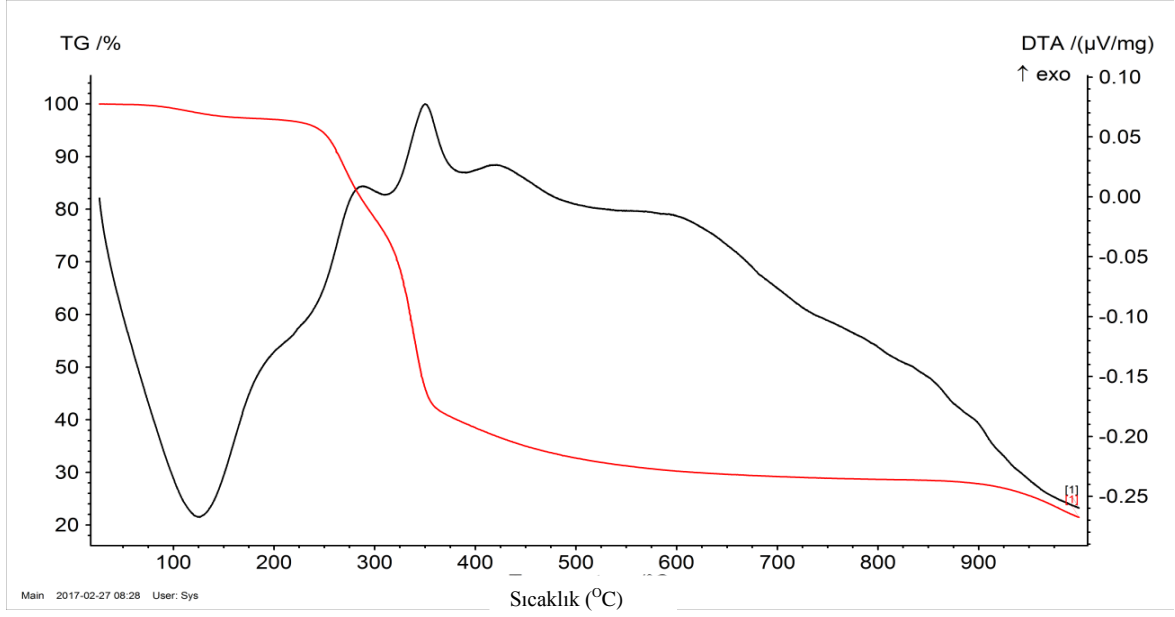
TG-DTA eğrilerinden de görüldüğü gibi ilk belirgin ağırlık kaybı 120-140 °C arasında görülmektedir. Bu ilk ağırlık kaybı, yapıda bulunan suyun kaybı olarak yorumlanabilir. 170-180 °C’de ise yapıda bulunan nem tamamen uzaklaşmıştır. Sıcaklığın daha da artırılmasına paralel olarak ağırlık kaybı da artmıştır. Özellikle 200-500 °C arasındaki ağırlık kaybı dikkat çekmektedir. Bilindiği gibi hemiselüloz 200-260 °C’de, selüloz 300-360 °C’de ve lignin de 280-500 °C’de bozunmaktadır (Yaman 2004, Demirbaş 2004). Bu nedenle ağırlık kaybının 200 °C’den sonra daha da artması beklenen bir sonuçtur. Bu durumda düşük sıcaklıktaki ağırlık kaybının hemiselülozun, yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kaybının ise selüloz ve ligninin ısıl bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir. Isıtmaya devam edilip sıcaklığın 500 °C’nin üstüne çıkmasıyla ağırlık kaybı az da olsa devam etmiştir. Sıcaklık 600 °C’den sonra yapıda bulunan organik bileşenlerin hemen hemen tamamının bozunduğu gözlenmiş ve kütle kaybı neredeyse durmuştur. Çünkü artık geride sadece kül kalmaktadır.



Şekil 4.1 Termogravimetri (TG) Grafiği.



Şekil 4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Grafiği.



Şekil 4.3 TG-DTA Grafiği.

4.3 Piroliz Deneyleri Sonuçları

Bölüm 3.6’da anlatılan piroliz işlemleri sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler için % dönüşüm ve % verim oranları hesaplanmıştır ve Çizelge 4.9’de gösterilmiştir. Ayrıca çizelgede piroliz işlemine ait 40, 60 ve 80 dk piroliz süreleri ve 300, 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıkları için ortaya çıkan sıvı ürün numune kodlamaları da görülmektedir.

Yapılan piroliz işlemleri sonucunda optimum piroliz sıcaklığı ve optimum piroliz süresi belirlenmiştir. 300, 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen işlemler sonucunda en uygun piroliz sıcaklığının 500 °C olduğu tespit edilmiştir. En uygun piroliz süresi de 60 dk olarak tespit edilmiştir. Piroliz işleminin verimi sıvı ürün miktarına göre hesaplanmaktadır. Yani sıvı ürün verimi yüksek ise piroliz verimi (dönüşüm oranı) yüksek demektir.

Çizelge 4.9’de gösterilen sonuçlara göre sıcaklığın artması ile birlikte katı ürün verimi düşerken sıvı ürün veriminin de arttığı görülmektedir. Yapılan piroliz denemeleri sonuçlarına göre sıvı ürün miktarının en yüksek olduğu sıcaklık 500 °C’dir. Sıcaklık daha da arttığında verimde tekrar bir düşüş gözlenmektedir. Ayrıca piroliz süresi

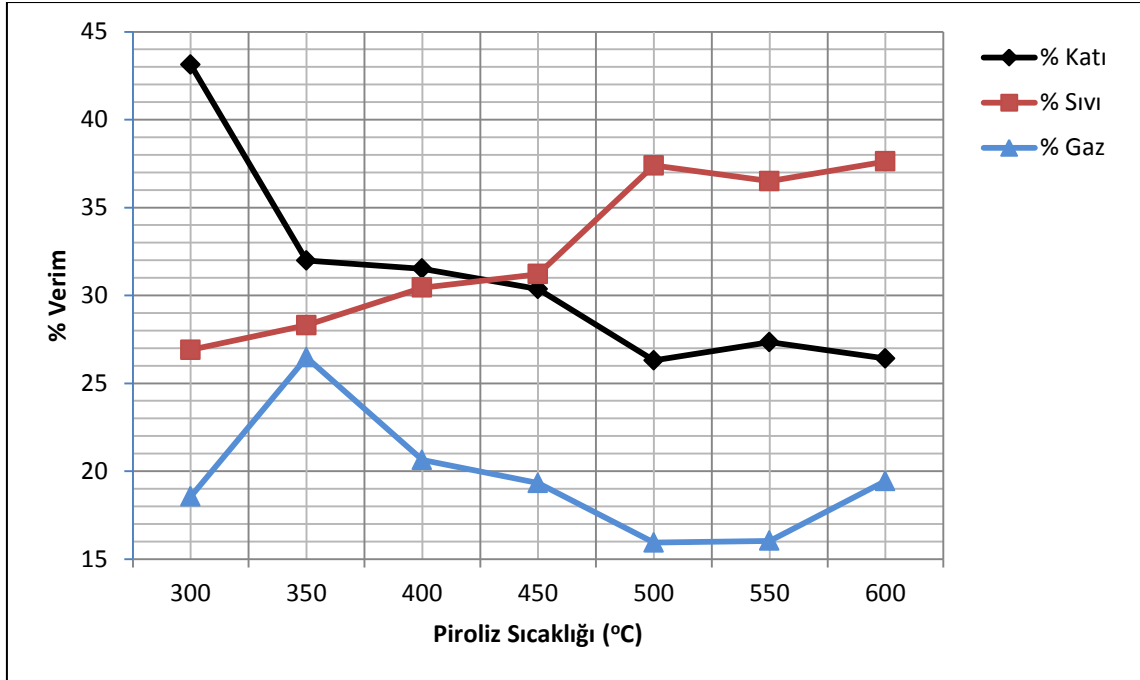
değişiminin ürün verimine çok fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür. Çünkü piroliz süresi artışıyla elde edilen sıvı veriminde belirgin bir artış gözlenmemiştir.

Çizelge 4.9 Piroliz Sıcaklığı ve Sürelerine Göre Ürünlerin Verim Tablosu.

Piroliz Sıcaklığı (°C)	Piroliz Süresi (dk)	Sıvı Ürün Numune Kodu	Dönüşüm (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Su (%)
300	40	300-40	56,87	43,13	26,90	18,55	11,42
300	60	300-60	59,68	40,32	28,10	17,97	13,61
300	80	300-80	61,82	38,18	28,30	20,27	13,25
350	40	350-40	68,02	31,98	28,30	26,47	13,25
350	60	350-60	66,40	33,60	29,10	19,26	18,04
350	80	350-80	67,10	32,90	29,93	20,51	16,66
400	40	400-40	68,48	31,52	30,44	20,63	17,41
400	60	400-60	69,52	30,48	30,36	21,12	18,04
400	80	400-80	70,16	29,84	30,31	20,64	19,21
450	40	450-40	69,64	30,36	31,21	19,32	19,11
450	60	450-60	72,23	27,77	30,03	21,54	20,66
450	80	450-80	71,79	28,03	30,40	21,73	20,20
500	40	500-40	73,70	26,30	37,39	15,93	20,38
500	60	500-60	73,23	26,77	37,60	15,45	20,18
500	80	500-80	73,43	26,57	37,44	15,92	20,07
550	40	550-40	72,66	27,34	36,50	16,03	20,13
550	60	550-60	72,47	27,53	37,00	15,39	20,08
550	80	550-80	72,42	27,58	36,73	19,01	16,68
600	40	600-40	73,59	26,41	37,62	19,43	16,54
600	60	600-60	73,87	26,13	37,19	20,84	15,84
600	80	600-80	74,35	25,65	38,64	20,72	14,99

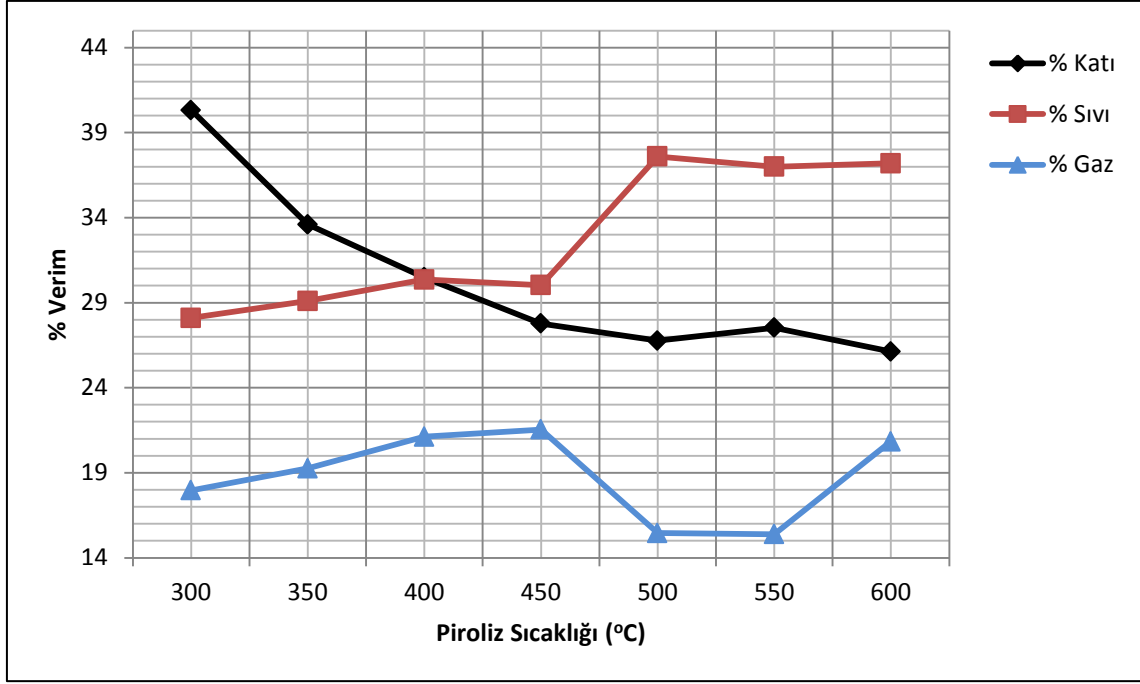
4.3.1 Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisinin İncelenmesi

Piroliz sıcaklığının elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimlerine etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4.9'daki verilerden yararlanılarak 40 dk piroliz süresi için katı ürün verimine sıcaklığın etkisi Şekil 4.4'deki grafikte gösterilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi piroliz sıcaklıkları arttıkça katı ürün veriminde 500 °C'ye kadar genel bir azalış sonrasında ise sabitlendiği görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise 500 °C'ye kadar genel bir artış göstermekte sonra sabit kalmaktadır. Gaz ürün verimi de 300 °C'den 500 °C'ye kadar azalma daha sonra artış göstermektedir.



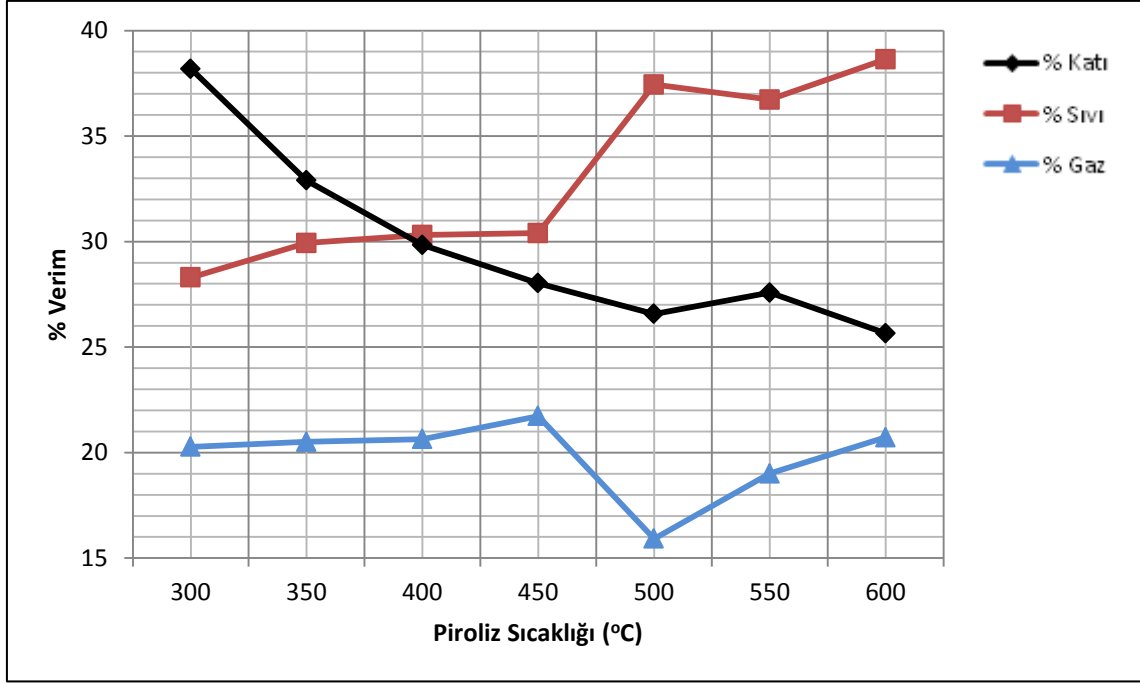
Şekil 4.4 40' Piroliz Süresi için Ürün Veriminin Sıcaklıkla Değişimi.

Şekil 4.5'de ise 60 dk süresinde gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde verime sıcaklığın etkisi görülmektedir. Grafikten yine katı ve sıvı için 40 dakika işlem süresine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yani piroliz sıcaklıkları arttıkça katı ürün veriminde 500 °C'ye kadar genel bir azalış sonrasında ise sabitlendiği görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise 500 °C'ye kadar genel bir artış göstermekte sonra sabit kalmaktadır. Gaz ürün verimi de 450 °C'ye kadar artış daha sonra da azalma göstermektedir.



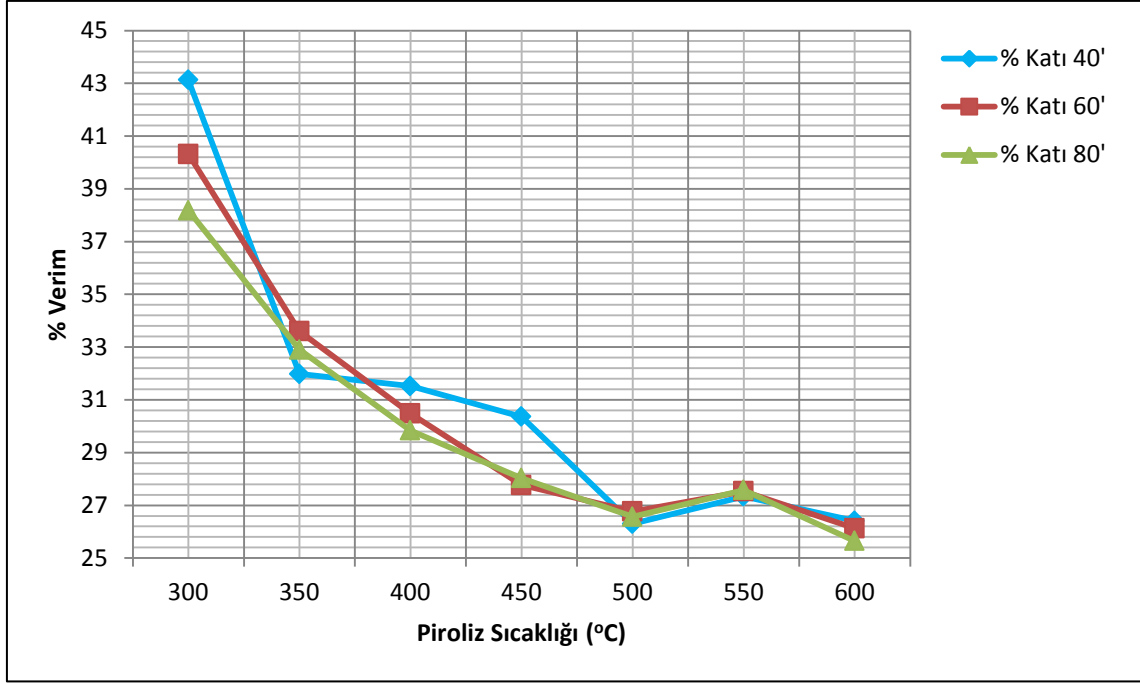
Şekil 4.5 60' Piroliz Süresi için Ürün Veriminin Sıcaklıkla Değişimi.

Şekil 4.6'da ise 80 dk süresinde gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde verime sıcaklığın etkisi görülmektedir. Grafikten 60 dakika işlem süresine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yani piroliz sıcaklıkları arttıkça katı ürün veriminde 500 °C'ye kadar genel bir azalış sonrasında ise sabitlendiği görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise 500 °C'ye kadar genel bir artış göstermekte sonra sabit kalmaktadır. Gaz ürün verimi de 450 °C'ye kadar artış daha sonra da azalma göstermektedir.



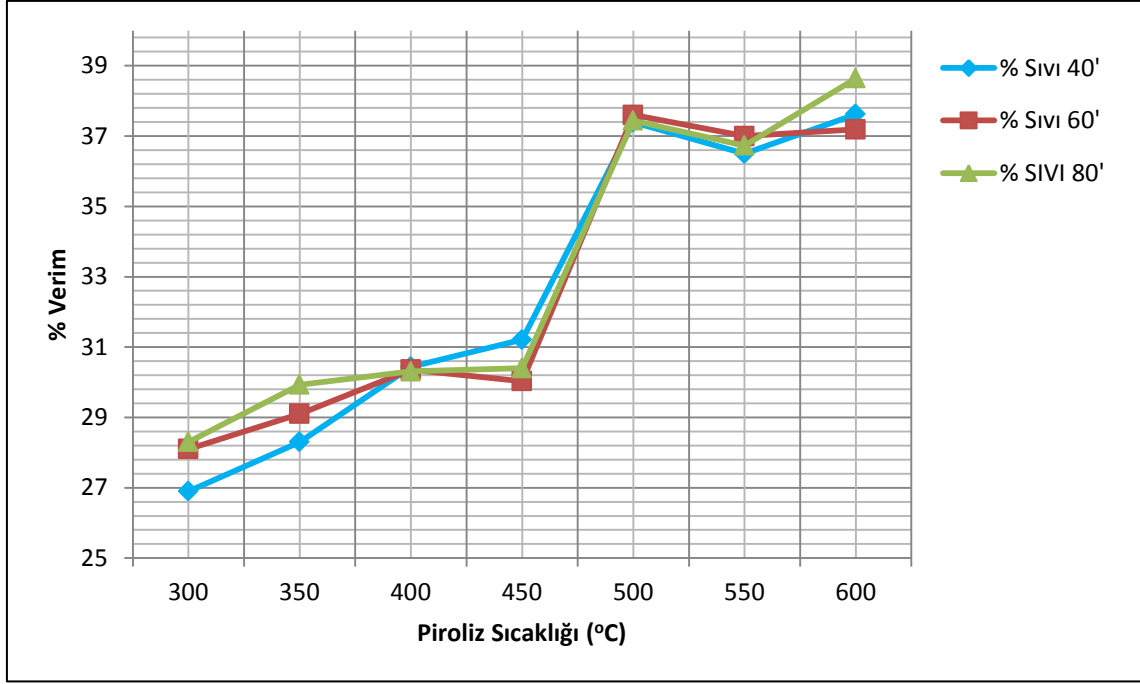
Şekil 4.6 80' Piroliz Süresi için Ürün Veriminin Sıcaklıkla Değişimi.

40, 60 ve 80 dakika sürelerinde gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde piroliz sıcaklığının katı verimleri üzerine etkisi Şekil 4.7'de topluca gösterilmiştir. Piroliz sıcaklığı arttırıldığında genel olarak katı verimlerinin azaldığı görülmekle birlikte; piroliz süresi bakımından süre artışının verim üzerine fazla bir etkisinin olmadığı ve özellikle 500 °C'den sonraki sıcaklıklarda hiç etkilemediği görülmektedir.



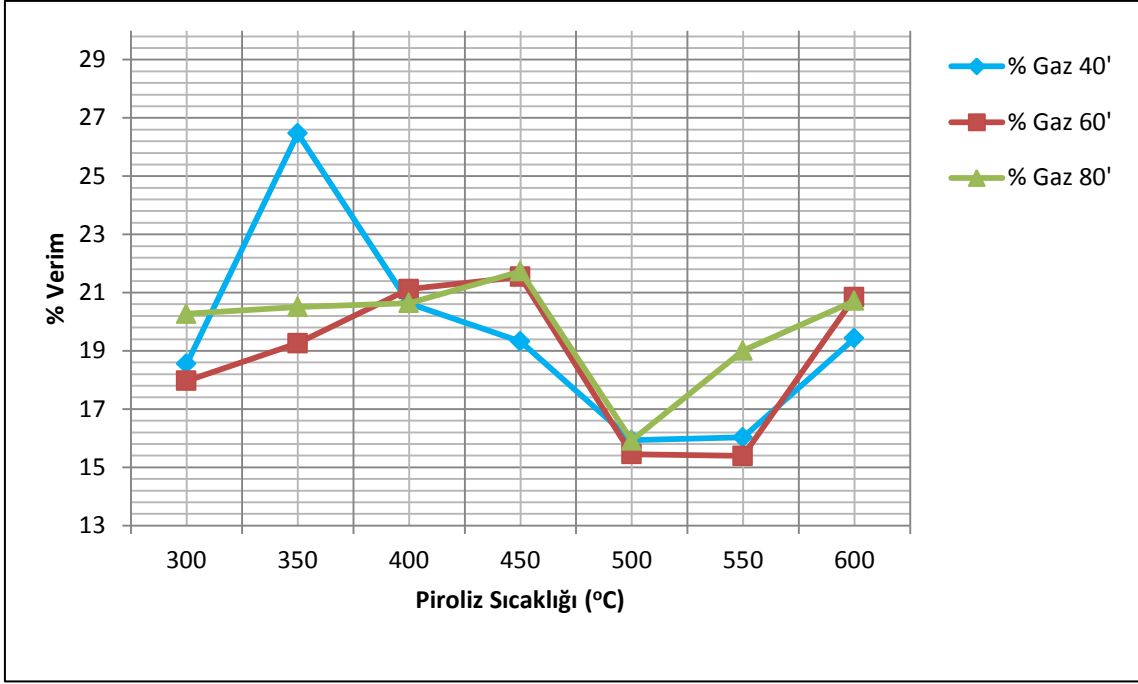
Şekil 4.7 40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Katı Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi.

Benzer şekilde tüm sıcaklıklar için sıvı ürün veriminin piroliz süresine bağlı olarak değişimi Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Yine 40, 60 ve 80 dakika sürelerinde gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde; piroliz sıcaklığının sıvı verimleri üzerine etkisi verilmiştir. Piroliz sıcaklığı arttırıldığında sıvı verimlerinin arttığı görülmekle birlikte piroliz süresi bakımından süre artışının verim üzerine fazla bir etkisinin olmadığı ve özellikle 500 °C'den sonraki sıcaklıklarda hiç etkilemediği söylenebilir.



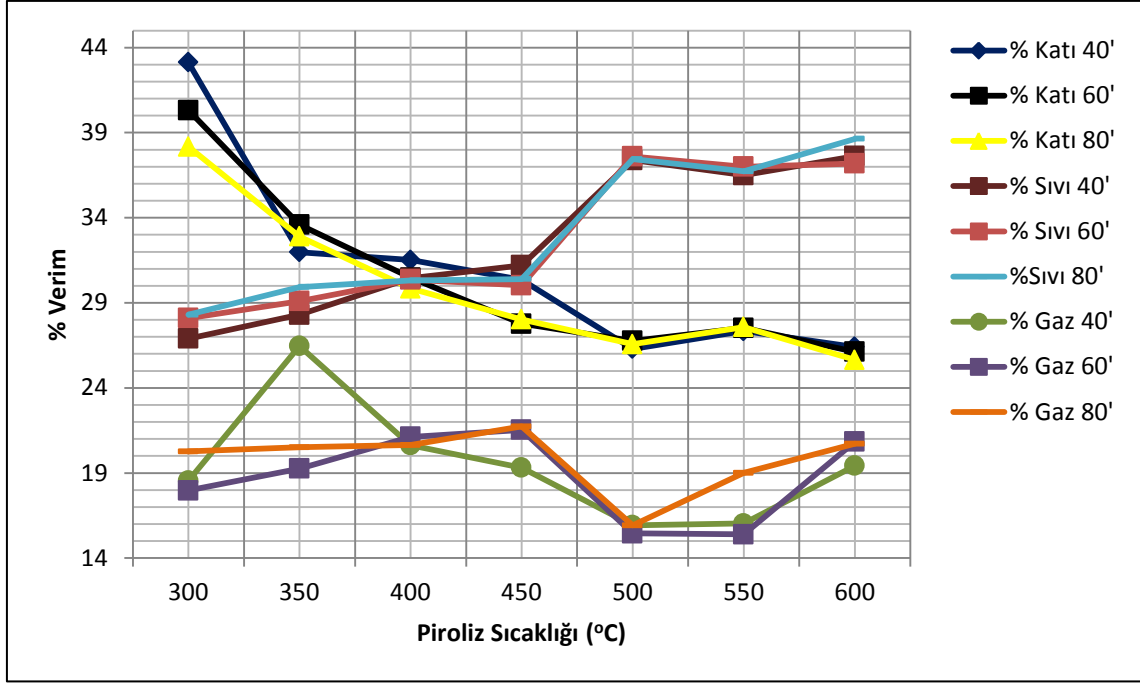
Şekil 4.8 40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Sıvı Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi.

Yine benzer şekilde tüm sıcaklıklar için gaz ürün veriminin piroliz süresine bağlı olarak değişimi Şekil 4.9'da verilmektedir. Sırasıyla 40, 60 ve 80 dakika sürelerinde gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde, piroliz sıcaklığının gaz verimleri üzerine etkisi verilmiştir. Piroliz sıcaklığı arttırıldığında gaz verimlerinin azaldığı görülmekle birlikte piroliz süresi bakımından süre artışının verim üzerine fazla bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Fakat 450-500 °C'den sonraki sıcaklıklarda ve süre artışıyla az da olsa organik maddelerin bozunma eğilimleri görülmektedir.



Şekil 4.9 40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Gaz Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi.

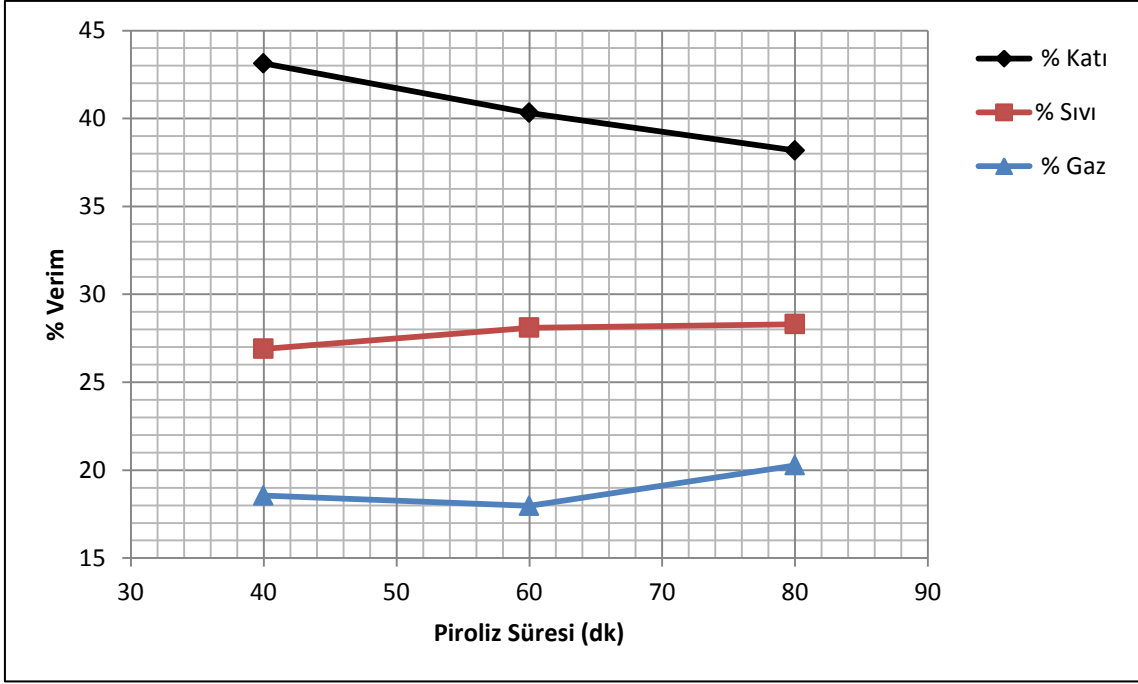
Tüm sıcaklıklar için katı, sıvı ve gaz ürün veriminin piroliz süresine bağlı olarak değişimi Şekil 4.10'de toplu olarak verilmektedir. Piroliz işlemlerinde; piroliz sıcaklığı artışıyla katı veriminin genel olarak azaldığı, sıvı verimlerinin arttığı ve gaz verimlerinin de belli bir sıcaklığa kadar artıp sonra azaldığı toplu gösterimde daha kolay görülmektedir.



Şekil 4.10 40', 60' ve 80' Piroliz Süreleri için Ürün Verimlerinin Sıcaklıkla Değişiminin Topluca Gösterimi.

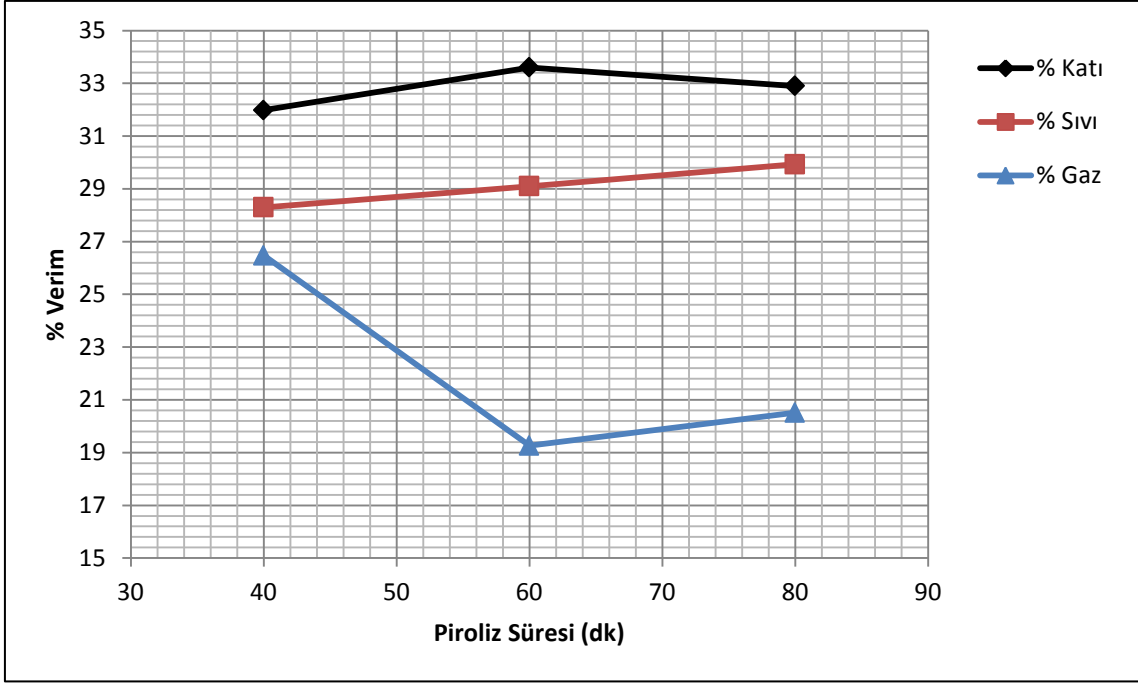
4.3.2 Piroliz Süresinin Ürün Verimine Etkisinin İncelenmesi

Piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin piroliz süresiyle değişimi de araştırılmıştır. Çizelge 4.9'daki verilerden yararlanılarak piroliz süresinin ürün verimi üzerine etkisinin gösterilmesi için Şekil 4.11'de gösterilen grafik elde edilmiştir. Grafik incelendiğinde 300 °C sıcaklık için piroliz süresi arttıkça katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin de sıcaklık artışı ile az da olsa arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur.



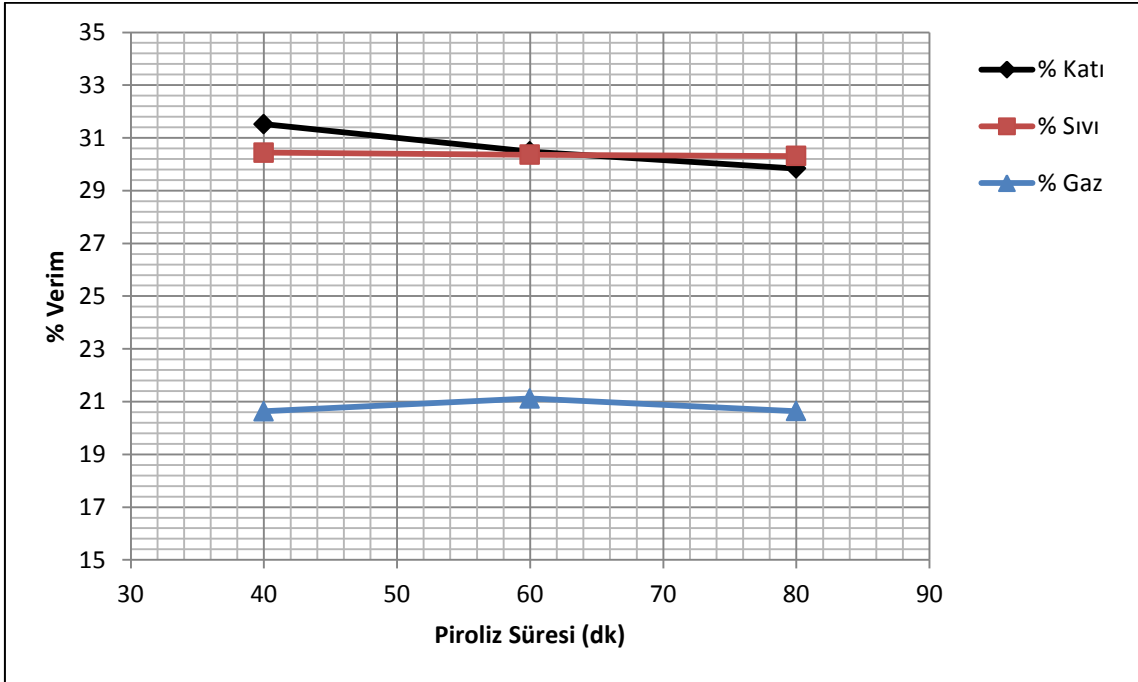
Şekil 4.11 300 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.

Benzer şekilde Şekil 4.12’de gösterilen grafik incelendiğinde ise 350 °C piroliz sıcaklığı için katı ürün verimi piroliz süresi 40 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında artmış sonra ise azalma göstermiştir. Sıvı ürün verimi ise doğrusal bir şekilde artış göstermiştir. Gaz ürün verimine bakıldığında ise gaz ürün verimi piroliz süresi 40 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında azalmış sonra ise artış göstermiştir.



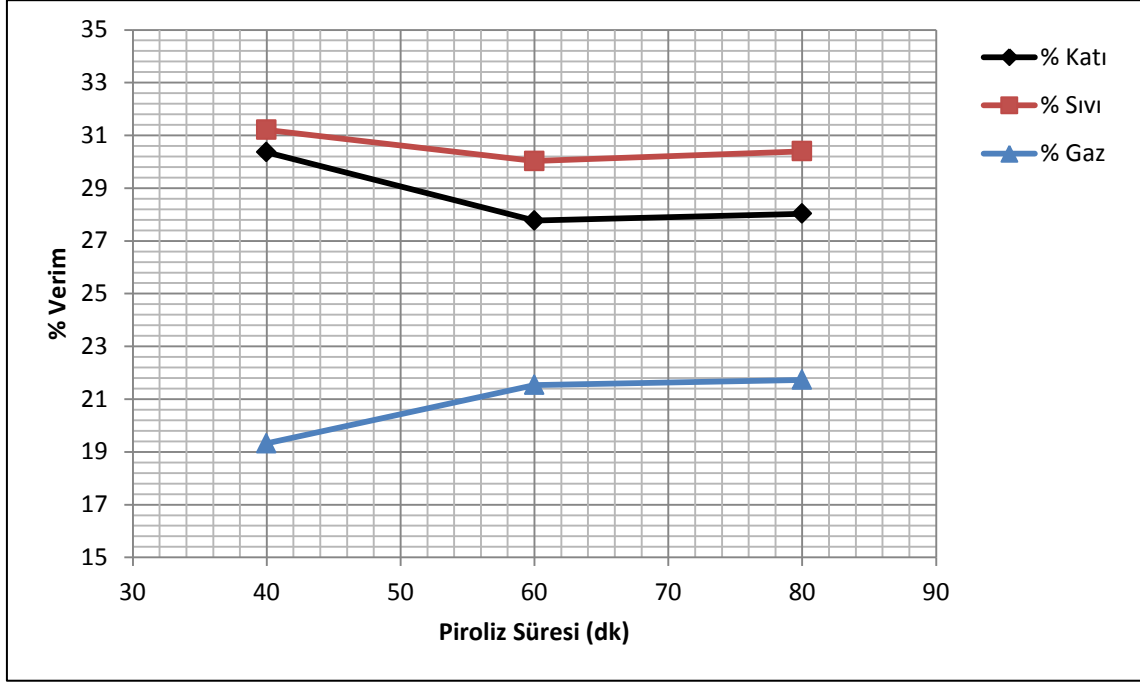
Şekil 4.12 350 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.

Şekil 4.13’da gösterilen grafik incelendiğinde 400 °C sıcaklık için piroliz süresi arttıkça katı ürün veriminde az da olsa bir azalış olurken, sıvı ve gaz ürünlerin veriminde kayda değer bir değişme gözlenmemiştir.



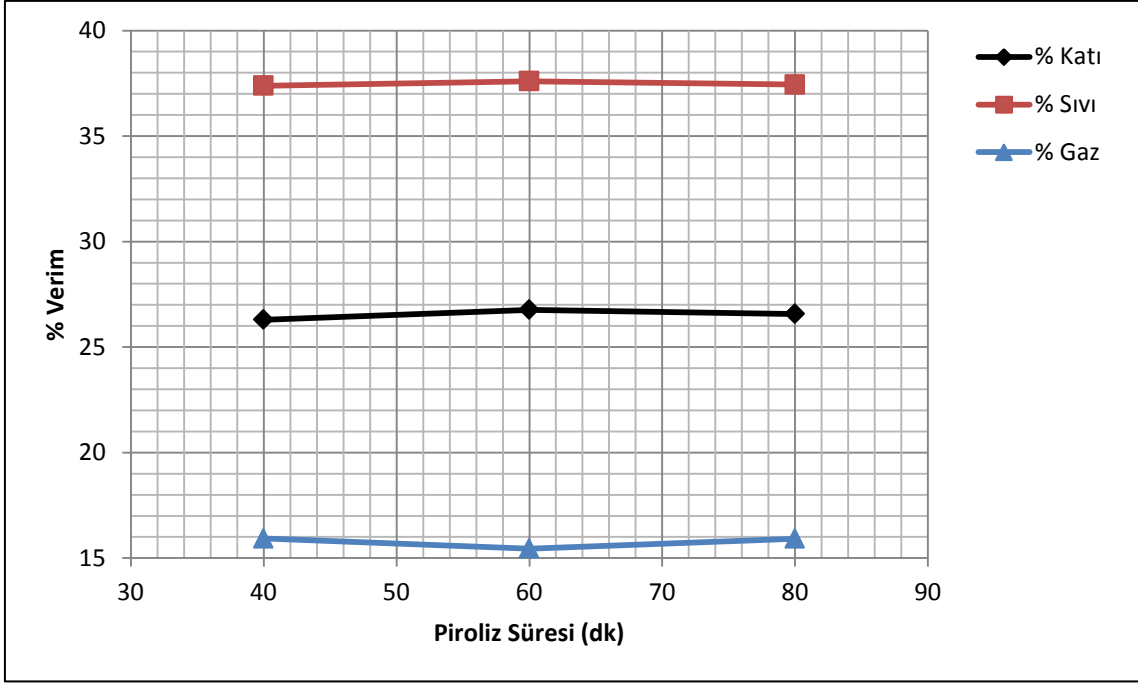
Şekil 4.13 400 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.

450 °C sıcaklık için piroliz süresi için elde edilen Şekil 4.14’de gösterilen grafik incelendiğinde piroliz süresi arttıkça katı ve sıvı ürün veriminin 40 ile 60 dk arasında doğrusal bir şekilde düştüğü daha sonrasında neredeyse sabit olduğu görülmektedir. Gaz ürün veriminde ise 40-60 dk arasında doğrusal bir şekilde artmış daha sonraki sıcaklık değerlerinde sabitlendiği söylenebilir.

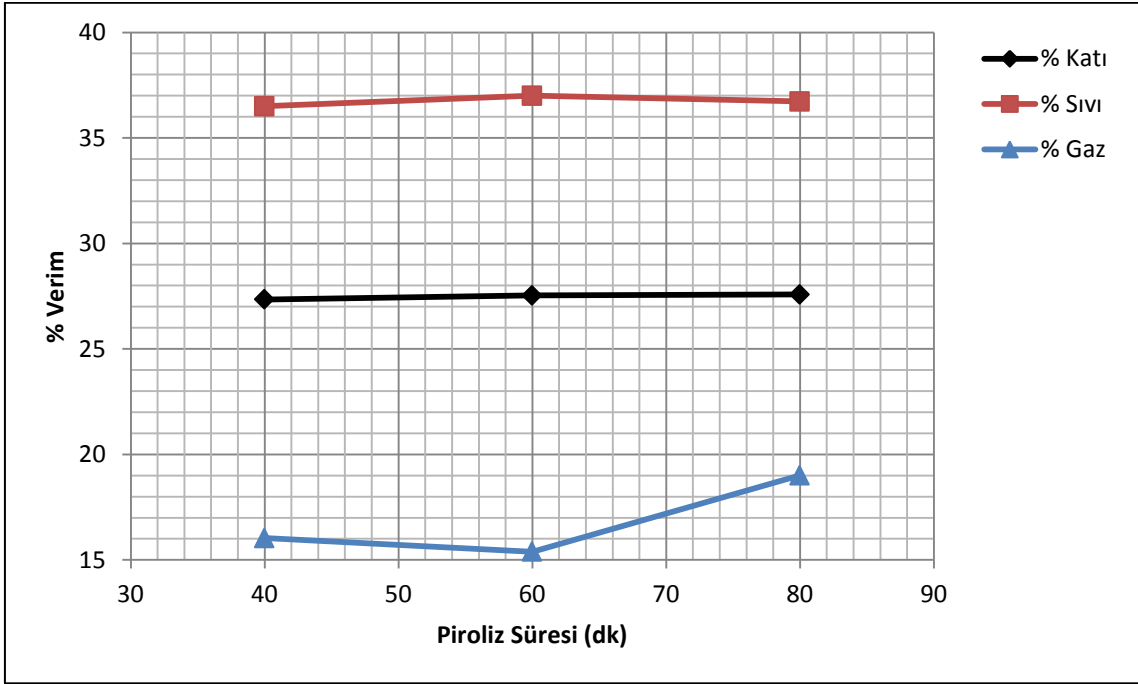


Şekil 4.14 450 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.

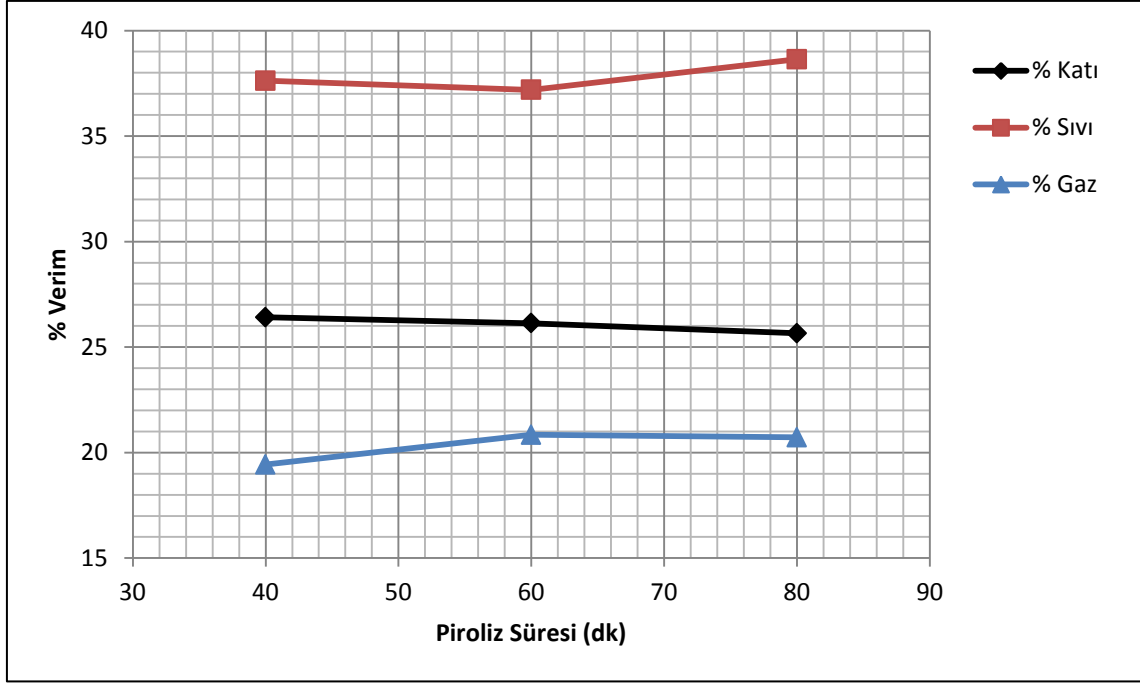
Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de gösterilen ve sırayla 500, 550 ve 600 °C piroliz sıcaklıkları için ifade edilen grafikler incelendiğinde piroliz süresi arttıkça 60 dakikadan sonra katı, sıvı ve gaz ürün veriminin neredeyse sabit halde olduğu söylenebilir. Buradan anlaşılacağı gibi piroliz işlemi için 500 °C sıcaklığından sonra 60 dakika süre yeterli görülmektedir.



Şekil 4.15 500 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.



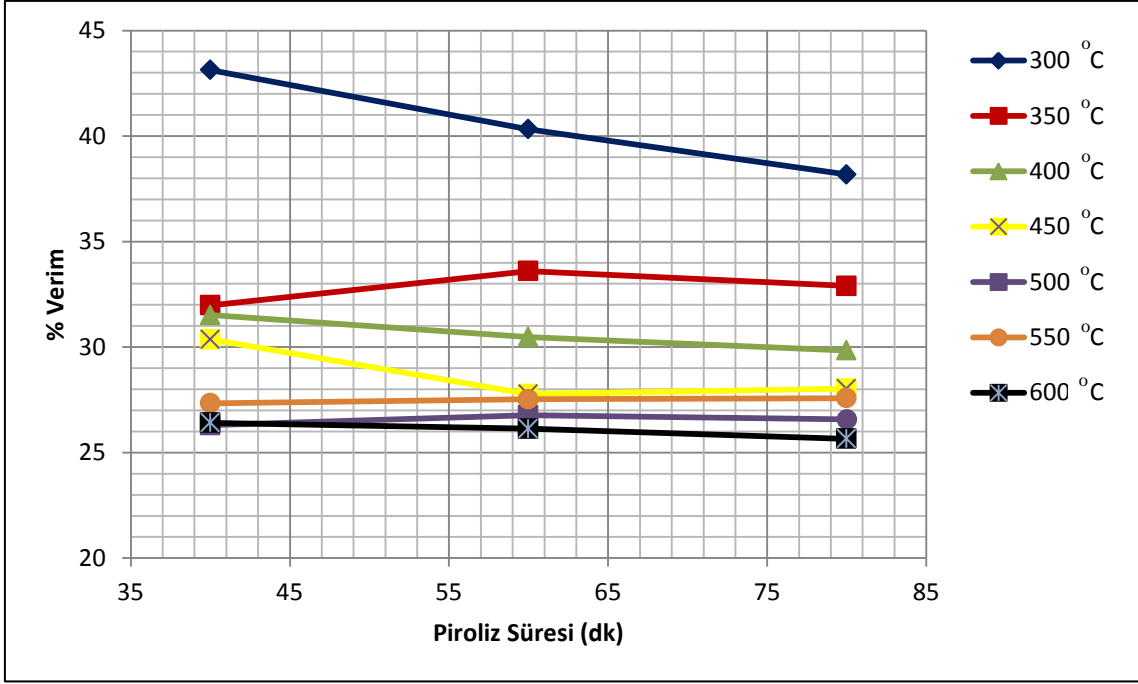
Şekil 4.16 550 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.



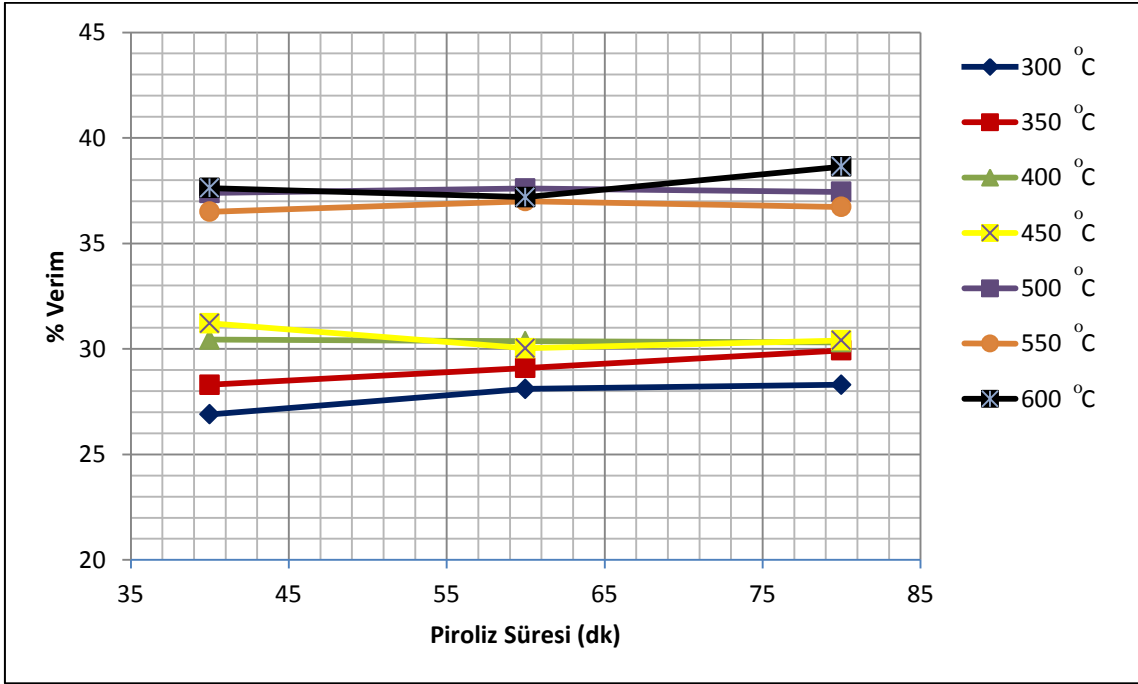
Şekil 4.17 600 °C Piroliz Sıcaklığı İçin Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.

Tüm piroliz sıcaklık değerleri için (300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C) tüm piroliz süresinin (40, 60 ve 80 dakika) katı ürün verimi üzerine etkisi Şekil 4.18’de toplu olarak gösterilmiştir. Şekil 4.19’de sıvı ürün verimi üzerine etkisi ve Şekil 4.20’de ise gaz ürünü verimi üzerine etkisi toplu olarak gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde tüm sıcaklık değerleri için piroliz süreleri arttıkça katı ürün verimleri genel itibariyle 500 °C’a kadar düştüğü 500 °C ve sonrasında ise fazla değişmediği söylenebilir. Grafikler sıvı ürünler için 500 °C sıcaklığa ve 60 dakika piroliz süresine kadar az da olsa verim arttığını sonrasında ise değişmediğini göstermektedir. Gaz ürünler için de piroliz süresi arttıkça gaz veriminin genel olarak yükseldiği görülmektedir. Bunun da sebebinin az da olsa sıcaklık ve piroliz süresinin artışıyla bazı organik maddelerin bozunmaya başladığını ve gaz fazına geçişin arttığı göstermektedir. Özellikle uçucu bileşiklerin oluşumunun arttığı söylenebilir.

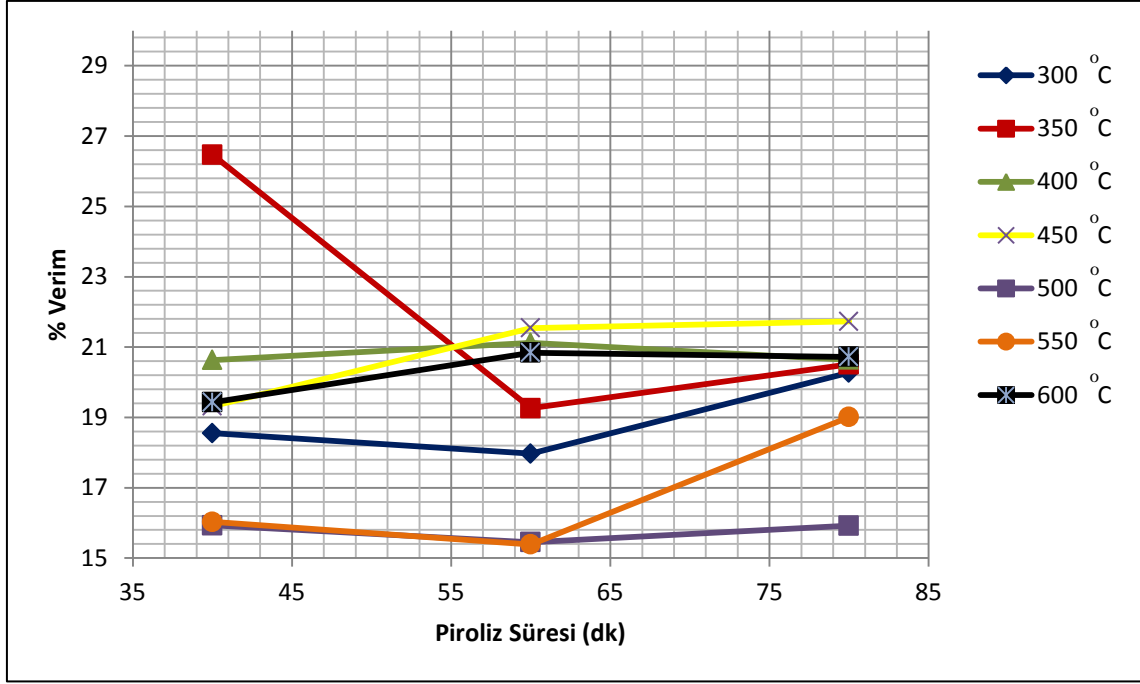
Buradan kamış ham maddesinin pirolizi için 450-500 °C sıcaklık 60 dakika sürenin yeterli olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.18 Tüm Piroliz Sıcaklıkları İçin Katı Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.



Şekil 4.19 Tüm Piroliz Sıcaklıkları İçin Sıvı Ürün Veriminin Piroliz Süresiyle Değişimi.



Şekil 4.20 Tüm Piriliz Sıcaklıkları İçin Gaz Ürün Veriminin Piriliz Süresiyle Değişimi.

4.4 Piriliz Ürünlerine Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları

Yapılan piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları için üniversitemizin bünyesinde bulunan Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde piroliz sonrası oluşan katı ürünlere Yüzey Alanı (BET) analizleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri; sıvı ürünlere ise Kalorimetre Bombasında Isıl Değer Tayini yapılmıştır. Aşağıda detayları bölüm 3.7'de anlatılmış olan bu analizlerin sonuçları yer almaktadır.

4.4.1 Katı Ürünlere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları

Katı ürünlere yüzey alanı (BET) analizleri ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri uygulanmış ve sonuçları aşağıdaki şekilde değerlendirilmiştir. Bu testler için numuneler 50 mesh'lik elekten geçecek şekilde agat havanda öğütülmüştür.

4.4.1.1 Yüzey Alanı (BET) Analizleri Sonuçları

Piroliz sonrası elde edilen katı ürün karbon siyahlarının adsorpsiyon kabiliyetlerinin belirlenmesinde yüzey alanı ölçümleri bir hayli önemlidir. Piroliz sonunda elde edilen katı ürünlere (karbon siyahı) ve karşılaştırmak için Özer Konveyör Tesislerinden alınan referans karbon siyahı numunelerine Bölüm 3.7.1.1'de detaylı şekilde anlatılan BET yüzey alanı analizleri uygulanmıştır. Analiz sonuçlarının çıktıkları eklerde (EK 1'den EK 12'ye kadar) verilmiştir.

BET yüzey alanı analizlerinin sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelge 4.10'dan anlaşılacağı üzere elde edilen numuneler içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan karbon siyahının yaklaşık 371 m²/g yüzey alanı ile 500-40 numunesinin olduğu belirlenmiştir. Tablodaki değerler Özer Konveyör Band Tesislerinden alınan referans numunelerle karşılaştırıldığında; piroliz sonrası elde edilen karbon siyahlarının bu referans değerleri ile örtüşmediği görülmektedir. Elde edilen karbon siyahlarının Çizelge 2.1'de verilen karbon siyahlarının yüzey alanları ile karşılaştırıldığında ise 110-140 m²/g yüzey alanı aralığındaki 140,73 m²/g değeri ile 550-60 kodlu karbon siyahı numunesi sağlamaktadır.

Çizelge 4.10 BET Yüzey Alanları Sonuçları.

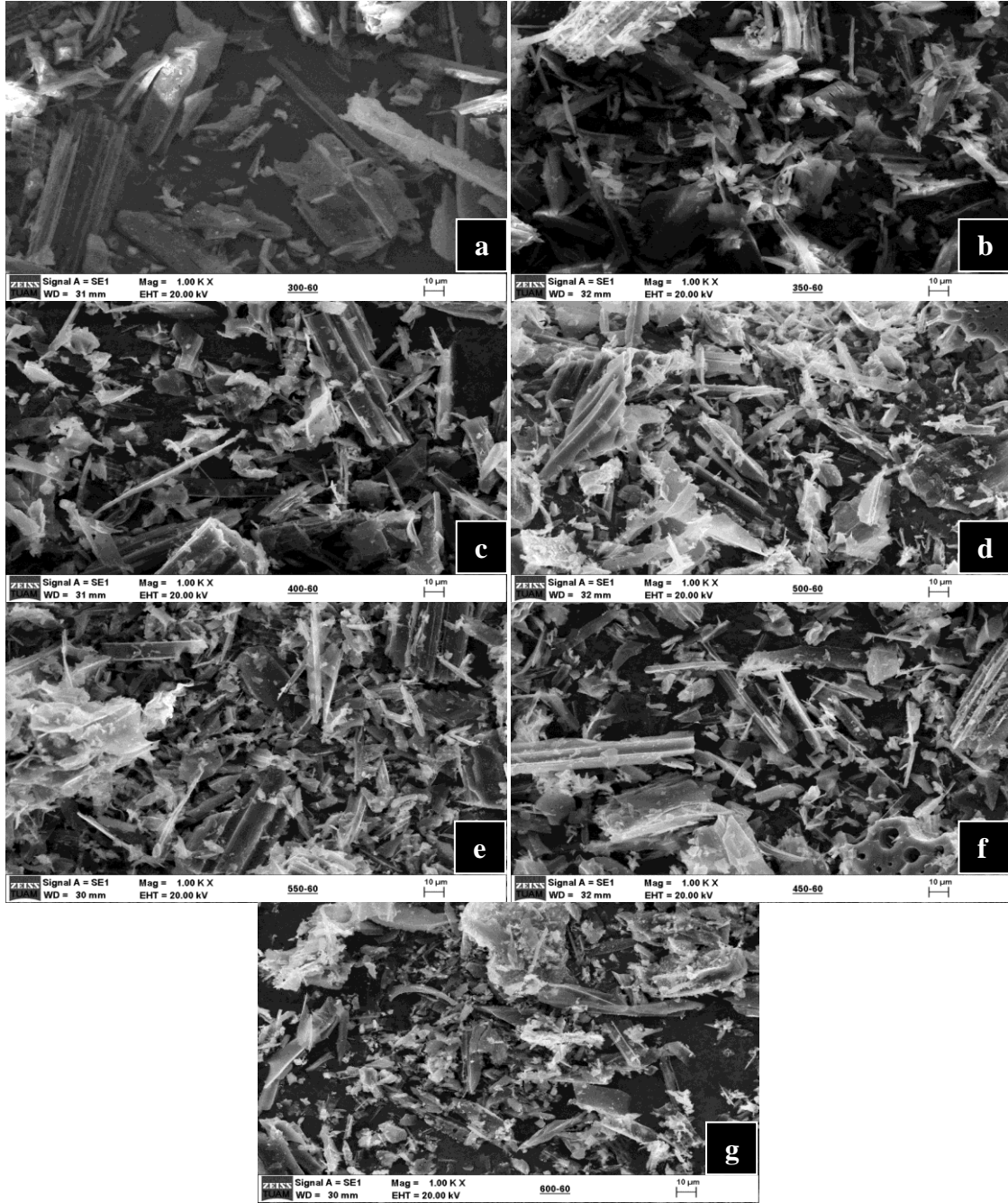
Numune Kod Adı	BET Yüzey Alanı (m²/g)
300-60	3,49
350-60	2,83
400-60	3,48
450-60	22,48
500-40	370,78
500-60	193,88
500-80	343,82
550-60	140,73
600-60	266,61
İRAN N375	104,53
İRAN N330	89,59
RUS N330	82,68

4.4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu SEM Analizleri Sonuçları

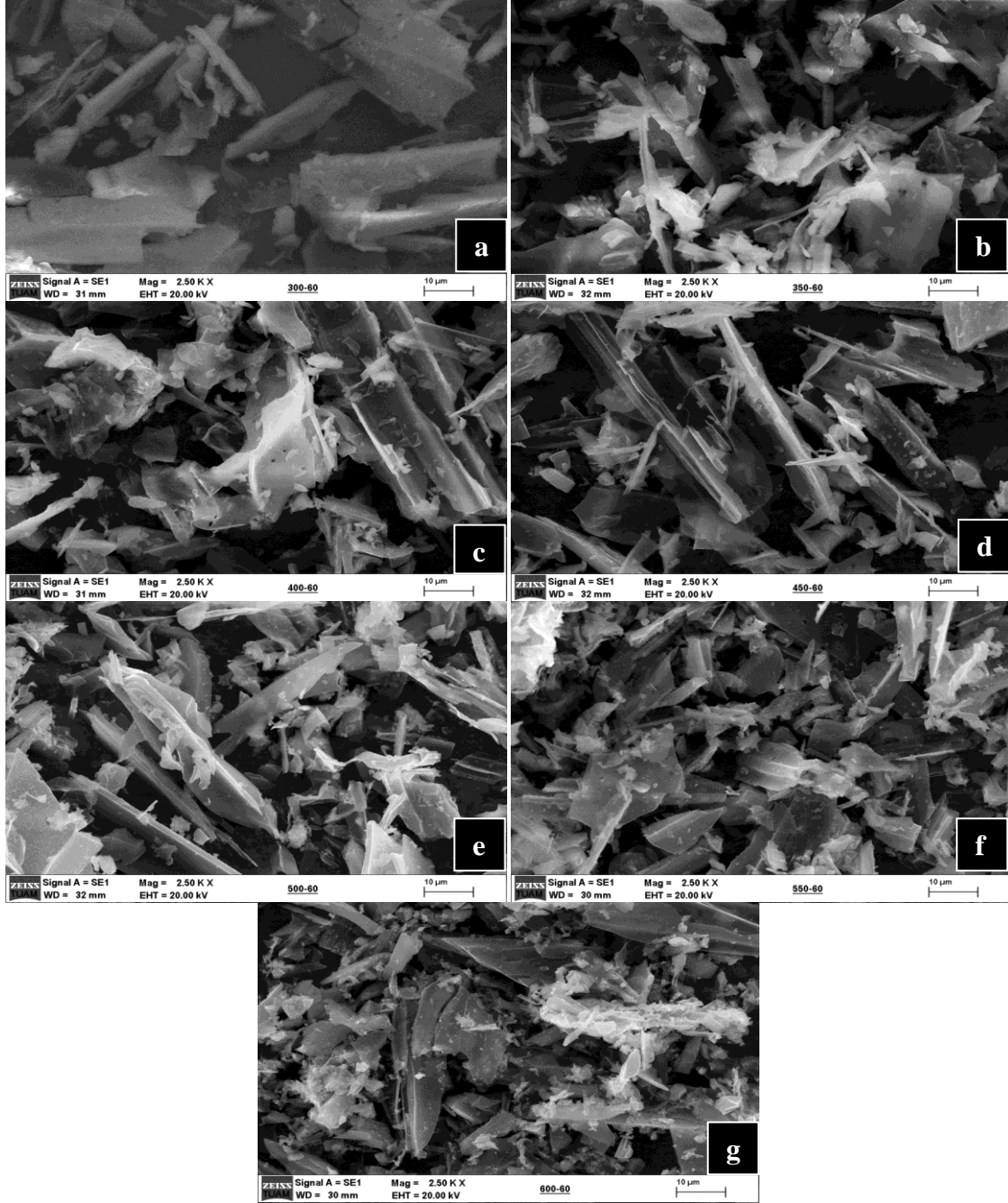
Piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerinin (karbon siyahlarının) ve karşılaştırmak için Özer Konveyör Band Tesislerinden alınan referans karbon siyahı numunelerinin SEM görüntüleri 1000 ve 2500 kat büyütme oranlarında alınmıştır. Numunelerin tane morfolojileri ve gözenek yapıları incelenmiştir.

İşlem için yeterli görülen 60 dakika piroliz süresi için 300, 350, 400, 450, 500, 550 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.21’de 1000 kat ve Şekil 4.22’de 2500 kat büyütmede görülmektedir. Karşılaştırmak için piyasada kullanılan ve Özer Konveyör Band Tesislerinden alınan referans karbon siyahı numunelerinin (İRAN N330, İRAN N375 ve RUS N330) 1000 kat ve 2500 kat büyütmedeki SEM görüntüleri de sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir. Görseller incelendiğinde ise piroliz sonucunda elde edilen karbon siyahlarının referans karbon siyahlarından daha az gözenekli olduğu anlaşılmaktadır. Yani referans numunelerin daha yüksek gözenek oranlarında oldukları olduğu görülmektedir. Aynı zamanda tane morfolojisi bakımından bizim numunelerimizin daha çubuğumsu yapıda

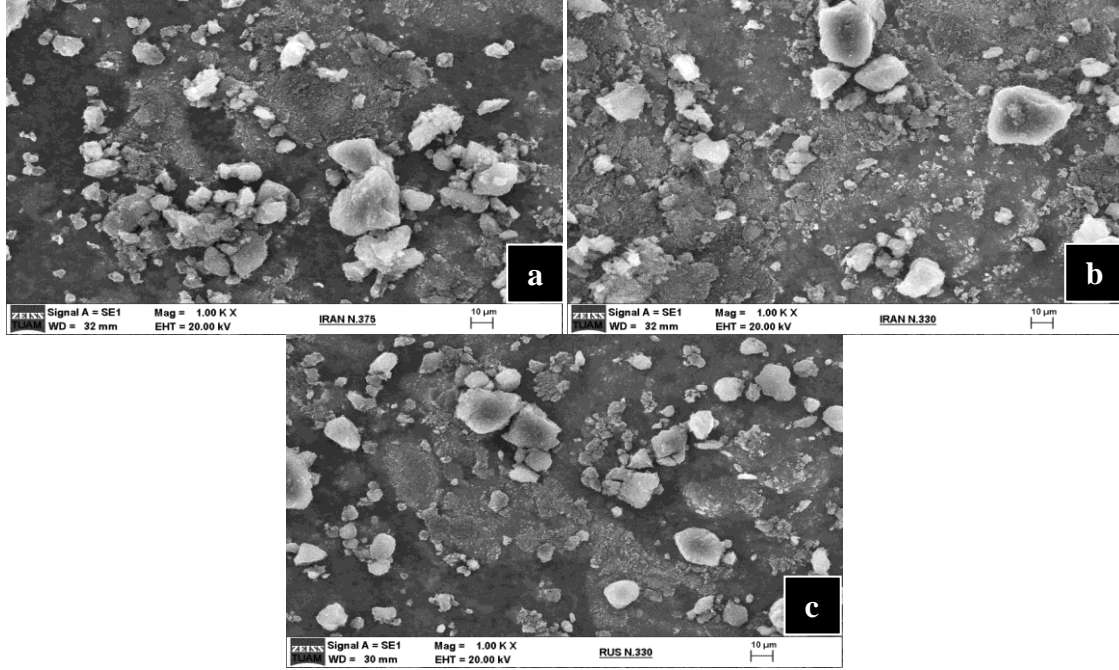
olduğu ve referans numunelerin ise daha küresel yapıda oldukları söylenebilir.



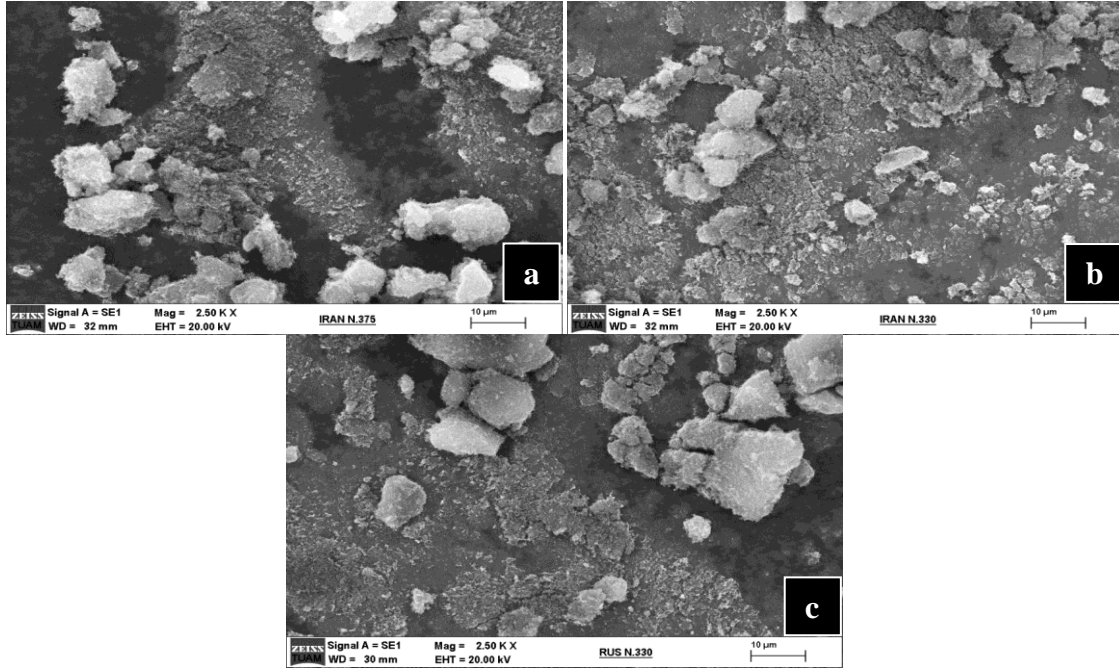
Şekil 4.21 60 dk Piroliz Süresi İçin a) 300-60, b) 350-60, c) 400-60, d) 450-60, e) 500-60, f) 550-60 ve g) 600-60 Örneklerinin 1000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.



Şekil 4.22 60 dk Piroliz Süresi İçin a) 300-60, b) 350-60, c) 400-60, d) 450-60, e) 500-60, f) 550-60 ve g) 600-60 Örneklerinin 2500 Kat Büyütmadaki SEM Görüntüsü.



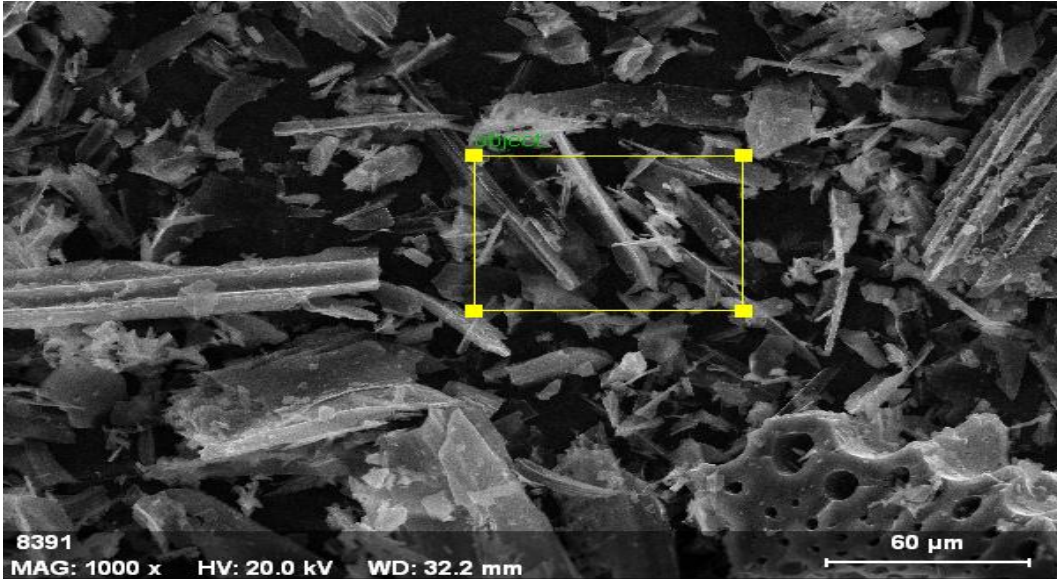
Şekil 4.23 a) İRAN N375, b) İRAN N330, c) RUS N330 Örneklerinin 1000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.



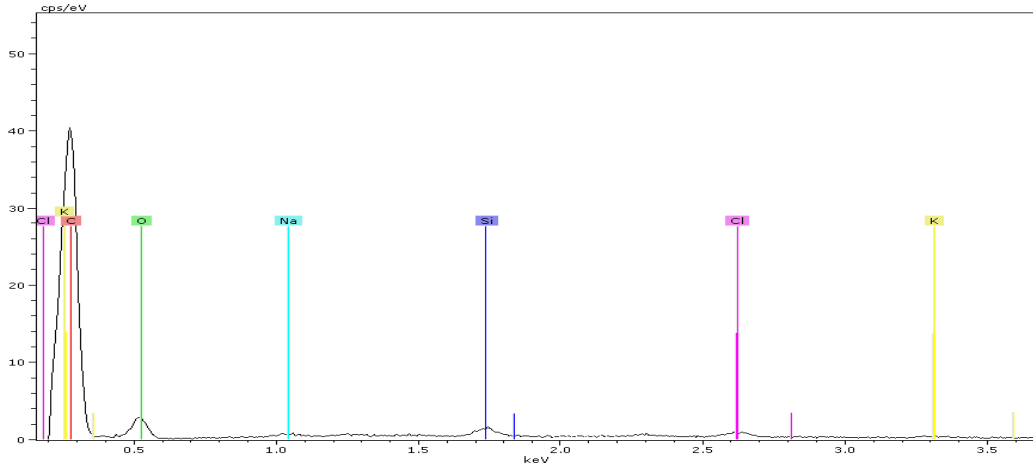
Şekil 4.24 a) İRAN N375, b) İRAN N330, c) RUS N330 Örneklerinin 2500 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.

Aynı zamanda SEM analizlerinden yararlanarak SEM-EDX analizleri de yapılmıştır. 60 dakika piroliz süresi için 450 ve 500°C piroliz sıcaklıklarından elde edilen karbon siyahı numunelerine ve referans karbon siyahlarına EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.25’de

450-60 kodlu numune için EDX işleminin uygulandığı SEM görüntüsü ve Şekil 4.26'de ise EDX grafiği görülmektedir. Çizelge 4.11'de de 450-60 kodlu numune için EDX analizleri sonuçları verilmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.27'de 500-60 kodlu numune için EDX işleminin uygulandığı SEM görüntüsü ve Şekil 4.28'de ise EDX grafiği görülmektedir. Çizelge 4.12'de de 500-60 kodlu numune için EDX analizleri sonuçları verilmektedir. Aynı şekilde RUS N330, İRAN N330 ve İRAN N375 referans numuneleri için EDX işlemlerinin uygulandığı SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.29, Şekil 4.31 ve Şekil 4.33'de ve EDX grafikleri de Şekil 4.30, Şekil 4.32 ve Şekil 4.34'de görülmektedir. EDX analizleri sonuçları da sırasıyla Çizelge 4.13, Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15'te verilmektedir.



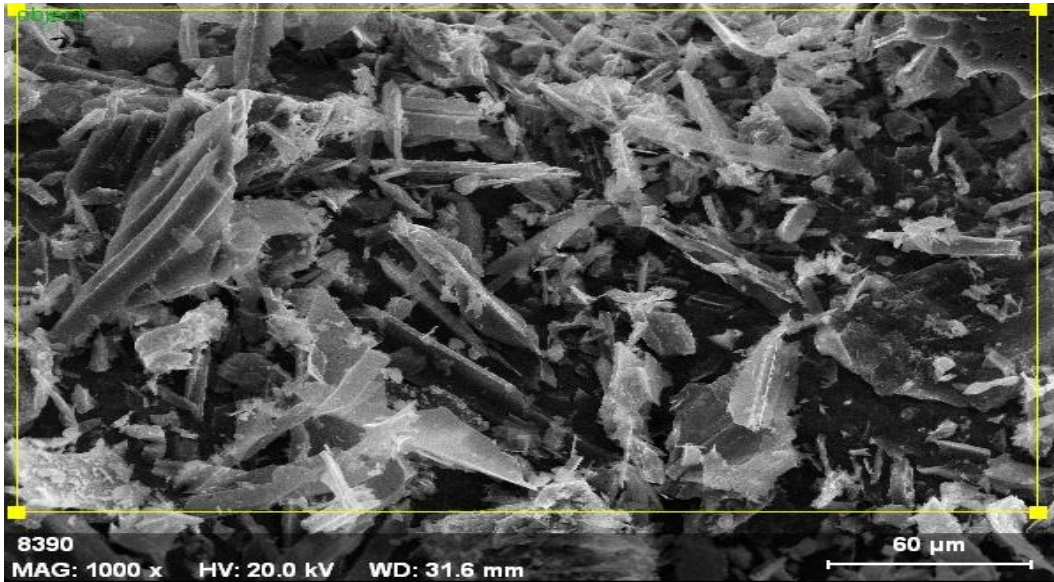
Şekil 4.25 450-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Görüntüsü.



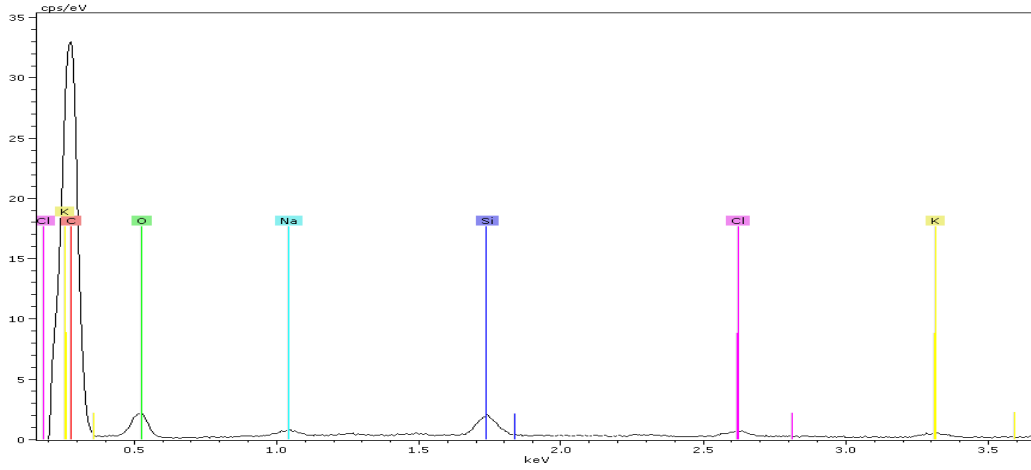
Şekil 4.26 450-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Grafiği.

Çizelge 4.11 450-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Sonuçları.

Element	Seri	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Karbon	K	48951	62,72	62,72	69,47
Oksijen	K	4773	36,10	36,10	30,01
Sodyum	K	678	0,31	0,31	0,18
Silisyum	K	1185	0,27	0,27	0,13
Klor	K	1223	0,32	0,32	0,12
Potasyum	K	824	0,28	0,28	0,09



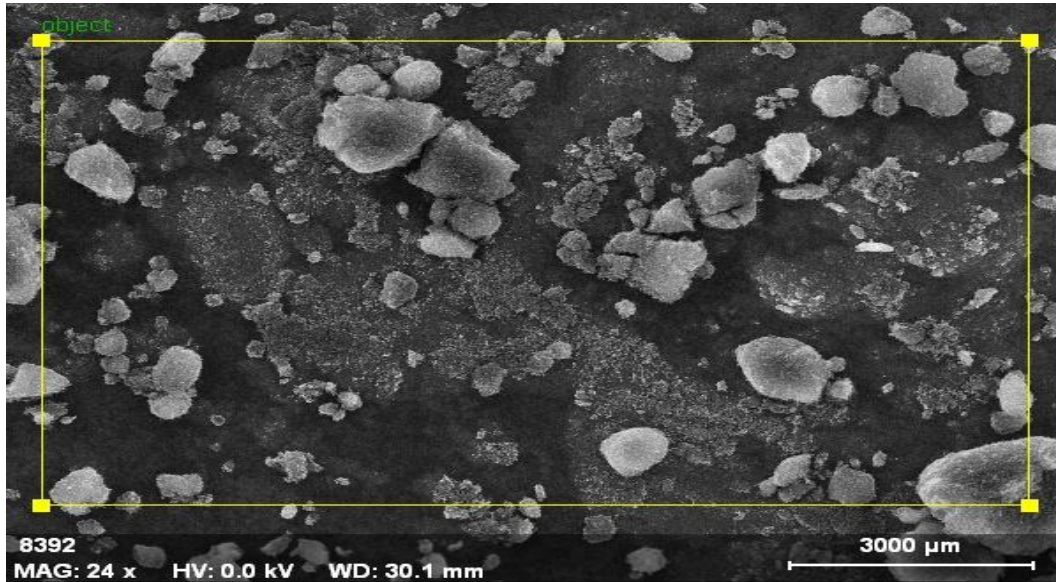
Şekil 4.27 500-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Görüntüsü.



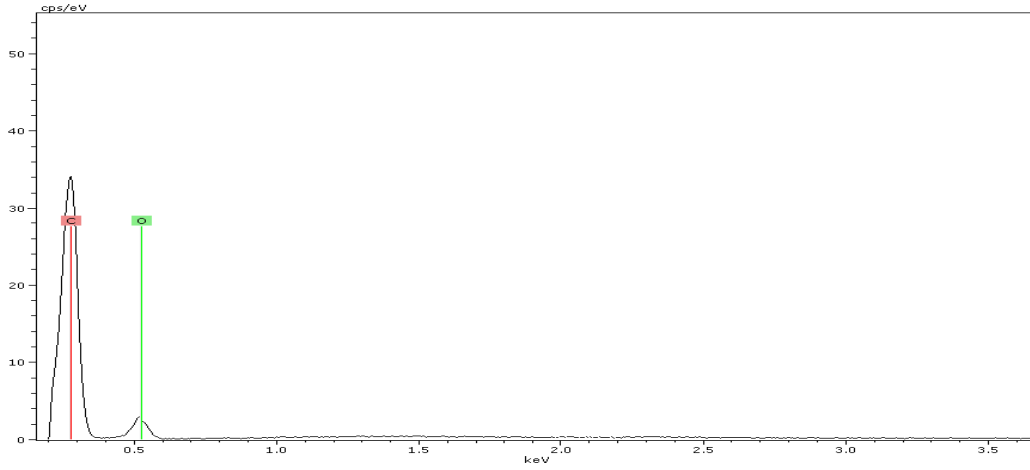
Şekil 4.28 500-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Grafiği.

Çizelge 4.12 500-60 Kodlu Örneğin SEM-EDX Sonuçları.

Element	Seri	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Karbon	K	89408	60,71	60,71	68,77
Oksijen	K	8716	33,33	33,33	28,34
Sodyum	K	3956	1,95	1,95	1,16
Silisyum	K	9544	2,30	2,30	1,11
Klor	K	3683	0,88	0,88	0,34
Potasyum	K	3138	0,83	0,83	0,29



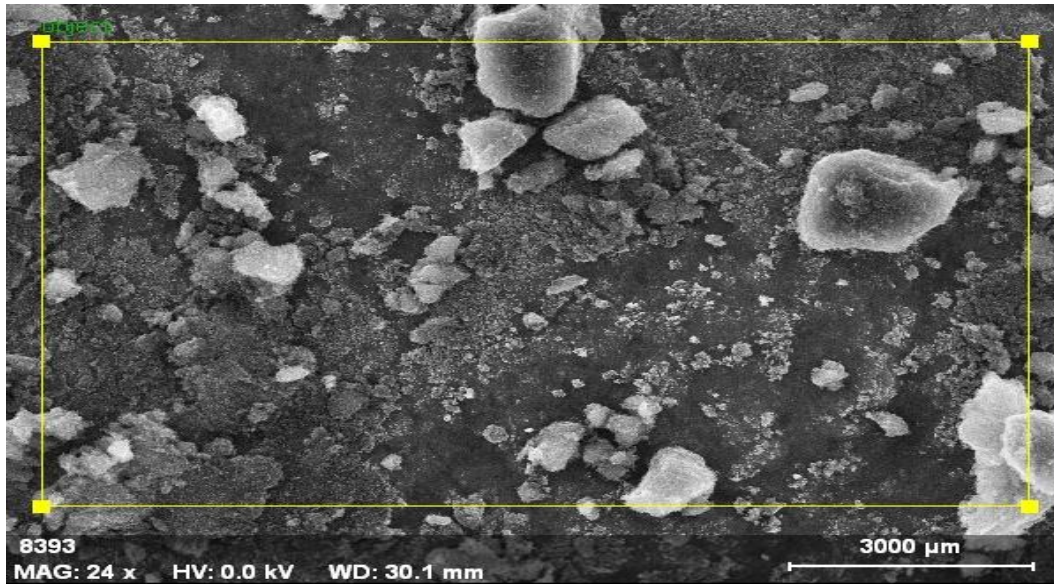
Şekil 4.29 RUS N330 Özerband Karbon Siyahı SEM-EDX Görüntüsü.



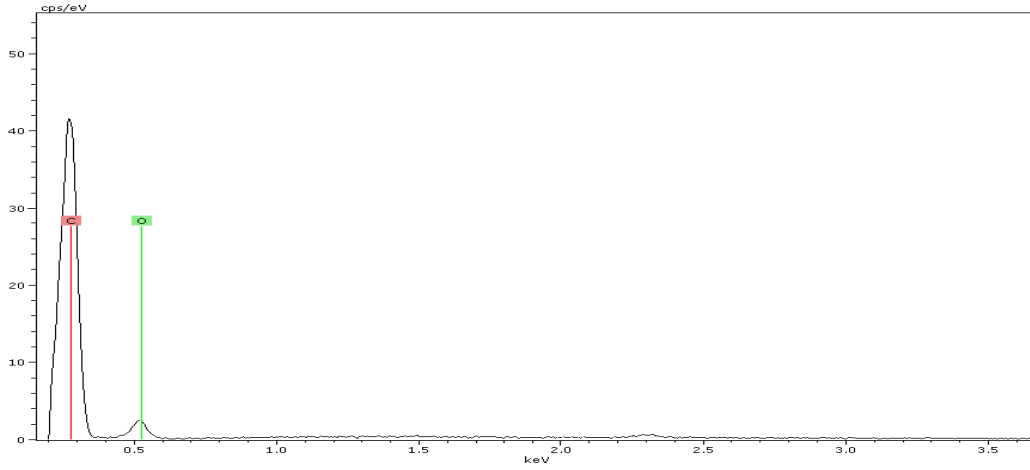
Şekil 4.30 RUS N330 Özerband Karbon Siyahı SEM-EDX Grafiği.

Çizelge 4.13 RUS N330 Özerband Karbon Siyahı SEM-EDX Sonuçları.

Element	Seri	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Karbon	K	85429	64,88	64,88	71,11
Oksijen	K	7390	35,12	35,12	28,89



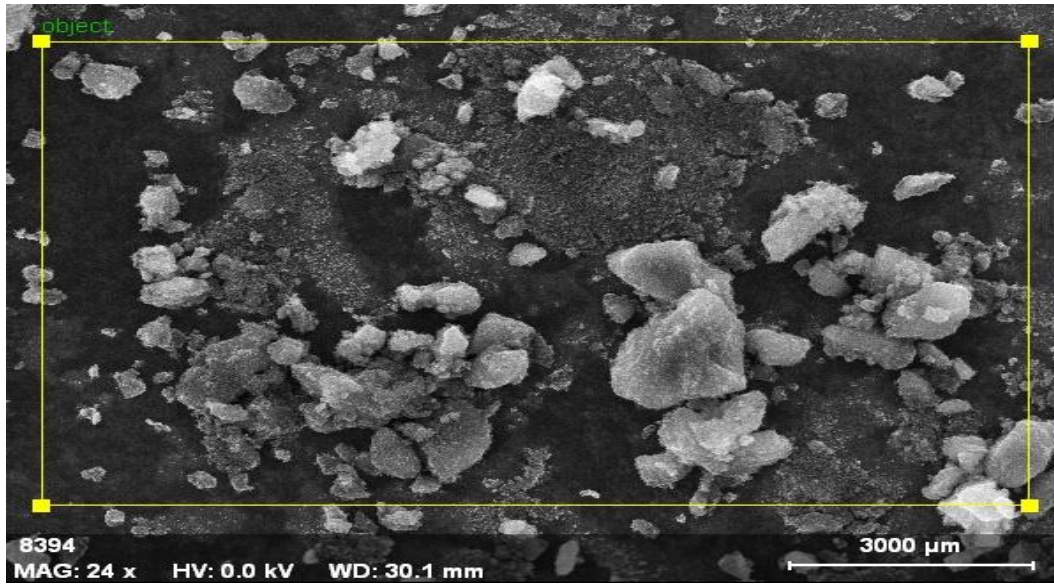
Şekil 4.31 İRAN N330 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Görüntüsü.



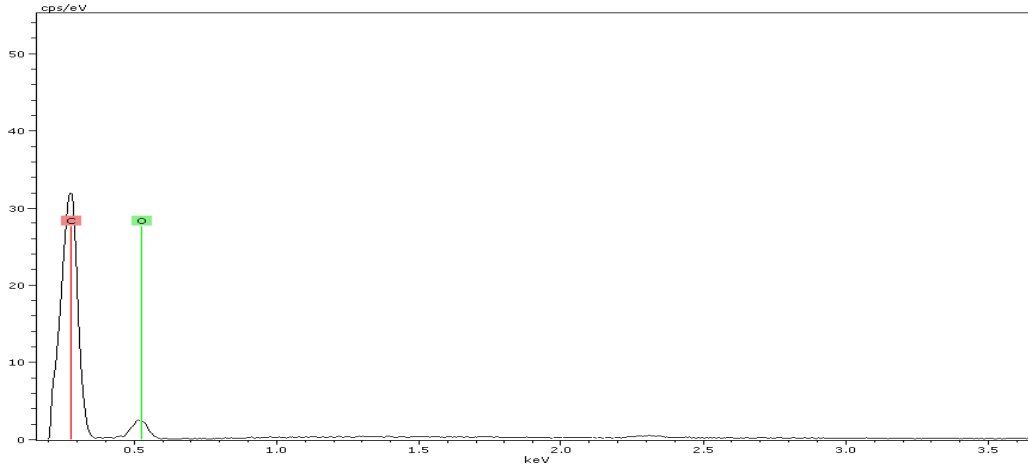
Şekil 4.32 İRAN N330 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Görüntüsü.

Çizelge 4.14 İRAN N330 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Sonuçları.

Element	Seri	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Karbon	K	65957	69,32	69,32	75,06
Oksijen	K	4104	30,68	30,68	24,94



Şekil 4.33 İRAN N375 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Görüntüsü.



Şekil 4.34 İRAN N375 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Grafiği.

Çizelge 4.15 İRAN N375 Özerband Karbon Siyahı EDX SEM Sonuçları.

Element	Seri	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Karbon	K	73158	65,20	65,20	71,39
Oksijen	K	6184	34,80	34,80	28,61

Elde edilen analiz sonuçlarının birleştirilmesiyle elde edilen Çizelge 4.16 incelendiğinde; ürettiğimiz karbon siyahı numunelerinin C içeriği piyasada kullanılan referans karbon siyahlarından biraz düşük değerdedir. Ayrıca oksijen içeriğinin de çok az yüksek değerde olduğu görülmektedir. Piyasada kullanılan referans karbon siyahlarının yapısında C ve O haricinde başka elementler neredeyse hiç yokken deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerimizin yapısında C ve O yanında Na, Si, K ve Cl atomlarının varlığı görülmektedir.

Çizelge 4.16 Kullanılan Karbon Siyahlarının C ve O Yüzdelerine Göre EDX Sonuçları.

Numune Kodu	% C	% O	% Na	% Cl	% K	% Si
450-60	69,47	30,01	0,18	0,12	0,09	0,13
500-60	68,77	28,34	1,16	0,34	0,29	1,11
RUS N330	71,11	28,89	-	-	-	-
İRAN N330	75,06	24,95	-	-	-	-
İRAN N375	71,39	28,61	-	-	-	-

4.4.2 Sıvı Ürünlere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları

Sıvı ürünlere detaylı bir şekilde Bölüm 3.8’de anlatılan kalori testi uygulanmıştır. Kalori testinde kullanılan sıvı ürün numunelerinin kodlamaları, örnek kodlama olarak Çizelge 4.9’da verilmiştir.

4.4.2.1 Kalori Testi Sonuçları

Çizelge 4.17’deki Kalori testi sonuçlarına göre en yüksek yakıt değeri 550 °C de 60 dakikada yapılan piroliz işlemiyle elde edilen 550-60 kodlu numuneden bulunmuştur. Piroliz sonrası sıvı ürünün kalori değeri diğer yakıtlar ile karşılaştırıldığında; odunun yanma ısısından (2500 kcal/kg) ve linyit kömürünün yanma ısısından (3000-3300 kcal/kg) daha yüksek bir değerdedir. Bir taşkömürü olan Soma kömürünün alt ısıl değerine de (5500 kcal/kg) eşdeğerdir. Ayrıca numunelerimizin ısıl değeri; kalorifik değeri 10500 kcal/kg olan benzinden, kalorifik değeri 10100 kcal/kg olan mazottan ve kalorifik değeri 9200 kcal/kg olan fuel-oilden oldukça düşüktür (İnt.Kyn.29).

Çizelge 4.17 Kalori Testi Sonuçları.

Numune Kodu	Isıl Değeri (kcal/kg)
300-60	5103
350-60	5077
400-60	4979
450-60	5601
500-40	4347
500-60	4675
500-80	5325
550-60	5503
600-60	4926

4.5 Katı Ürünlerin Değerlendirilebilirlik Çalışmalarının Sonuçları

Özerband Konveyör Band Tesislerinde piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin lastik üretiminde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Bunun için elde edilen katı ürünler agat havanda 50 mesh (0,18 mm)’lik elek altında kalacak boyutlara öğütülmüştür. Bu karbon siyahı tozları lastik hamuruna katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla 114 g

hamur karışımlarına 57 gram farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen karbon siyahı ilave edilerek karışımlar hazırlanmıştır. Aynı şekilde 500, 550 ve 600 °C piroliz sonrası karbon siyahlarından ise 19'ar gram alınarak karıştırılmış ve toplam 57 gram olarak karışım halinde kullanılmıştır. Sonra analizlerine geçilmiştir. Bu analizler reometre, çekme, sertlik, aşınma, yoğunluk ve kopma-uzama testleridir. Analizlerde kullanılan karbon siyahlarının üretildiği sıcaklıklara göre Çizelge 4.18'de kodlaması yapılmıştır.

Çizelge 4.18 Karbon Siyahı Numune Kodlaması.

Üretildiği Sıcaklık	Karbon Siyahı Numunesi Kodu
300 °C	C300
350 °C	C350
400 °C	C400
450 °C	C450
Karışım (500,550,600 °C)	CK

4.5.1 Reometre Testi Sonuçları

Reometre testi sonuçları Ek-13, Ek-14, Ek-15 Ek-16 ve Ek17'de sırası ile verilmiştir. Standartlara göre reometre cihazında 150 °C'de 24 dakika bekletilen D kalite hamur numunesinin % 90 vulkanize olması için geçen süre (yani t_{90} değeri) maksimum 12-14 dakika olmalıdır. Çizelge 4.19'da toplu halde görülen reometre testleri sonuçlarına bakıldığında numunelerimiz için bulunan değerler standarttan daha yüksektir. Sadece 300 °C'de t_{90} değeri 14,25 dakika ile standarda en yakın sonuçtur. Ek-13'de 300°C'de elde edilen karbon siyahı numunelerinin (C300) vulkanizasyon sonucu görülmektedir. Aynı şekilde C350, C400, C450 ve CK numunelerinin vulkanizasyon süreleri test sonuçları da sırasıyla Ek-14, Ek-15, Ek-16 ve Ek-17'de verilmektedir. Bu değerler ortalama pişme süresinden (vulkanizasyon süresi) daha yüksektir. Pişirici miktarları yani kullanılan kükürt miktarları arttırılırsa bu süre de düşürülebilir. Kükürt hem hızlandırıcı özelliği hem de çapraz bağların oluşumunu sağlaması açısından tercih edilmektedir.

Çizelge 4.19 Reometre Testi Sonuçları (t_{90} değerleri) Tablosu.

Numune Kodu	Vulkanizasyon Süresi (dk)
C300	14,25
C350	17,57
C400	17,57
C450	15,57
CK	15,15
Standart (max.)	12-14

4.5.2 Çekme Gerilmesi - Uzama Testi Sonuçları

Çekme gerilmesi - uzama özelliklerinin tayini testi sonuçlarında grafikler incelenmiş ve D kalite hamur standardı ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 4.20'de verilmektedir. D kalite hamur yani aşınmaya dayanıklı hamur sınıfı için çekme gerilmesi standart minimum değeri TS ISO 37 Lastikler ve Termoplastikler - Çekme Gerilmesi-Uzama Özelliklerinin Tayini'ne göre 18 N/mm^2 olmalıdır. Çekme Gerilmesi-Uzama Özelliklerinin Tayini testi sonuçları Ek-18, Ek-19, Ek-20, Ek-21 ve Ek-22'de sırasıyla C300, C350, C400, C450 ve CK kodlu numuneler için verilmiştir. Sonuçlarda b lastik numunesinin genişliğini ve h'de kalınlığını belirtmektedir. b değeri sabit iken h değeri malzemedan malzemeye değişkendir. Cihaz bu iki değeri çarparak otomatik olarak kopma-uzama hesaplamalarını vermiştir. Grafikler kopmaya karşılık yüzde uzamayı ifade etmektedir.

Numunelerimiz için bulunan Çekme gerilmesi-Uzama test sonuçlarının standart değerlerden oldukça düşük ve genel olarak $3-6 \text{ N/mm}^2$ arasında olduğu bulunmuştur. Yalnızca $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de çekme gerilmesinin $12,8 \text{ N/mm}^2$ değerini bulmaktadır. Bu sonuç standart değere yaklaşmakta ancak standart kopma değerinin % 71'ini sağlamaktadır.

Uzama değerleri TS ISO 37'ye göre incelendiğinde; prolitik karbon siyahı ile hazırlanan tüm hamur numunelerinin standartta belirtilen H, D ve L kalite hamur için standartları sağladığı görülmektedir. Yalnızca C400 numunesinin sonucu tüm kaliteler için standart değerlerin altında kalmaktadır.

Çizelge 4.20 Çekme Gerilmesi – Uzama Testi Sonuçları ve TS ISO 37’ye Göre Hamur Sınıfları Standartları.

Numune Kodu	Kopma Mukavemeti (N/mm²)	Kopma Uzaması (%)
C300	4,84	602,2
C350	4,11	635,8
C400	3,00	294,5
C450	12,8	711,1
H Kalite Standart (min.)	24	450
D Kalite Standart (min.)	18	400
L Kalite Standart (min.)	15	350

4.5.3 Sertlik Testi Sonuçları

Kaplama kauçuk sınıflarında sertlik müşteri isteklerine göre değişmekle birlikte genelde 63±5 Shore A olarak istenmektedir. TS EN ISO 868 Batma Sertliğinin Durometre İle Tayini Standardına göre yapılan Shore A sertlik testi değerleri 47-53 shore A arasında değişmekte olup 63 ± 5 Shore A değerini karşılamamaktadır. Sertlik değerleri incelendiğinde piroliz ürünleri sertlik değerleri için de referans değerlerine yakın olduğu söylenebilir; fakat yine de standart değerlerin altındadır. Bu sonuçlar Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Sertlik Testi Sonuçları (Shore A).

Numune Kodu	Sertlik (Shore A)
C300	47,8
C350	50,1
C400	51,1
C450	52,2
CK	53,1
Standart	63 ± 5

4.5.4 Yoğunluk Ölçümü Testi Sonuçları

Müşteri isteklerine göre vulkanize hamur numunesi için yoğunluk değeri genel olarak 1,11-1,13 g/cm³ arasında değişmektedir. Pirolitik karbon siyahı ile hazırlanan hamur numunelerinin hepsinde bulunan yoğunluk değerleri Çizelge 4.22’de görüldüğü gibi D kalite hamur değerinin altında fakat oldukça yakındır. Tablodan piroliz sıcaklığının artmasıyla yoğunluk değerinin arttığı da görülmektedir.

Çizelge 4.22 Yoğunluk Testi Sonuçları (g/cm³).

Numune Kodu	Yoğunluk (g/cm³)
C300	1
C350	1,03
C400	1,03
C450	1,08
CK	1,06
Standart	1,11-1,13

4.5.5 Aşınma Direnci Testi Sonuçları

TS ISO 4649 standardına göre aşınma sonucu mm³ olarak verilmektedir. Pirolitik karbon siyahında vulkanize olmuş silindirik aşınma numunesindeki aşınma değerleri Çizelge 4.23'de gösterilmiştir.

Maksimum aşınma direnci TS ISO 4649 Aşınma Direncinin Döner Bir Silindirik Tambur Yardımıyla Tayini Standardına göre, aşınmaya dayanıklı sınıf olan D sınıfı hamur, 100 mm³ aşınma değerine sahip olmalıdır. Sonuçlara göre numunelerimiz bu standartları sağlamamaktadır. Aynı yorum H ve L sınıfı hamurlar için de geçerlidir. Yalnız C450 numunelerinin aşınma değeri 213 mm³ değeri L sınıfı hamur standardına oldukça yakındır.

Çizelge 4.23 Aşınma Direnci Testi Sonuçları (mm³).

Numune Kodu	Aşınma Direnci (mm³)
C300	360
C350	427
C400	490
C450	213
CK	462
Standart (max.) H Kalite	120
Standart (max.) D Kalite	100
Standart (max.) L Kalite	200

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

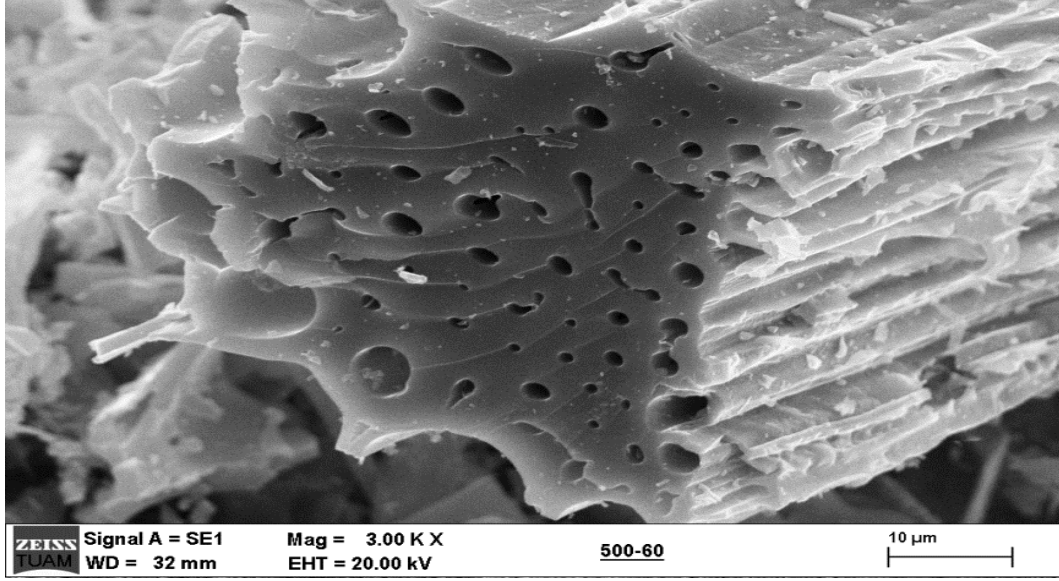
- Kamış ham maddesine uygulanan karakterizasyon testlerinde kül tayini, nem, yağ, ekstraktif madde, uçucu madde, sabit karbon ve hemiselüloz tayinleri testleri yapılmıştır.
- Kamış ham maddesine termal analizler uygulanmış olup, ham maddemizin sıcaklık altında davranışı belirlenmiştir ve piroliz işlemleri sıcaklıkları için fikir edinilmiştir.
- Kamış ham maddesine piroliz deneyleri uygulanmıştır. Bu deneyler 40, 60 ve 80 dakika piroliz süreleri ve 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C piroliz sıcaklıkları için yapılmıştır. Yapılan deneylerin sonuçlarından genel olarak piroliz sıcaklığının ve piroliz süresinin artması ile katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin arttığı söylenebilir.
- Çalışmalarda piroliz işlemleri farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yapılmış ve bu değişimlerin katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimlerine olan etkileri incelenmiştir.
- Yapılan piroliz denemeleri sonucunda sıvı ürün miktarının en yüksek olduğu piroliz sıcaklığı 500 °C ve süresi 60 dakika optimum olarak belirlenmiştir.
- Piroliz sonrası katı ürünlere (karbon siyahı numuneleri) uygulanan BET yüzey alanı analizleri sonuçlarının referans karbon siyahları ile tam uyumlu olmadığı görülmüştür. Sadece 550-60 kodlu karbon siyahı numunemiz standartlar dahilindedir.
- Karbon siyahları numunelerine uygulanan SEM analizleri sonuçları numunelerimizin referans karbon siyahı numunelerine göre daha az gözenekli olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda numunelerimizin tane yapısının çubuğumsu olduğu referans karbon siyahı numunelerinin ise daha küresel yapıda olduğu söylenebilir.
- EDX analizleri sonuçlarında referans numunelerin sadece C ve O içerdiği, bizim numunelerimizin ise C ve O'nin yanı sıra Na, Si, Cl ve K safsızlıklarını barındırdığı görülmüştür.
- Sıvı numunelerine uygulanan kalori testi sonuçları da sıvı ürünün kalori değerinin odunun ve linyit kömürünün yanma ısısından daha yüksek değerde olduğunu, hatta taş kömürü yanma ısısı değerine eş değerde olduğunu

göstermiştir. Ayrıca sıvı numunelerimizin ısı değeri mazot, fuel-oil ve benzinin ısı değeriyle düşük olduğu görülmüştür.

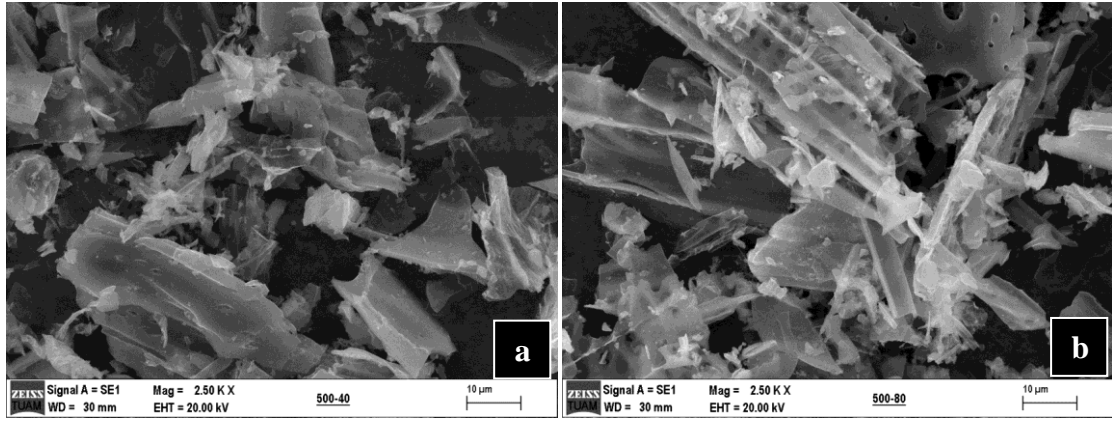
- Piroliz sonrası katı ürünlerinin lastik endüstrisinde karbon siyahı olarak değerlendirilebilme çalışmaları için Özer Konveyör Band Tesisleri ile ortak bir çalışma yapılmıştır. Bu amaçla; elde edilen karbon siyahları ile çeşitli lastik hamurları hazırlanmış ve referans karbon siyahı numuneleriyle hazırlanmış olan hamurlar ile mukayese edilmiştir.
- Karbon siyahının lastik endüstrisinde değerlendirilebilmesi ile ilgili test sonuçlarına bakıldığında; Vulkanizasyon testlerinde numunelerimiz için bulunan değerlerin standartlardan daha uzun süreli olduğu görülmüştür. Sadece C300 kodlu karbon siyahı standartlara en yakın sonucu vermiştir.
- Numunelerimize Çekme Gerilmesi-Uzama Testleri uygulanmıştır. Çekme gerilmesi sonuçları yine standartların gerisinde kalmıştır. Ancak standartlara %71 oranında ulaşıldığı görülmüştür. Buna karşılık Uzama Testi sonuçları için numunelerimizin standartları sağladığı görülmüştür.
- Numunelerimize uygulanan Sertlik Testi sonuçlarının ve Yoğunluk Ölçümü Testi sonuçları numunelerimizin standartların altında kaldığını göstermiştir.
- Yine numunelerimize uygulanan Aşınma Testi sonuçlarının standartların altında kaldığı, ancak C450 kodlu numunemizin sonuçlarının standartlara çok yakın olduğu belirlenmiştir.

ÖNERİLER;

- 500 °C'de 40, 60 ve 80 dk piroliz süreleri için elde edilen karbon siyahı numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde yapının çubuğumsu olduğu fakat yatay olarak oldukça çok gözenek içerdiği belirlenmiştir. Bu yapılar Şekil 5.1 ve 5.2'de görülmektedir. Bu nedenle hazırlanan karbon siyahı numunelerinin absorban madde olarak yani aktif karbon olarak kullanılabilceği düşünülmektedir. Bu amaçla absorpsiyon testlerinin yapılması gerekli görülmektedir.



Şekil 5.1 500-60 Kodlu Örneğin SEM Görüntüsü.



Şekil 5.2 500 °C Piroлиз Sıcaklığı İçin a) 500-40, b) 500-80 2500 Kat Büyütmedeki Örneklerin SEM Görüntüsü

- Çalışmaların devamında kamış ham maddesinin farklı kimyasallar ile muamele edildikten sonra piroliz işlemine tabi tutulabileceği ve böylece lastik üretimi için daha uygun bir hale getirilebileceği düşünülmektedir. Yani piroliz öncesi kamış ham maddesi çeşitli asit ve bazlar ile muamele edilerek yapılan çalışmalar tekrarlanabilir.
- Piroliz işlemi sırasında kullanılan inert gaz akış hızının ve piroliz sıcaklığı artışının etkileri de incelenebilir.
- Piroliz sonrası elde edilen karbon siyahları ile oluşturulan hamur numunelerinin pişme süresi (vulkanizasyon süresi) değerleri ortalama pişme süresinden daha yüksektir. Pişirici miktarları yani kullanılan kükürt miktarları arttırılırsa bu süre

de dűűűrűlebilir. Organik kűkűrtlű bileűikler piűirici olarak kullanılan katalizűrlerdir. Kűkűrt hem hızlandırıcı űzellięi hem de çapraz baęların oluűumunu saęlaması açısından tercih edilmektedir.

- MgO, ZnO gibi vulkanizasyon iűleminin gerekleűmesini saęlayan dolgu maddeleri ile sertlik arttırılabilir. Baęlayıcı olan reçinenin arttırılması ile lastięin genel űzellikleri iyileűtirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Akkuş, H.B., (2009). Bazı Katıların Pirolizi ve Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ü. Eskişehir.
- Atasağun, N., (2009). Piroliz Yöntemi Kullanılarak Sıvılaştırılmış Çörekotu Küspesi ile Modifiye Edilen Bitümlü Bağlayıcıların Reolojik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bay, B., (2006). Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Davranımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bozkurt, P.A., (2011). Atık Lastik-Kömür Karışımlarının Piroliz ve Kritik Üstü Ekstraksiyonla Değerli Ürünlere Dönüştürülmesi, Doktora Tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Demirbaş, A., (2001). Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel*, **80(13)**; 1885-1891.
- Demirbaş, A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of a Analytical and applied Pyrolysis*, **72**, 243-248.
- Devlet Planlama Teşkilatı, (2001). Kauçuk Ürünleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu Karbon Siyahı ve Sentetik Kauçuk Alt Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu (ÖİK), 8209/612, Ankara.
- Erşahan, H., (1988). Beypazarı Linyitlerinin Çabuk (Flash) Pirolizi, Doktora Tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gündoğdu, A., (2010). Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Karaduman, A., (1998). Plastik Atıkların Geri Kazanımının Araştırılması, Doktora Tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kutlu, N.M., (2010) Göynük Bitümlü Şistin Polipropilen ve Katalizör Varlığında Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Milli Eğitim Bakanlığı (2012). Tarım Teknolojileri Su Kenarı ve Su İçi Süs Bitkileri Yetiştiriciliği, **622B00182**, Ankara.
- Milli Eğitim Bakanlığı (2011). Kimya Teknolojisi, Karbon Karaları ve Testleri, **524KI0246**, Ankara.
- Olgun, A., (2005). Bazı Biyokütlelerin Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şamdan, C.A., (2013). Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi, Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tiftik, B.E., (2006). Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tosun, O., (2010) Kütahya-Seyitömer Bitümlü Şistin Düşük Yoğunluklu Polietilenle (DYPE) Karşımının, Farklı Sıcaklıklarda Pirolizinden Elde Edilen Sıvı Fazların Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü. Ankara.
- TS ISO 4649 (2015) Lastikler - Vulkanize veya Termoplastik - Aşınma Direncinin Döner Bir Silindirik Tambur Yardımıyla Tayini.
- TS ISO 37 – (2015) Lastikler ve Termoplastikler - Çekme Gerilmesi – Uzama Özelliklerinin Tayini.
- TS 2827 ISO 2781 (2005) Vulkanize Kauçuk – Yoğunluk Tayini.
- Iwasaki, W., (2002). A Consideration of The Economic Efficiency of Hydrogen Production From Biomass. *Int. J. Hydrogen Energy*, **28 (9)**; 939-944.
- Yaman, S., (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*, **45**, 651–671.

İNTERNET KAYNAKLARI

- 1) <http://www.soleaenerji.com/proliz-sistem/piril-proliz-nedir>, 17.03.2017
- 2) <http://www.yesilaski.com/piroliz-isisitarak-parcalama.html>, 17.03.2017
- 3) <http://www.dubit.duzce.edu.tr/2932-sayfa-gaz-kromatografisi-gcms-ve-gc>, 01.04.2017
- 4) <http://www.rotalab.com/tr/urunler/spektrometreler/kutle-spektrometresi.html>, 01.04.20
- 5) <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html>, 01.04.2017
- 6) <http://tuam.aku.edu.tr/2016/02/19/dscdta-tg/>, 01.04.2017
- 7) <http://tuam.aku.edu.tr/yuzey-alani-olcumu-analizi/>, 01.04.2017
- 8) <http://tuam.aku.edu.tr/2016/02/19/sem/>, 01.04.2017
- 9) <https://devotrans.com/cekme-test-cihazlari-ve-cekme-deneyi.html>, 12.05.2017
- 10) <https://devotrans.com/reometre.html>, 12.05.2017
- 11) http://www.narchemical.com/index.php?option=com_content&view=article&id=54&Itemid=237&lang=tr, 13.05.2017
- 12) <http://www.neysitesi.com/kamis.html>, 14.05.2017
- 13) http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax_id=10402, 14.05.2017
- 14) http://www.narchemical.com/index.php?option=com_content&view=article&id=54:karbon-siyah-n772-n550-n330&catid=12&Itemid=202&lang=tr, 20.05.2017
- 15) http://arge.erdogan.edu.tr/merlab/?page_id=252, 06.06.2017
- 16) <https://www.tech-worm.com/taramali-elektron-mikroskobu-sem-nedir-ne-ise-yarar-nasil-calisir/>, 07.06.2017
- 17) <http://www.pce-cihazlari.com.tr/oelcuem-teknolojisi/oelcuem-cihazlari/yogunluk-oelcuem-cihazlari.htm>, 22.07.2017
- 18) <http://www.zwick.com.tr/tr/uygulamalar/plastikler/termoplastik-termoset-malzemeler/sertlik-testi.html>, 09.08.2017
- 19) <https://endustrimuhendisiadaylari.wordpress.com/2014/05/23/lastik-uretimi>, 09.08.2017
- 20) <http://merlab.metu.edu.tr/reometre>, 09.08.2017
- 21) <https://vatanlar.wordpress.com/2011/12/29/reometre-rheometer-nedir/>, 09.08.2017

22) <http://www.karel.com.tr/tbgoster.aspx?id=YAKITLARIN%20ISIL%20DEĞERLERİ>, 15.08.2017

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selçuk DOĞAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Eminönü – 26.07.1990
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 05399801912
selcuk_dogan@windowlive.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Devrek Anadolu Lisesi (2005-2009)
Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (2010-2014)
Yüksek Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2015-2017)

EKLER

EK - 1 300-60 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-483-300/60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-483.SMP

Started: 10.04.2017 13:49:29	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 10.04.2017 15:40:11	Equilibration Time: 15 s
Report Time: 17.04.2017 11:16:11	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.2729 cm ³	Sample Mass: 0.0437 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.172135685$: 3.4059 m²/g

BET Surface Area: 3.4907 m²/g

EK - 2 350-60 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-481-350/60
Operator: H.S
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-481.SMP

Started: 07.04.2017 10:27:17
Completed: 07.04.2017 12:07:05
Report Time: 17.04.2017 11:13:43
Free Space Diff.: -0.2524 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0491 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.171957686$: 2.6988 m²/g

BET Surface Area: 2.8273 m²/g

EK - 3 400-60 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-478- 400/60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-478.SMP

Started: 05.04.2017 13:25:33
Completed: 05.04.2017 15:10:47
Report Time: 05.04.2017 15:37:46
Free Space Diff.: -0.2841 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0783 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.268921358$: 3.4088 m²/g

BET Surface Area: 3.4835 m²/g

EK- 4 450-60 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-491-450/60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-491.SMP

Started: 18.04.2017 9:26:19
Completed: 18.04.2017 10:44:04
Report Time: 20.04.2017 10:08:23
Free Space Diff.: -0.1363 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0197 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.200746241$: 21.4502 m²/g

BET Surface Area: 22.4813 m²/g

EK - 5 500-40 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-485-500/40
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-485.SMP

Started: 12.04.2017 9:16:47	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 12.04.2017 22:04:50	Equilibration Time: 15 s
Report Time: 17.04.2017 11:19:10	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.0870 cm ³	Sample Mass: 0.0397 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.074460001$: 365.7941 m²/g

BET Surface Area: 370.7841 m²/g

EK - 6 500-60 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-482-500/60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-482.SMP

Started: 07.04.2017 13:44:01
Completed: 07.04.2017 23:01:09
Report Time: 17.04.2017 11:15:02
Free Space Diff.: -0.0194 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0297 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.138890214$: 189.8382 m²/g

BET Surface Area: 193.8805 m²/g

EK – 7 500-80 Kodlu Örneğin BET Sonucu

micromeritics®
Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01 Unit 1 Serial #: 3247 Page 1

Sample: 000-490-500/80
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-490.SMP

Started: 17.04.2017 13:54:33 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 17.04.2017 18:54:41 Equilibration Time: 10 s
Report Time: 10.07.2017 15:48:10 Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.2347 cm³ Sample Mass: 0.0181 g
Free Space Type: Measured Sample Density: 1.000 g/cm³
Gemini Model: 2380

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at p/p⁰ = 0.136719949: 339.2787 m²/g
BET Surface Area: 343.8150 m²/g

EK- 8 550-60 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-480-550/60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-480.SMP

Started: 06.04.2017 11:08:33
Completed: 07.04.2017 6:26:14
Report Time: 17.04.2017 11:11:51
Free Space Diff.: -0.2192 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0992 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^0 = 0.077102660$: 137.7811 m²/g

BET Surface Area: 140.7348 m²/g

EK – 9 600/60 Kodlu Örneğin BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-479-600/60
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-479.SMP

Started: 05.04.2017 15:34:11	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 06.04.2017 2:18:41	Equilibration Time: 15 s
Report Time: 06.04.2017 15:13:09	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.0082 cm ³	Sample Mass: 0.0960 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^0 = 0.106883916$: 261.5146 m²/g

BET Surface Area: 266.6131 m²/g

EK -10 İRAN N330 Kodlu BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-493-İRAN N.330
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-493.SMP

Started: 19.04.2017 10:15:25
Completed: 19.04.2017 11:35:50
Report Time: 20.04.2017 10:11:13
Free Space Diff.: -0.3229 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0465 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.200602475$: 88.2962 m²/g

BET Surface Area: 89.5920 m²/g

EK – 11 İRAN N375 Kodlu BET Sonucu



Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-494-RAN N375
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-494.SMP

Started: 19.04.2017 13:23:20
Completed: 19.04.2017 14:48:08
Report Time: 20.04.2017 10:12:31
Free Space Diff.: -0.3092 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 10 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0457 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.200568231$: 102.9626 m²/g

BET Surface Area: 104.5303 m²/g

EK – 12 RUS N330 Kodlu BET Sonucu



Micromeritics Instrument Corp.

Gemini V2.01

Unit 1

Serial #: 3247

Page 1

Sample: 000-495-RUS N330
Operator: H.S.
Submitter: AHMET HELVACI
File: C:\GEMINI\DATA\000-495.SMP

Started: 19.04.2017 15:02:54	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 19.04.2017 16:22:55	Equilibration Time: 10 s
Report Time: 20.04.2017 10:13:24	Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Free Space Diff.: -0.2521 cm ³	Sample Mass: 0.0617 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Gemini Model: 2380	

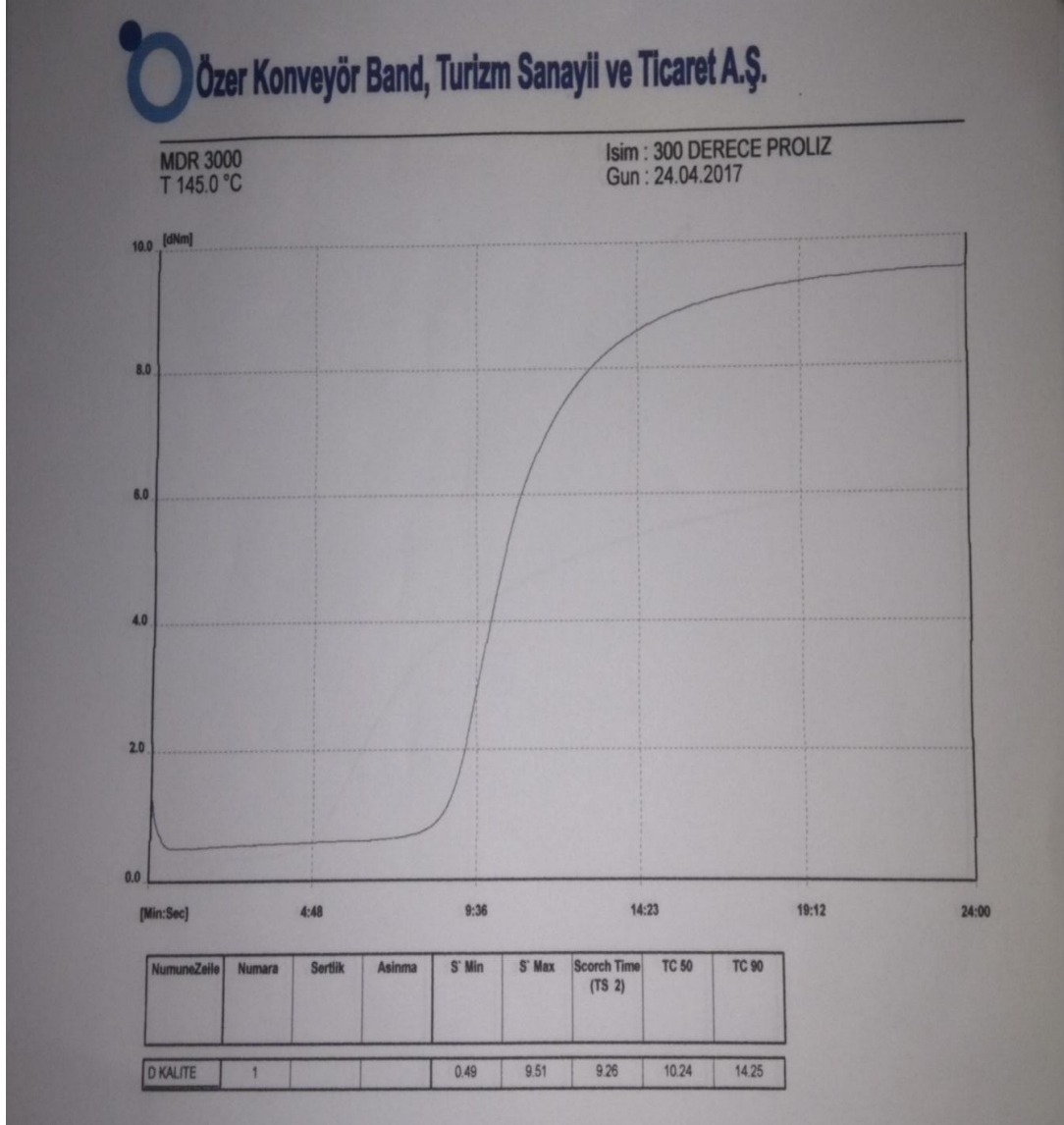
Summary Report

Surface Area

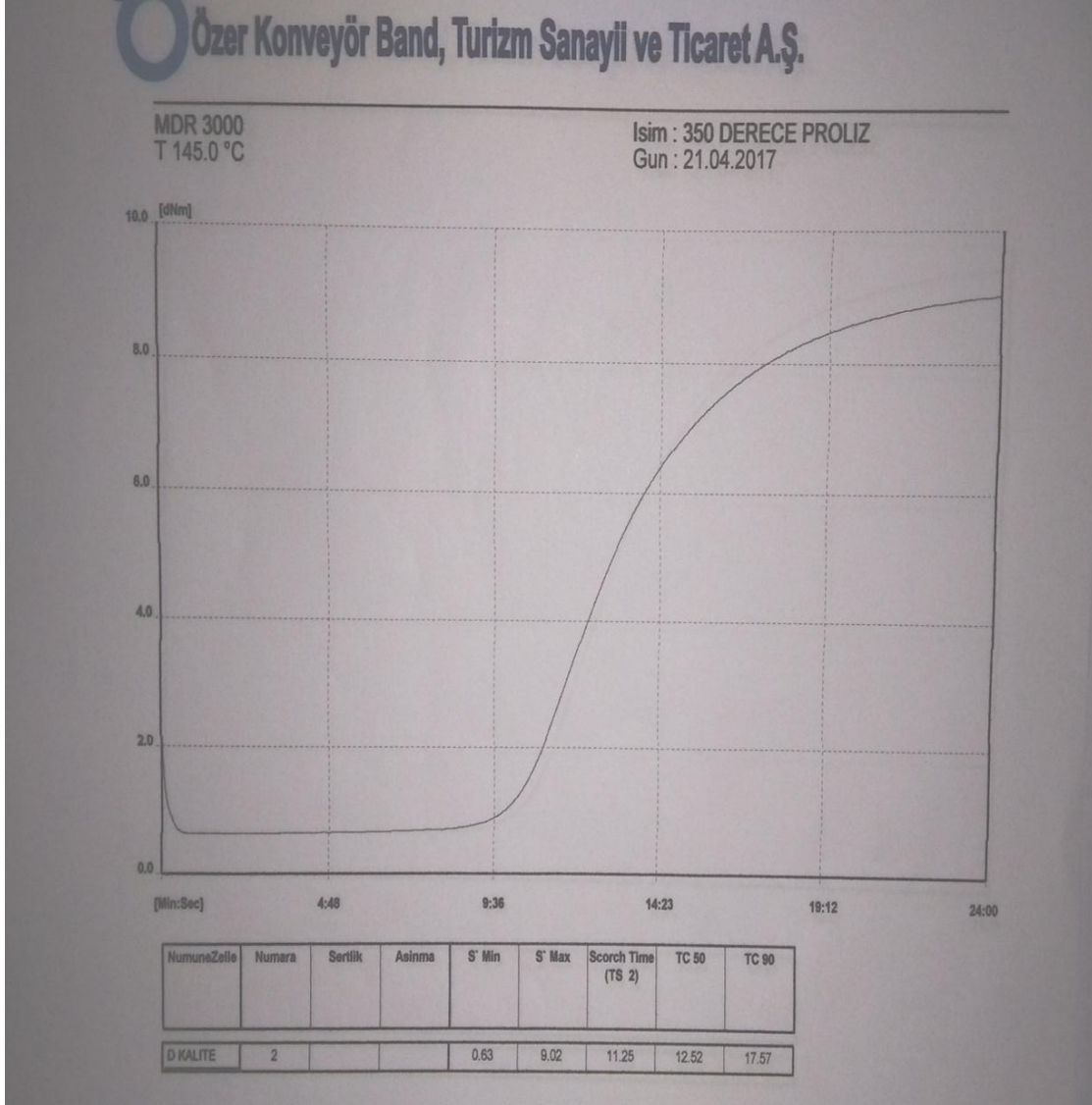
Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.200629845$: 81.5307 m²/g

BET Surface Area: 82.6760 m²/g

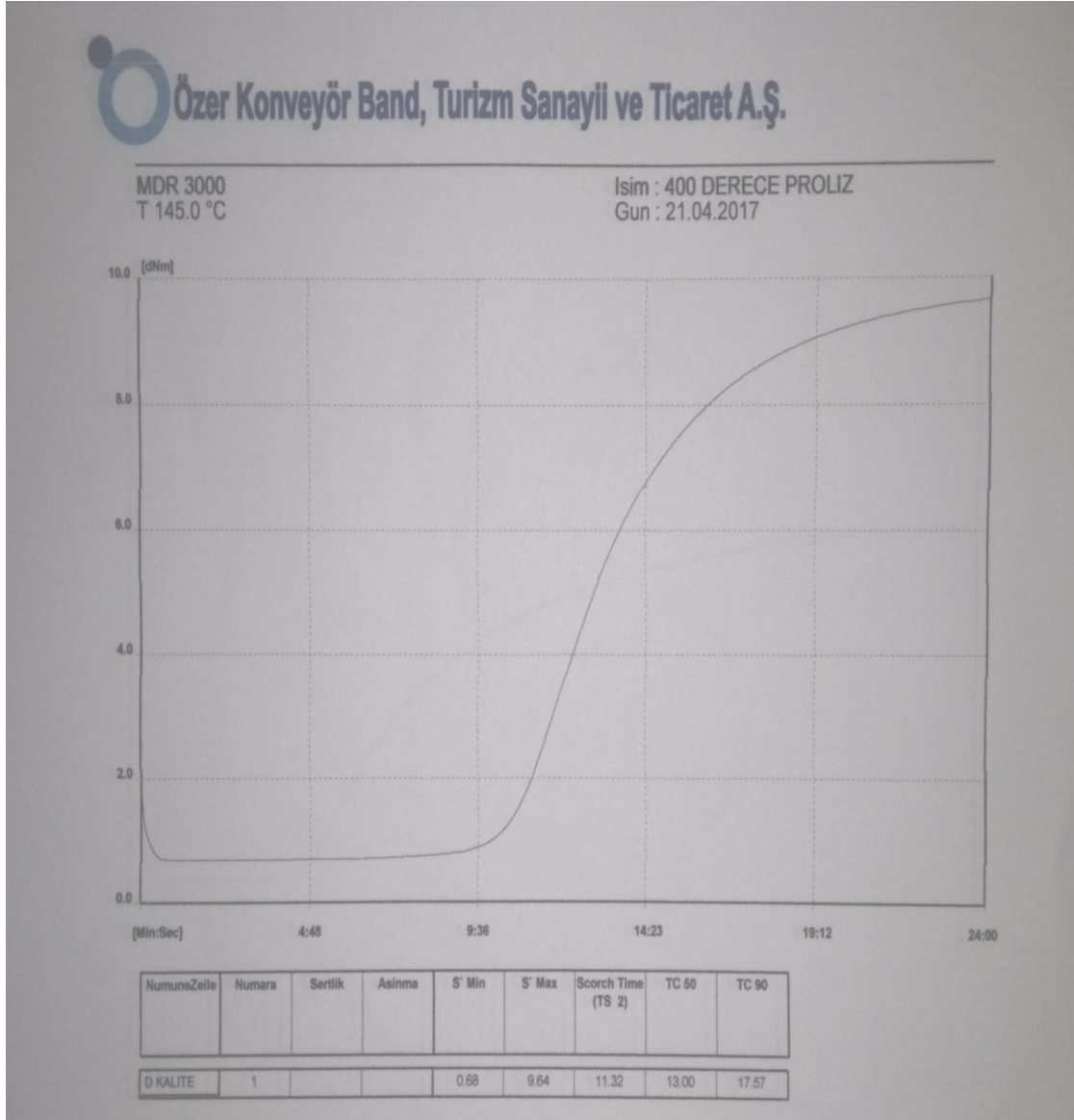
EK – 13 C300 Reometre Sonuç Grafiği



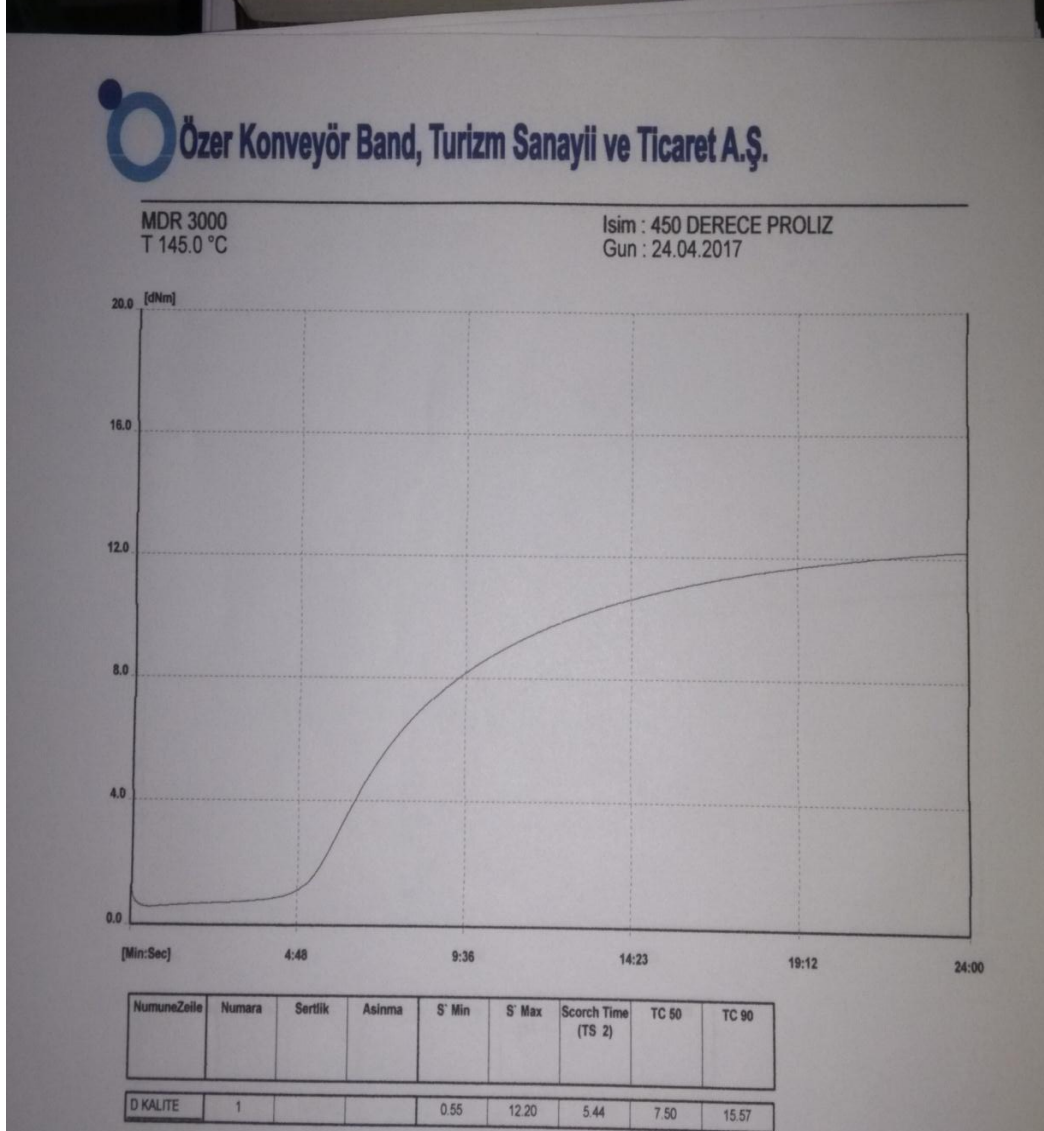
EK – 14 C350 Reometre Sonuç Grafiği



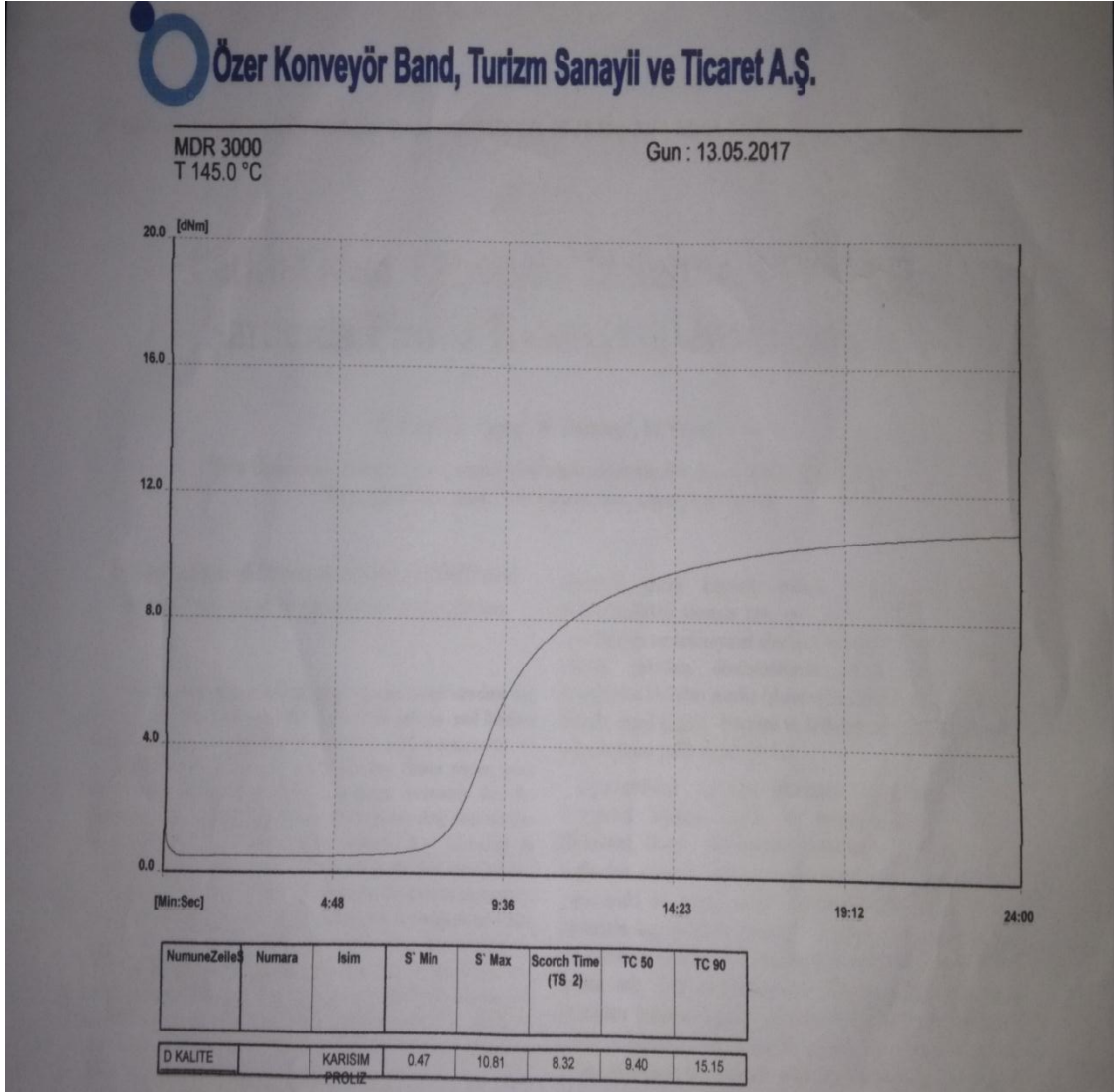
EK – 15 C400 Reometre Sonuç Grafiği



EK – 16 C450 Reometre Sonuç Grafiği



EK – 17 CK Reometre Sonuç Grafiği



EK – 18 C300 Çekme Testi Sonucu



Özer Konveyör Band, Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş.

29.04.17

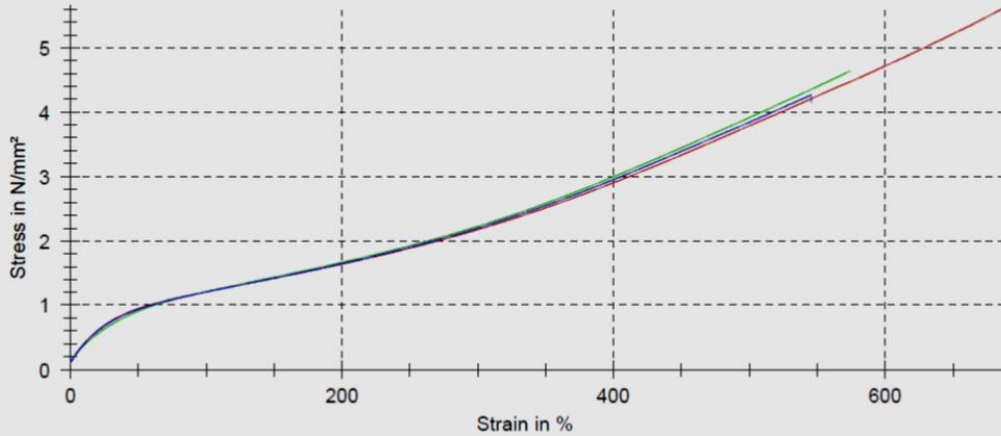
Lastikler ve termoplastikler - Çekme gerilmesi - Uzama özelliklerinin tayini

Musteri Adi :
Siparis Kabul No :
Numune Tanimi :
Test standardi : TS ISO 37
Deney Parçaları : Kasık Tipi, Tip 1
Not : Kaplama Kauçuğu Kopma Mukavemeti ve Uzaması
Pre-load : 0,1 MPa
Speed, tensile modulus : 50 mm/min
Test speed : 500 mm/min
Grip to grip separation at the start position : 70,00 mm

Test results:

No.	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
1	57,2	686,3	5,61	686,3	6,2	1,82
2	47,3	574,7	4,64	574,7	6,2	1,7
3	43,5	545,6	4,27	545,6	6,2	1,66

Series graph:



Statistics:

Series	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
n = 3						
\bar{x}	49,3	602,2	4,84	602,2	6,2	1,727
s	7,04	74,26	0,690	74,26	0,000	0,08327
v} [%]	14,27	12,33	14,27	12,33	0,00	4,82

EK – 19 C350 Çekme Testi Sonucu



Özer Konveyör Band, Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş.

29.04.17

Lastikler ve termoplastikler - Çekme gerilmesi - Uzama özelliklerinin tayini

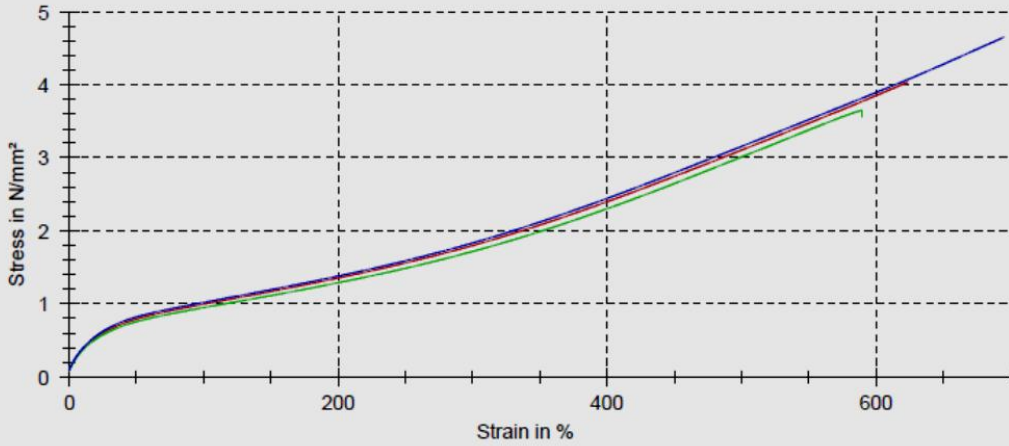
Musteri Adi :
Siparis Kabul No :
Numune Tanimi :
Test standardı : TS ISO 37
Deney Parçaları : Kasık Tipi, Tip 1
Not : Kaplama Kauçugu Kopma Mukavemeti ve Uzaması

Pre-load : 0,1 MPa
Speed, tensile modulus : 50 mm/min
Test speed : 500 mm/min
Grip to grip separation at the start position : 70,00 mm

Test results:

No.	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
1	41,1	623,2	4,03	623,2	6,2	1,7
2	37,2	589,3	3,65	589,3	6,2	1,76
3	47,4	694,9	4,65	694,9	6,2	1,85

Series graph:



Statistics:

Series	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
n = 3						
\bar{x}	41,9	635,8	4,11	635,8	6,2	1,77
s	5,14	53,93	0,504	53,93	0,000	0,0755
v) [%]	12,26	8,48	12,26	8,48	0,00	4,27

EK – 20 C400 Çekme Testi Sonucu



Özer Konveyör Band, Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş.

29.04.17

Lastikler ve termoplastikler - Çekme gerilmesi - Uzama özelliklerinin tayini

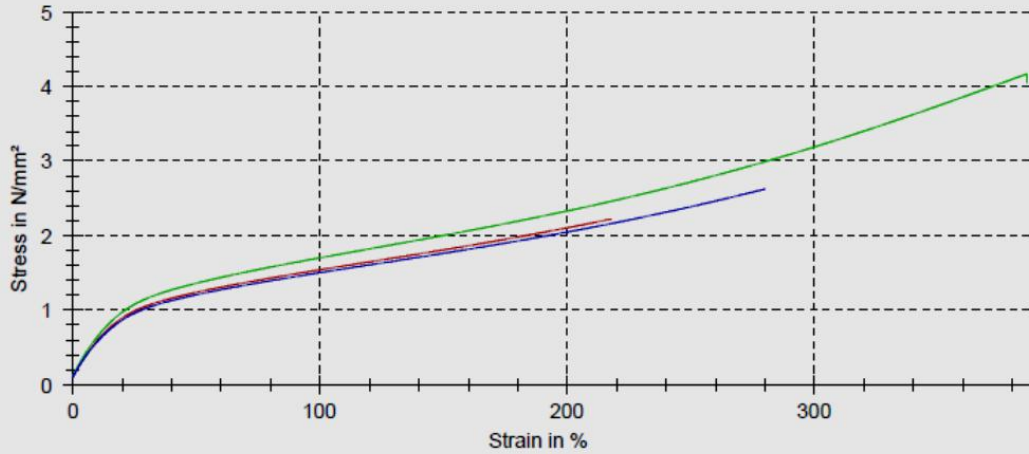
Musteri Adi :
Siparis Kabul No :
Numune Tanımı :
Test standardi : TS ISO 37
Deney Parçaları : Kasık Tipi, Tip 1
Not : Kaplama Kauçugu Kopma Mukavemeti ve Uzaması

Pre-load : 0,1 MPa
Speed, tensile modulus : 50 mm/min
Test speed : 500 mm/min
Grip to grip separation at the start position : 70,00 mm

Test results:

No.	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
1	22,7	217,7	2,22	217,7	6,2	1,64
2	42,5	385,8	4,17	385,8	6,2	1,64
3	26,7	280	2,62	280	6,2	1,8

Series graph:



Statistics:

Series	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
n = 3						
\bar{x}	30,6	294,5	3,00	294,5	6,2	1,693
s	10,5	85,01	1,03	85,01	0,000	0,09238
v} [%]	34,19	28,87	34,19	28,87	0,00	5,46

EK – 21 C450 Çekme Testi Sonucu



Özer Konveyör Band, Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş.

29.04.17

Lastikler ve termoplastikler - Çekme gerilmesi - Uzama özelliklerinin tayini

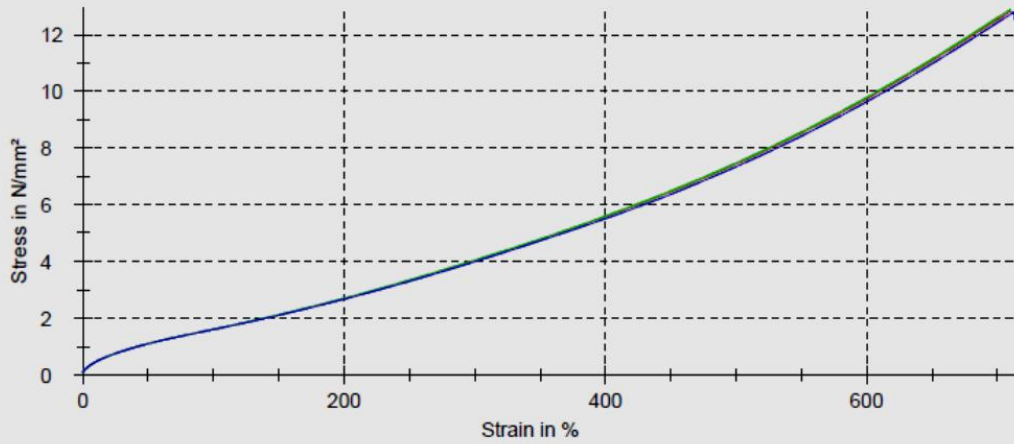
Musteri Adı :
Siparis Kabul No :
Numune Tanımı :
Test standardı : TS ISO 37
Deney Parçaları : Kasık Tipi, Tip 1
Not : Kaplama Kauçuğu Kopma Mukavemeti ve Uzaması

Pre-load : 0,1 MPa
Speed, tensile modulus : 50 mm/min
Test speed : 500 mm/min
Grip to grip separation at the start position : 70,00 mm

Test results:

No.	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
1	131	710,7	12,8	710,7	6,2	1,85
2	131	710	12,9	710	6,2	1,9
3	130	712,6	12,5	713,2	6,2	1,75

Series graph:



Statistics:

Series	σ_m	ϵ_m	σ_b	ϵ_b	b	h
n = 3	kg/cm ²	%	N/mm ²	%	mm	mm
\bar{x}	131	711,1	12,8	711,3	6,2	1,833
s	0,544	1,35	0,192	1,681	0,000	0,07638
v) [%]	0,42	0,19	1,51	0,24	0,00	4,17

EK – 22 CK Çekme Testi Sonucu



Özer Konveyör Band, Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş.

15.05.17

Lastikler ve termoplastikler - Çekme gerilmesi - Uzama özelliklerinin tayini

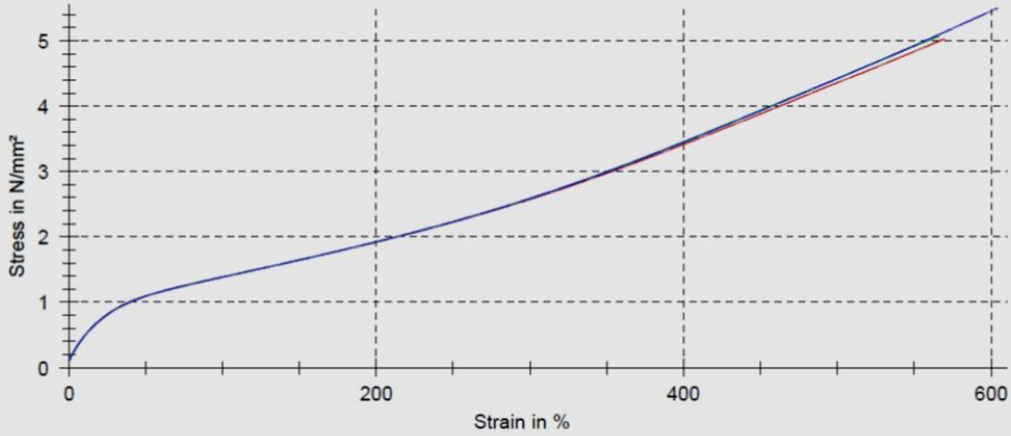
Musteri Adi :
Siparis Kabul No :
Numune Tanimi :
Test standardı : TS ISO 37
Deney Parçaları : Kasık Tipi, Tip 1
Not : Kaplama Kauçuğu Kopma Mukavemeti ve Uzaması

Pre-load : 0,1 MPa
Speed, tensile modulus : 50 mm/min
Test speed : 500 mm/min
Grip to grip separation at the start position : 70,00 mm

Test results:

No.	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
1	51,3	569,8	5,03	569,8	6,2	1,85
2	51,7	565,6	5,07	565,6	6,2	1,81
3	56,1	604,4	5,50	604,4	6,2	1,64

Series graph:



Statistics:

Series	σ_m kg/cm ²	ϵ_m %	σ_b N/mm ²	ϵ_b %	b mm	h mm
n = 3						
\bar{x}	53,0	579,9	5,20	579,9	6,2	1,767
s	2,67	21,28	0,262	21,28	0,000	0,1115
v} [%]	5,03	3,67	5,03	3,67	0,00	6,31