

**ATIK LASTİKTEN ELDE EDİLMİŞ PİROLİTİK SIVININ
ASİDİK KÜKÜRT GİDERİM İŞLEMİNİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin AĞAÇKESEN

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2018

Bu tez çalışması 17.KARİYER.37 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK LASTİKTEN ELDE EDİLMİŞ PİROLİTİK SIVININ
ASİDİK KÜKÜRT GİDERİM İŞLEMİNİN
OPTİMİZASYONU

Hüseyin AĞAÇKESEN

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2018

TEZ ONAY SAYFASI

Hüseyin AĞAÇKESEN tarafından hazırlanan “**Atık Lastikten Elde Edilmiş Piroolitik Sıvının Asidik Kükürt Giderme İşleminin Optimizasyonu**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 04/06/2018 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 : Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

Üye : Prof. Dr. Meltem DİLEK

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

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 çalışmada;

- 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.

04/06/2018

Hüseyin AĞAÇKESEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK LASTİKTEN ELDE EDİLMİŞ PİROLİTİK SIVININ ASİDİK KÜKÜRT GİDERİM İŞLEMİNİN OPTİMİZASYONU

Hüseyin AĞAÇKESEN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

Atık lastikler çevre kirliliğine neden olan ve polimerik özellikte olduğundan yok olması çok uzun yıllar süren malzemelerdir. Sürekli gelişen otomotiv sanayisi ve artan lastik tüketimi nedeniyle atık lastik oluşumu günden güne artmakta ve bunların geri dönüşümü üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Piroliz atık lastiklerin değerli kimyasallara ve yakıtlara dönüştürülmesinde verimli bir yöntemdir. Ancak, lastik dayanıklılığını arttırmada kullanılan kükürt içerikli maddeler piroliz sonrası elde edilen ürünlerin içerisinde yer almakta ve tekrar çevresel sorunlar yaratmaktadır. Bu durum, piroliz sonrası elde edilen ürünlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu çalışmada atık lastiklerin pirolizi sonucu elde edilmiş pirolitik sıvının asidik ortamda kükürt giderme işlemi yapılmıştır. Pirolitik sıvının yüksek kükürt içeriğini azaltmak amacıyla H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmada H_2SO_4 konsantrasyonu, bekleme süresi ve karıştırma süresi faktörlerinin kükürt giderim işlemine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, bu üç faktörün farklı kombinasyonlarını kullanarak 8 farklı deney tasarlanmıştır. Kükürt giderim işlemi gerçekleştirilen her numunenin kükürt içeriği XRF yöntemiyle analiz edilmiştir. Optimum kükürt giderme verimi ve koşulları MINITAB 17 yazılımından faydalanılarak tespit edilmiştir. %10 H_2SO_4 çözeltisi, 1 saat karıştırma ve 8 saat bekleme süresi ile yapılan desülfürizasyon işlemi kükürt gideriminin en yüksek olduğu parametreler olduğu görülmüştür. Bu parametreler kullanılarak %32 oranında kükürt giderimi sağlanmıştır.

Tüm numunelerin yoğunluk, viskozite ve pH değerleri belirlenmiştir. Seçilen numunelerin kalorifik değerleri tespit edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilmiş numunenin içerdiği kimyasal bileşikleri detaylı olarak tespit etmek amacıyla GC-MS analizi yapılmıştır.

2018, xii + 78 sayfa

Anahtar kelimeler: Atık lastik, pirolitik sıvı, kükürt giderimi, sülfürik asit

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

OPTIMIZATION OF ACIDIC DESULPHURIZATION OF WASTE TIRE DERIVED PYROLYTIC OIL

Hüseyin AĞAÇKESEN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Derya Yeşim HOPA

Waste tires are environment polluting materials which dissolve in very long years because of being polymeric. Because of the constantly developing automotive industry and increased tire consumption, waste tire formation is increasing day by day and researches on their recycling are being done. Pyrolysis is an efficient method of converting waste tires into valuable chemicals and fuels. However, sulfur-containing materials used to increase tire durability are contained within products obtained after pyrolysis and are again causing environmental problems. This restricts the use of products obtained after pyrolysis. In this study, in acidic environment desulfurization of pyrolytic fluid obtained from pyrolysis of waste tires is done. The H₂SO₄ solution was used to reduce the high sulfur content of the pyrolytic fluid. The effect of H₂SO₄ concentration, duration and mixing time factors on the desulfurization process was investigated in the study. In the study, 8 different experiments were designed using different combinations of these three factors. The sulfur content of each sample subjected to desulfurization was analyzed by XRF method. Optimum desulphurization yield and conditions were determined using MINITAB 17 software. 10% H₂SO₄ solution, stirring for 1 hour and desulphurization with 8 hours of waiting time were found to be the parameters with the highest desulfurization. By using these parameters, 32% sulfur removal was achieved.

The density, viscosity and pH values of all samples were determined. Calorific values of the selected samples were determined. GC-MS analysis was carried out in order to determine in detail the chemical compounds contained in the sample obtained under optimum conditions.

2018, xii + 78 pages

Keywords: Scrap tyre, Pyrolysis, Desulfurization, Sulfuric acid

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolayı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA'ya her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bu tez çalışmasını 17.KARİYER.37 numaralı proje ile destekleyen BAPK birimine teőekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen aileme ve sevgili nişanlım Süreyya GÜÇLÜ'ye teőekkürü bir borç bilirim.

Hüseyin AĞAÇKESEN
AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Dünyada Atık Lastik Problemi.....	3
2.2 Ülkemizde Atık Lastik Problemi	6
2.3 Atık Lastiklerin Çevreye Etkileri	10
2.4 Atık Lastiklerin Değerlendirme Metotları.....	12
2.4.1 Doğrudan Değerlendirme.....	12
2.4.2 Malzeme Olarak Değerlendirme.....	13
2.4.2.1 Kaplama.....	14
2.4.2.2 Parçalama ve Granüle Etme	15
2.4.3 Termik Değerlendirme	15
2.4.4 Hammadde Olarak Değerlendirme	17
2.5 Piroliz	19
2.5.1 Yavaş Piroliz.....	20
2.5.2 Hızlı Piroliz.....	20
2.5.3 Flaş Piroliz	20
2.6 Pirolizi Etkileyen Faktörler	21
2.6.1 Sıcaklık	21
2.6.2 Isıtma Hızı.....	22
2.6.3 Parçacık Boyutu	22
2.6.4 Piroliz Ortamı	23
2.6.5 Reaksiyon Süresi.....	23
2.6.6 Basınç.....	23

2.7 Atık Lastiklerin Piroliz Ürünleri	24
2.7.1 Karbon Siyahı	25
2.7.2 Piroliz Yağı	25
2.7.3 Gaz	26
2.7.4 Çelik Tel	27
2.8 Kükürt Giderimi (Desülfürizasyon)	28
2.8.1 Tiyoller (Merkaptanlar)	28
2.8.2 Sülfürler (Tiyoeterler)	29
2.8.4 Tiyofen ve Türevleri	29
2.9 Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar	30
3. MATERYAL ve METOT	42
3.1 Numunelerin Hazırlanması ve Kükürt Giderimi	42
3.2 Kükürt Tayini	43
3.3 Yoğunluk Tayini	43
3.4 Viskozite Ölçümü	44
3.5 Ph Ölçümü	45
3.6 Kalori Tayini	45
3.7 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi	46
4. BULGULAR	47
4.1 Kükürt Analiz Sonuçları	47
4.1.1 Kükürt Giderimi Deney Sonuçlarının İstatistiksel Olarak İncelenmesi	48
4.1.2 Faktörlerin ve Etkileşimlerinin Yorumlanması ve Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	50
4.2 Yoğunluk Analiz Sonuçları	54
4.3 Viskozite Ölçüm Sonuçları	54
4.3.1 Kükürt Giderimi Sonrası Viskozite Sonuçlarının İstatistiksel Olarak İncelenmesi	55
4.3.2 Faktörlerin ve Etkileşimlerinin Yorumlanması ve Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	57
4.4 Pirolitik Sıvı İle Dizel Yakıtın Karşılaştırılması	61

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	66
6.KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

MW	Megawatt
MJ	Megajoule
GJ	Gigajoule
cS	Centistokes
kHz	Kiloheartz
Nm ³	Normal Cubic Meter
K	Kelvin
dak	Dakika
L	Litre
m	Metre
kg	Kilogram
mm	Milimetre

Kısaltmalar

TMA	Geçiş Metak Katalizi
PTA	Faz Transfer Ajanı
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
TDF	Pirolitik yağ ve dizel karışımı
HDS	Hidrodesülfürizasyon
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
BET	Yüzey alanı ölçüm cihazı
TG	Termogravimetrik
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik
DBF	Dibütilfalat
BTEX	Benzen-Toluen-Etilbenzen-Ksilen
GC-TCD	Gas Chromatography Thermal Conductivity Detector
GC-FID	Gas Chromatography Flame Ionization Detector
Rpm	Rounds Per Minute
Ppm	Part Per Million
XRD	X ışınları Difraktometresi
XRF	X Işını Floresans Spektrometresi
DBF	Dibenzotiyofen
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
WDXRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Avrupa Birliği'nde yıllara göre atık lastiklerin değerlendirilme oranları	5
Şekil 3.1 Tez çalışmasında yapılan işlemlerin akım şeması.	42
Şekil 4.1 Faktörlerin kükürt miktarı üzerindeki etkileri.....	51
Şekil 4.2 Faktör etkileşimlerinin kükürt miktarı üzerindeki etkileri	52
Şekil 4.3 Karıştırma süresi-asit konsantrasyonu etkileşim grafiği	53
Şekil 4.4 Karıştırma süresi-asit konsantrasyonu etkileşim grafiği	53
Şekil 4.5 Faktörlerin vizkozite üzerinde etkisi.....	58
Şekil 4.6 Faktör etkileşimlerinin viskozite üzerinde etkisi	59
Şekil 4.7 Bekleme süresi – asit konsantrasyonu etkileşim grafiği	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 ABD’de atık lastiklerin değerlendirildiği alanlar.....	3
Çizelge 2.2 Avrupa Ülkelerinde atık lastiklerin değerlendirildiği alanlara göre dağılımı	5
Çizelge 2.3 Türkiye ve diğer ülkeler için atık lastik miktarları ve değerlendirilme yöntemleri.....	6
Çizelge 2.4 Bertaraf ve geri kazanım tesislerine getirilen atık miktarları.....	7
Çizelge 2.5 Çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak kullanılan atık türlerine göre dağılımı.....	8
Çizelge 2.6 Atık lastiklerden elde edilebilecek ürünlerin yüzdeleri	14
Çizelge 2.7 Lastik ve farklı yakıtların ısı değer ve emisyon değerlerinin karşılaştırılması	16
Çizelge 2.8 Lastiğin pirolizi sonucu yaklaşık elde edilen ürünler (%)	18
Çizelge 2.9 Piroliz için temel çalışma koşulları	19
Çizelge 2.10 Atık lastiklerden elde edilen ürünlerin yaklaşık miktarları.....	24
Çizelge 2.11 Gaz ürün bileşenleri	27
Çizelge 3.1 GC-MS’e ait cihaz özellikleri ve analiz koşulları.....	46
Çizelge 4.1 Desülfürizasyon sonrası kükürt miktarları.....	47
Çizelge 4.2 Deney bileşenleri.....	48
Çizelge 4.3 Minitab 17 tarafından oluşturulan 2 ^k faktöriyel tasarım.....	49
Çizelge 4.4 Kükürt miktarı yanıt değişkeni için ANOVA tablosu.....	50
Çizelge 4.5 Kükürt giderimi sonrası yoğunluk analiz sonuçları.....	54
Çizelge 4.6 Viskozite ölçüm sonuçları.....	55
Çizelge 4.7 Minitab 17 tarafından oluşturulan viskozite 2 ^k faktöriyel tasarım.....	56
Çizelge 4.8 Viskozite yanıt değişkeni için ANOVA tablosu.....	57
Çizelge 4.9 Pirolitik sıvı ile dizel yakıtın karşılaştırılması.....	61
Çizelge 4.10 Dizel yakıtların ısı değerleri (İnt. Kyn. 16).....	62
Çizelge 4.11 Numunelerin ısı değerleri.....	62
Çizelge 4.12 Desülfürizasyon sonrası optimum numunenin (P5) GC-MS sonuçları.....	63
Çizelge 4.13 Desülfürizasyon Öncesi Pirolitik Sıvının GC-MS Sonuçları.....	65

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 Lastik yangınları	10
Resim 2.2 Resif olarak kullanılan lastik yığını	13
Resim 2.3 Çimento fabrikasında atık lastik kullanımı a) Yakma fırınına doğru giden lastikler b) Depolama alanında bekleyen lastikler	17
Resim 2.4 Karbon Siyahı	25
Resim 2.5 Piroliz Yağı	26
Resim 2.6 ÇelikTel	28
Resim 3.1 XRF kükürt tayin cihazı.....	43
Resim 3.2 Numunenin cihaza enjekte edilmesi	44
Resim 3.3 Yoğunluk ölçümü için monitörün görünümü	44
Resim 3.4 Viskozimetre cihazı	45
Resim 3.5 pH ölçer cihazı	45

1. GİRİŞ

Dünyada nüfusun giderek artması ve yaşam standardının yükselmesiyle birlikte hem çevre kirliliği hemde atık miktarları artış göstermektedir. Gelişmiş ülkeler çevreye verilen zararı önlemek ve atıkları değerlendirmek için çalışmalar yaparak bu atık malzemeleri değerlendirme prosesleri geliştirmişlerdir.

Atık lastikler çevre kirliliğine neden olan, büyük hacimde olduklarından çok geniş yer kaplayan ve polimerik özellikte olduğundan yok olması çok uzun yıllar süren malzemelerden biridir. Sürekli gelişen otomotiv sanayisi ve artan lastik tüketimi nedeniyle atık lastik oluşumu günden güne artmakta ve bunların geri dönüşümü üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Atık lastikler yığın halinde depolanmakta ve bu yığınlar çevreye büyük zarar vermektedir. Lastiklerin içerdiği kimyasal yağlar ve havanın etkisiyle depolama alanlarında kontrol edilemeyecek yangınlara sebep olmaktadır. Atık lastiklerin depolanması çevre probleminin yanı sıra sağlık açısından da ciddi tehlike yaratmaktadır. Yığınların olduğu bölgelerde böcekler ve sineklerin yaşaması ve üremesi salgın hastalıklara neden olmaktadır.

Bu nedenle atık lastiklerin değerlendirilmesi toplum sağlığı açısından çok önemlidir. Atık lastikler kaplama ve lastik yapımında parçalanıp granüle edilerek değerlendirilebilir. Fakat günümüzde kaplama lastikler kamyon lastikleri dışında pek tercih edilmemektedir. Atık lastikler granül haline getirilerek toplumsal alanlarda asfalt yapımında kullanılabilir.

Atık lastikler bu yöntemler dışında hammadde olarak da değerlendirilebilir. Bu lastiklerin pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler sanayide hammadde olarak kullanılmak üzere piyasa değeri oldukça yüksek olan ürünler oluşturmaktadır. Sıvı ürün olan piroliz yağları yakıt olarak enerji alanında kullanılacağı gibi üzerinde çalışmalar yapılarak daha kaliteli yakıt türlerine dönüştürülebilmektedir. Katı ürün olan karbon siyahı ise özellikle plastik sektöründe çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Lastiklerde vulkanizasyon süreci dayanıklılığını arttırmak için kükürt ve kükürtleyici ilaveleriyle yağdaki yağlılık oranını geliştirmek amacıyla kullanılır. Bu nedenle lastiklerde kükürt içeriği fazladır. Lastiklerin yapısında bulunan kükürt, piroliz sonrası elde edilen sıvı ve katı ürünlerin içerisinde kalmaktadır.

Bu çalışma ömrünü tamamlamış atık lastiklerin pirolizi sonucu oluşan pirolitik sıvının sanayide kullanımının yaygınlaştırılması için içerisinde bulunan kükürdün H_2SO_4 ile giderimini amaçlamaktadır. Çalışmada ayrıca desülfürizasyonu etkileyen iki faktör olan karıştırma ve bekleme süreleri ele alınmış ve bu faktörlerin desülfürizasyonu nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Çalışmada %2,5 H_2SO_4 ve %10 H_2SO_4 çözeltileri hazırlanmış ve hacimce 1/1 oranında pirolitik sıvıya eklenmiştir. Daha sonra bu asit yüzdeleri ile 1 ve 4 saat karıştırma 8 ve 48 saat bekleme süreleri olacak şekilde toplam 8 adet farklı deney yapılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda her numunenin XRF cihazında kükürt yüzdeleri analiz edilmiştir. Kükürt giderim işlemlerinden sonra her bir numunenin yoğunluk ölçümü de yapılmıştır. Deney tasarımı yöntemi kullanılarak üç farklı faktörün (H_2SO_4 konsantrasyonu, karıştırma süresi, bekleme süresi) ikişer seviyesinde deneyler yapılarak kükürt gideriminin en yüksek olduğu parametre kombinasyonunun bulunması hedeflenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında MINITAB 17 yazılımı kullanılmıştır.

Kükürt gideriminde optimum sonuç alınmasını sağlayan parametreler tespit edilmiştir. Optimum koşullarda kükürt giderimi yapılmış olan pirolitik sıvının GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir.

Kükürt giderim işlemi sonrası her bir numunenin viskozite ve pH ölçümleri yapılmıştır. MINITAB 17 yazılımı kullanılarak viskozite değerlerinin üç farklı faktörle etkileşimleri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Dünyada Atık Lastik Problemi

Endüstrinin gelişmesi nüfusun artması ile birlikte ulaşımda taşıt ihtiyacının artması ve taşımacılık sektörünün ilerlemesine bağlı olarak lastik üretimi de artış göstermiştir. Lastik üretiminin hızlanması ile atık yani ömrünü tamamlamış lastiklerin miktarı da hızla artmaktadır. Bu durum hurda lastiklerin kontrol altında tutulması dünyada büyük bir sorun oluşturmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) her yıl ortalama 300 milyon lastik raf ömrünü tamamlayıp hurdaya ayrılmaktadır. Bu da yaklaşık olarak 4,46 milyon ton lastik demektir. Bunların %85'i otomobil lastiği, %15'i kamyon gibi ağır araç lastiğidir. Atık lastiklerin 50 milyonu yeniden kaplama işlemine tabi tutulmakta ve araçlarda kısa süreliğine tekrar kullanılmaktadır. Geriye kalan yaklaşık yıllık 250 milyon adet atık lastik değerlendirilmek üzere atık lastik depolama alanlarında beklemektedir. ABD'de bu hurda lastiklerin sayısı gün geçtikçe artmakta ve günümüzde yaklaşık 3 milyar adet yığın halinde, biriktirilmiş atık lastiğin olduğu tahmin edilmektedir. ABD'de yapılan istatistikler sonucu atık lastiklerin günümüzde değerlendirildiği alanlar Çizelge 2.1'de verilmiştir (Limbachiya 2004).

Çizelge 2.1 ABD'de atık lastiklerin değerlendirildiği alanlar.

Bertaraf Yöntemi	%
İhracat	5
Depolama	10
ÖğütülmüşKauçuk	12
İnşaat	14
DiğerUygulamalar	18
Enerji Elde Edilmesi	41

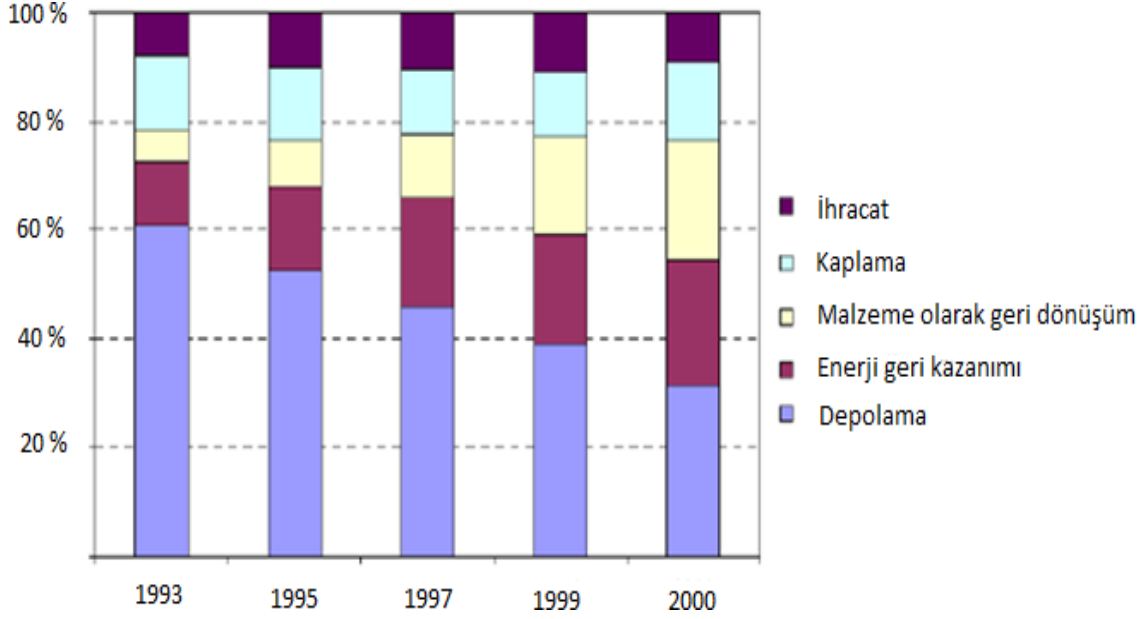
ABD’de atık lastikler ile ilgili yasal mevzuat; depolamanın, yığılmanın en aza indirilip, bunlardan yararlanılmasını teşvik etmektedir. Ancak ABD’de her eyalet için yasal mevzuatlar farklıdır. 37 eyalette hurda lastiklerin toplu halde depolanması yasak iken, 9 eyalette küçük boyutlarda depolanması yasaktır. 35 eyalette atık lastik başına 0,25-4 ABD dolar arasında vergi alınmaktadır. 32 eyalette ise atık lastikleri geri dönüşüm ya da geri kazanım gerçekleştiren firmalara temin etmeyi garanti altına almaktadır (USRMA 2007).

Avrupa Birliği ülkelerinde ise atık lastiklerin değerlendirilmesi amacıyla daha pozitif adımlar atılmıştır. Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin yönetimi ile ilgili yaşanan gelişmeler aşağıdaki gibi yazılabilir:

- 1999 yılında atık lastiklerin depolanması kabul edilmiştir.
- 2003 yılından itibaren atık lastiklerin olduğu gibi depolanması yığın halinde bırakılması yasaklanmıştır.
- 2006 yılından itibaren ise parçalanarak depolanması da yasaklanmıştır.
- Ayrıca 2000 yılında ömrünü tamamlamış taşıtlar konulu direktifte ise hurda araçların üstündeki lastikler için sökölme zorunluluğu uygulanmıştır (İnt. Kyn. 1).

Avrupa Birliği’nde 2006 yılında 2,8 milyon ton atık lastik araçlardan çıkmıştır. Her ne kadar Avrupa Birliği’nde yasal mevzuatlar daha sıkı olsa da yasal veya kanunsuz olarak doğada biriken atık lastiklerin miktarının yaklaşık 2-3 milyar olduğu ön görülmektedir.

Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, Avrupa Birliği ülkelerinde yıllar geçtikçe ömrünü tamamlamış atık lastiklerin miktarı giderek azalmış, yerini malzeme olarak geri dönüşüme ve enerji geri kazanımı alanlarına bırakmıştır.



Şekil 2.1 Avrupa Birliği'nde yıllara göre atık lastiklerin değerlendirilme oranları (EEA 2003).

Avrupa ülkelerinde yapılan istatistikler sonucu son yıllarda hurda lastiklerin kullanım alanları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Çizelge 2.3'de ise bazı ülkelerde oluşan atık lastik miktarları ve bu lastiklerin değerlendirilme alanları verilmektedir.

Çizelge 2.2 Avrupa Ülkelerinde atık lastiklerin değerlendirildiği alanlara göre dağılımı (Limbachiya 2004).

Bertaraf Yöntemi	%
Enerji Elde Edilmesi	10
YenidenKaplama	11
Geri Kazanma	21
TekrarKullanma/İhracat	23
Depolama	35

Çizelge 2.3 Türkiye ve diğer ülkeler için atık lastik miktarları ve değerlendirilme yöntemleri (WBCFSD 2008).

Ülke	Tarih	ÖTL miktarı (milyonadet)	Enerji Geri Kazanımı (%)	Malzeme GeriKazanımı (%)	Çöp, Depolama veDiğer (%)
ABD	2005	292	52	33	15
Avrupa	2006	250	41	43	16
Japonya	2006	100	70	15	15
Meksika	2004	30	0	90	10
Brezilya	2004	27	69	13	18
Güney Kore	2003	23	77	16	7
Kanada	2003	22	20	75	5
Avustralya	2006	20	22	8	70
Türkiye	2008	200	15	20	65

2.2 Ülkemizde Atık Lastik Problemi

Türkiye’de her yıl Çevre ve Şehircilik Bakanlığı verilerine göre 200.000 ton hurda lastik oluşumu vardır (İnt. Kyn. 2). Çevrede hukuksuz ya da doğal bir şekilde birikmiş milyonlarca lastik olduğu tahmin edilmektedir (Eren 2005).

Ülkemizde sürekli artan atık lastiklerin toplanması ve uygun yöntemlerle geri kazandırılması için 2007 Nisan ayında Brisa, Continental, Goodyear, Michelin ve Pirelli firmaları bir araya gelerek LASDER (Lastik Sanayicileri Derneği)’i kurmuşlardır. Bu derneğe 2008 yılında Baytur ve İncitaş, 2010 yılında Anlaş firmaları da dahil olmuştur. Avrupa Birliği üyesi olan LASDER’in amacı; atık lastiklerin toplanmasını sağlayarak, çevreye olan zararını en aza indirmek, toplumu ve tüketiciyi bilinçlendirmeyi amaçlamaktır(İnt. Kyn. 3).Çizelge 2.8’de Türkiye İstatistik Kurumu’ndan 2005, 2006

ve 2008 yıllarındaki veriler alınarak bu verilere göre bertaraf ve geri kazanım tesislerine getirilen atık lastik miktarları belirtilmiştir. 2005 yılında atık lastik miktarı 8.000 ton/yıl (%0,11) iken, 2006 yılında 143.154 ton/yıl'a, 2008 yılında ise 161.236 ton/yıl'a yükselmiştir. Bu verilerin dağılımı Çizelge 2.4'de görülmektedir.

Çizelge 2.4 Bertaraf ve geri kazanım tesislerine getirilen atık miktarları (İnt. Kyn. 4).

Yıl	Tesis Tipi	Atık Tipi	Niteliği	Toplam (ton/yıl)
2005	Düzenli Depolama	Toplam	Tehlikeli	39 130
			Tehlikesiz	7 096 932
			LastikAtıklar	8 000
	Yakma	Toplam	Tehlikeli	30 911
	Kompost	Toplam	Tehlikesiz	339 114
2006	Düzenli Depolama	Toplam	Tehlikeli	30 549
			Tehlikesiz	9 920 860
			LastikAtıklar	143 154
	Yakma	Toplam	Tehlikeli	27 877
			LastikAtıklar	15
Kompost	Toplam	Tehlikeli	32	
		Tehlikesiz	268 173	
				LastikAtıklar
2008	Düzenli Depolama	Toplam	Tehlikeli	57 343
			Tehlikesiz	11 599 484
			LastikAtıklar	161 236
	Yakma	Toplam	Tehlikeli	35 923
	Kompost	Toplam	Tehlikeli	15
Tehlikesiz			275 737	

Bu atık lastiklerin büyük çoğunluğu Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yetkilendirilmiş depolama sahalarında muhafaza edilmekte, çok az miktarı da geri kazanım tesislerinde değerlendirilmekte ve çimento fabrikalarında ilave yakıt olarak kullanılmaktadır.

Ülkemizde 13 tane lastik geri dönüşüm tesisi bulunmakta olup bu tesislerin toplam kapasiteleri 101.000 ton/yıl'dır. Bu geri dönüşüm tesislerine örnek olarak: Çetinkaya Oto Yedek Parça ve Lastik Taahhüt Ticaret A.Ş., Galaksi Plastik Kauçuk İnş. İml. Taah. San. ve Tic. Ltd. Şti, Kahya Rejenere Kauçuk San. ve Tic. Ltd. Şti.'dir. Bu işletmeler atık lastikleri granül haline getirerek kullanırlar. 21 tane çimento fabrikasına da ilave yakıt olarak lastik yakabilmeleri için bakanlık tarafından yetki verilmiş ve bunların toplam kapasiteleri ise 110.000 ton/yıl'dır. Çizelge 2.5'de görüldüğü gibi ülkemizde 2007 yılında toplam 498.440 ton atık alternatif yakıt olarak kullanılmış ve bu yakıtların % 21,35'i yani 106.458 tonu atık lastiklerdir (ÇOB 2008).

Çizelge 2.5 Çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak kullanılan atık türlerine göre dağılımı (ÇOB 2008).

Atık Türleri	Lisanslandırılan Miktar (ton/yıl)
I. ve II. Kategori Atık Yağ	214 226
Ömrünü Tamamlamış Lastik	106 458
Kontamine Atık	61 884
Atık Plastik	51 866
Petrol Rafineri Atığı	24 120
Petrol Dip Çamuru	18 902
Boya Çamuru	16 964
Sıvı Yakıt Çamur	4 020
Toplam	498 440

Ülkemizde yaklaşık 50-60 kadar orta ve büyük ölçekli lastik kaplama işletmesi ile 500 civarında atölye olmak üzere kaplama işiyle uğraşan tesisler bulunmaktadır (TCDPT 2008). AB'de kaplanılan lastik sayısı 2006 yılında 381 bin ton iken, ABD'de 2005 yılında 16255 milyon lastik yeniden kaplanmıştır. Ülkemizde ise, 2001 yılında 600 bin adet lastik kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir (Anonim 2006, İnt. Kyn. 5).

Ülkemizde her yıl oluşan 200.000 ton atık lastik kullanılarak 146.000 ton kauçuk granülü ve 38.000 ton çelik üretimi gerçekleştirilmektedir. Atık lastiklerin pirolizi sonucunda ise 80.000.000 litre yağ, 60.000 ton karbon siyahı ve 30.000 ton gaz geri kazanımı mümkündür. Enerji üretimi açısından da 130 MW enerji üretimi gerçekleştirilmektedir (Ertas 1997). Ülkemizde son yıllarda atık lastiklerin pirolizi ile oluşan ürünlerin değerinin fark edilmesi bu uygulamanın öneminin artmasına neden olmuş ve bazı firmalar kurulmuştur. Bunlara örnek olarak; İnnova Thermal Recycling Technologies (Gebze), GanPiroliz (İstanbul), Prokom Madencilik Otomotiv İnş. San. Tic.Ltd.Şti. (Erzurum) tesisleri gösterilebilir.

Türkiye’de atık lastikler ile ilgili ‘‘Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği’’ 25 Kasım 2006 tarihinde 263572006 sayılı resmi gazetede yayımlanmıştır. Bu yönetmelik 1 Ocak 2007 tarihinde uygulanmaya başlanmıştır. Bu yönetmeliğe göre atık lastiklerin depolanması, yakılması ve ithalatı yasaklanmıştır. Yönetmelik uygulandıktan sonra lastiklerin depolanma düzeninin çevreye etkisi tespit edilmiş ardında da atık lastiklerin depolanması ile ilgili 26 Mart 2010 tarihinde 27533 sayılı resmi gazetede yayımlanan, ‘Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik’te bu konuya kural getirilmiştir. Bununla birlikte Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği’nde bertaraf ve geri dönüşüm işlerinin de çevreye hiçbir zararlı etkisi olmadan yapılması şartı konulmuştur (İnt. Kyn. 6).

Bu gelişmelerden sonra yönetmelik gereği lastik üreticileri her yıl iç piyasaya ürettikleri lastik tonajına göre 2009 yılında bu tonajın %40’ını, 2010 yılında %45’ini, 2011 yılında %50’sini ve bundan sonraki yıllarda bakanlığın ortalama lastik aşınma oranını dikkate alarak belirleyeceği oranlarda atık lastikleri toplamak, toplanan miktarın geri kazanımını veya bertarafını sağlamak ve bu işlemleri bakanlığa belgelemekle yükümlü hale getirilmiştir (ÇOB 2008).

2.3 Atık Lastiklerin Çevreye Etkileri

Atık lastiklerin uygun bir şekilde geri dönüşümünün yapılamaması ve atık lastik miktarının her geçen gün artması çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu olumsuzlukların başında lastiğin yanıcı özelliğinden dolayı ortaya çıkan büyük çaplı yangınlar gelmektedir. Bunun sebebi ise bir lastiğin ortalama olarak 9,5 litre yağ içermesidir. Lastiklerin yanıcı özelliğinin yanı sıra lastiklerin arasında şekilleri itibariyle yangının ilerlemesi için yeterli miktarda hava bulunması bir diğer sebeptir. Lastik içerisindeki aşırı yağ miktarının, lastik yığımında başlayacak bir yangında yüksek ısı ve yoğun duman oluşturmasından dolayı yangının söndürülmesi zorlaşır. Ayrıca yangın sırasında ortaya çıkan zehirli gazlar çevredeki toprak, su ve hava kirliliğine neden olduğu için insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (İnt. Kyn. 7).



Resim 2.1 Lastik yangınları.

Lastiklerin yanmasıyla ortaya çıkan gazlar zehirleyici özelliğe sahiptir. Karbon monoksit (CO), kükürt oksitler (SO), azot oksitler (NO) ve uçucu organik bileşikler (VOC) bu zararlı gazlardır. Ayrıca polinükleeraromatik hidrokarbonlar, dioksin, furan, hidrojen klorür, benzen, poliklorlubifeniller gibi tehlikeli hava kirleticiler;

arsenik, kadmiyum, nikel, çinko, civa, krom ve vanadyum gibi ve metaller içermektedir. Bu bileşenler, maruz kalma şiddeti ve süresine bağlı olarak insanlarda geri dönüşü mümkün olmayan hastalıklara sebebiyet verebilir. Bu hastalıklar; deri ve gözde tahriş, solunum etkileri, sinir sisteminde düşme ve kanser gibi sağlık sorunlarına neden olabilir. Lastik yanmasıyla oluşan zararlı gazların kömür ve odun gibi diğer yanma ürünlerinin oluşturduğu emisyonlardan çok daha fazla mutajenik olduğu düşünölmektedir.

1983'te Amerika Winchester, Virginia'da yaklaşık 5 milyon atık lastiğin bulunduğu alanda bir yangın meydana gelmiştir ve yaklaşık 9 ay sürmüştür. Bu yangında oluşan siyah duman bulutu 910m kadar yükselmiş ve 48-80 km'lik bir alana yayılmıştır (EPA 1997).

Draper ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, 10 gün boyunca lastik tozunun aynı su ile teması sonucunda lastikten oluşan sızıntının suda yaşayan mikroorganizmalara hatta böcek-kurtçuk tipindeki canlılara da zarar verdiği gözlemlenmiştir. Bu araştırmacılar araç lastiklerinden her bir kilometrede 90mg lastik partiküllerinin yol tozuna karıştığını belirtmişlerdir (Li and Draper 2002).

Atık lastiklerin sebep olduğu bir diğer tehlike ise depolama alanlarında birikmiş lastiklerin aralarında boşluk oluşması sonucu böcek ve kemirgenlere yuvalanma alanı yaratmasıdır. Bu boşluklardaki su birikintileri sivrisineklerin üremelerine, çoğalmasına uygun ortam sağlamaktadır. Bu durum salgın hastalıkların yayılması ihtimaline sebebiyet vermektedir. Özellikle yağmurlardan sonra hastalıklar görölmektedir.

Ohio'da, atık lastik yığınlarının yakınında bulunan yerleşim yerlerindeki çocuklar da görölen hastalıkların %80'ninin nedenin bu yığınlardan kaynaklandığı tespit edilmiştir (İnt. Kyn. 7). 1999 ve 2000 yıllarında Amerika'da da bu tip salgın hastalıklar görölmüş ve ölüme sebep olmalarından dolayı atık lastiklerin geri dönüşömlerini sağlamak amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

'International Agencyfor Research on Cancer' tarafından lastiğin hammaddelerinden olan işlenmiş naftenik ve aromatik yağlarının deriyle nüfus etmesi durumunda deney hayvanlarında deri kanserine rastlandığı tespit görülmüştür. Aynı durumun insanlarda da uzun temasları sonucunda deride alerjik durumun meydana geldiği gözlenmiştir (Gönüllü 2004).

2.4 Atık Lastiklerin Değerlendirme Metotları

Günümüzde artarak devam eden atık lastik miktarının kontrol altına alınıp zararlarının önlenmesi dünyada olduğu gibi ülkemizde de önemli bir konudur. Atık lastiklerin hem çevreye verdiği zararı önlemek hem de bu lastiklerden en iyi şekilde faydalanabilmek için geri dönüşümü büyük önem kazanmaktadır.

Atık lastiklerin geri dönüşümü için değerlendirme alanları dört farklı yöntemden oluşur.

- Doğrudan değerlendirme
- Malzeme olarak değerlendirme
- Termik değerlendirme
- Hammadde olarak değerlendirme

2.4.1 Doğrudan Değerlendirme

Atık lastikler ömrünü tamamladıktan sonra fiziksel ve kimyasal işleme uğramadan doğrudan tekrar kullanılabilirler. Farklı alanlarda bu şekilde kullanılan pek çok lastik bulunmaktadır.

Araç lastiklerinde dış kalınlığı lastiğin yol kontrolünde önemli bir özellik olup bu kalınlığın 1,6 mm'nin altına düştüğü durumlarda lastik değişimi yapılır ve bu lastikler bir depoda toplanarak tekrar kullanılmak amacıyla piyasaya sürülür. Böylelikle atık lastiklerin depolanması ya da yığılmasında %5-%10 arası bir azalma olmuştur (Gönüllü 2204, Batır 2002).

Amerika'da atık lastikler deniz altlarında resif olarak kullanılarak doğrudan değerlendirilmiştir. Lastik resifler, balık ekosistemi için bir yaşam alanı sağlar ve gelgit fırtına gibi olayların etkisiyle su altında bir doğal alan yaratır. Lastiklerin resif olarak kullanılması Resim 2.2'de görülmektedir.



Resim 2.2 Resif olarak kullanılan lastik yığını (İnt. Kyn. 8).

Atık lastiklerin bir diğer farklı kullanım şekli de ev yapımında kullanılmalarıdır. Bu şekilde yapılan bir evde yaklaşık 3.000 adet lastik kullanımı olmuştur (USEPA 1992).

Bunların dışında atık lastikler doğrudan motor sporları parkurlarında, oyun parklarında, köprü ayaklarında kaplama işinde, deniz taşıtları yanaşma bölgelerinde, erozyonla mücadelede, dalga kırıcı olarak ve yolların stabilize edilmesi gibi pek çok alanda kullanılabilir (RMA 2006, Gönüllü 2004).

2.4.2 Malzeme Olarak Değerlendirme

Fiziksel veya kimyasal işlem uygulanarak lastiklerden faydalanılmaktadır. Lastikler fiziksel yöntemlerle ayrıştırılarak içerisindeki malzemeler kullanılabilir. Lastik üretiminde kullanılan materyaller çok güçlüdür ve binlerce kilometre asfaltın şiddetli temasına dayanıklı bir şekilde üretilir. Teknik açıdan, lastiğin kullanım süresi dolduğunda tüm kauçuk, çelik ve kumaş geri kazanılabilir (Tunç 2009).

Kullanılmış bir araç lastiğinin ağırlığı yaklaşık 9,1 kilogramdır. Lastikler kauçuktan meydana gelmiş olup bu kauçukların %35'i doğal %65'i sentetiktir. Bu kauçukların tamamı geri kazanılabilir. Kullanılmış bir kamyon lastiği ise 18,2 kg ağırlığında olup, bu ağırlığın %60 ile %70'i geri kazanılabilir kauçuktan oluşmaktadır (Sugözü 2009). Atık lastiklerden elde edilebilecek temel ürünlerin yüzde verileri Çizelge 2.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6 Atık lastiklerden elde edilebilecek ürünlerin yüzdeleri (İnt. Kyn. 4).

Ürün	Kamyon Lastiği	Endüstriyel Araç Lastikleri	Otomobil Lastiği
Kırıntı kauçuk	70	78	70
Çelik	27	15	15
Elyaf ve diğer katkıları	3	7	15

2.4.2.1 Kaplama

Atık bir lastiğin geri kazanılması için lastiğin gövdesinde herhangi bir zedelenme olmaması taban kısmında ise deformasyonların olması gerekir. Kaplama işlemi genellikle otobüs ve kamyon lastiklerine uygulanmakla birlikte bu işlem için bazı kriterlere bakılmalıdır. Kamyon lastiklerinde genellikle yeniden dış açma işlemi yapılır. Bu işlem için de lastik oluklarının gerekli dış derinliğine sahip olması gerekmektedir. Ayrıca lastiğin kaplanabilmesi için de sadece sırt ve yan kısımlarının aşınmış olması gereklidir. Lastiğin yan ve sırt taraflarında aşınmanın ötesinde çatlak olması durumunda kaplama işlemi yapılamaz (Batır 2002, İnt. Kyn. 9).

Kaplanmış lastikler yeni lastiklerle aynı güvenlik ve performans standartlarına sahiptir. Lastiklerin tekrar kaplanması lastik depolama alanlarının artmasını sağlar bu avantajın yanı sıra yeni lastik üretimi için kullanılan yağ korunmuş olur ve hem satıcı hem de üretici için ekonomik katkı sağlar. Kaplanmış lastikler yeni üretilmiş lastikler ile benzer dayanıklılık gösterir ve aynı yolu kateder. Buna rağmen maliyet olarak yeni üretim

lastiklere göre %50 daha az maliyetle kaplanır. Sonuç olarak lastiklerin kaplanması lastik depolama, yığın gibi oluşumların azalmasına neden olacağından yangın gibi felaketlerin riskini düşürür (Batır 2002).

Yeniden kaplanmış lastikler maliyet açısından uygun olduğundan daha çok ticari olarak çalışan kamyonlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda Amerika ve Avrupa Birliği ülkeleri de kaplanmış lastik üretimini teşvik edici çalışmalar yaparak kaplanmış lastik üretimini arttırmayı istemektedir. İtalya’da yapılan düzenlemede stepne lastiğinin kaplanmış olması durumunda alıcılara %20 teşvik verilmesi kararlaştırılmıştır (Anonim 1992).

2.4.2.2 Parçalama ve Granüle Etme

Atık lastikleri fiziksel olarak değerlendirme yönteminden diğeri ise lastiği parçalayarak granül haline getirme işlemidir. Bu işlemi çeşitli parçalama makineler ile yapmak mümkündür. Parçalama sistemleri istenilen granül boyutuna ve özel amaçlara yönelik olmak üzere lastikleri parçalar. Parçalanmış lastiğin granül ve toz haldeki kullanım alanları büyük boyutlu parçalara nazaran çok daha geniştir. Atık lastiklerin parçalanmasında mekanik parçalama ve nitrojenle parçalama yöntemleri kullanılmaktadır (Tunç 2009).

2.4.3 Termik Değerlendirme

Atık lastikler kendini oluşturan malzemelerin %90’dan fazlasının organik olması nedeniyle yüksek ısıya sahiptir. Bu durum atık lastiklerin yakıt olarak kullanılması için bir nedendir. Çimento fabrikalarında, termik santrallerde elektrik üretiminde, kağıt vb. endüstriyel işletmelerde atık lastikler yakıt olarak kullanılmaktadır.

Atık lastiklerin odun ve kömüre göre ısıl değeri çok daha yüksek olup diğeri yakıt çeşitleri ile alt ısıl değer ve emisyon değerlerinin karşılaştırması Çizelge 2.7’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.7 Lastik ve farklı yakıtların ısı değeri ve emisyon değerlerinin karşılaştırılması (WBCFSD 2008).

Yakıt	Alt Isıl Değer (MJ/kg)	Emisyon Değerleri	
		kg CO ₂ /ton	kg CO ₂ /GJ
Odun	10,2	1 122	110
Kömür	27	2 430	90
Lastik	32	2 270	85
Doğalgaz	39	1 989	51
Motorin	46	3 220	70

Yakma ünitelerinde kullanılan atık lastikler bütün granüle ya da çelik tellerinden ayrılmış halde yakma işlemine tabi tutulurlar. Lastiğin parçalanması ve çelik tellerinden ayrılması işletmeye maliyet getireceğinden dolayı lastiği doğrudan yakmak en ekonomik yöntemdir. Ancak bunun seçimi işletmenin koşullarına bağlıdır. Atık lastikler parçalanarak ya da bölünerek yakılmakta ve ortaya çıkan ısı ile buhar ve elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir. Ancak lastiği bu şekilde yakıt olarak kullanan işletmelerin oluşacak hava kirliliğine karşı önlem almaları gerekli aparat ve donanımları bulundurmaları gereklidir (Tunç 2009, TWGBC 1999).

Çimento fabrikaları atık lastiklerin termik değerlendirme yöntemi olarak en çok tercih edildiği alanlardan biridir. Çünkü çimento üretimi için yüksek sıcaklık gereklidir. Ayrıca çimento fabrikalarının kurulduğu bölgeler genelde merkezi yerleşkelerin bulunduğu bölgelere uzak kurulduklarından dolayı buralarda atık lastiklerin kullanılması elverişlidir. Amerika, Kanada, Japonya, Avrupa'daki birçok tesiste bütün veya parçalanmış lastiklerin yakıt olarak kullanımı ile ilgili veriler bulunmaktadır (Ertas 1997).



(a)

(b)

Resim 2.3. Çimento fabrikasında atık lastik kullanımı a) Yakma fırınına doğru giden lastikler (İnt. Kyn. 10). b) Depolama alanında bekleyen lastikler (İnt.Kyn. 11).

Elektrik üretim faaliyetleri atık lastiklerin değerlendirilmesinde bir diğer örnektir. Almanya'daki bir tesis ısınma, civar yerleşim yerlerine elektrik ve buhar ihtiyacı ve proses buharı üretmek amacıyla yılda yaklaşık olarak 50.000 ton lastik yakmaktadır. 1300°C'de gerçekleşen yanma işlemiyle curüf, çinko içeriği fazla olan toz ve kireçtaşı meydana gelmektedir. Bu oluşunların geri dönüşüm ve tekrar kullanımı için ilave işlemler yapılmaktadır (Yeşilata 2007).

2.4.4 Hammadde Olarak Değerlendirme

Atık lastiklerin yakılması yerine günümüzde lastiklere piroliz işlemi uygulayarak elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünleri kullanan firmalar kurulmaya başlanmıştır. Teknik olarak, piroliz ısı ile organik kimyasal bağların kırılması prosesidir. Lastiklerin pirolizi ile katı ürün karbon siyahı, sıvı ürün olan piroliz yağı, gaz ve çelik tel oluşur. Genellikle pirolizde belli sıcaklığa kadar sıvı ve gaz ürünlerin miktarlarında artış olurken, belli sıcaklıktan sonra sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında ise artış görülmektedir. Hurda Lastik Yönetim Konseyi (Scrap Tire Management Council) verilerine göre ortalama bir lastik 4 litre yağ, 3 kg. karbon siyahı, 1,5 kg gaz ve 1 kg çelik ve kül üretir (TWGBC 1999). Lastiğin pirolizi sonucu elde edilecek ürün yüzdeleri Çizelge 2.8'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.8 Lastiğin pirolizi sonucu yaklaşık elde edilen ürünler (%) (Sugözü 2009).

Lastiğin Pirolizi Sonucu Elde Edilen Ürünler (%)	
Solventler	3
Ağır yağlar	1
Orta yağlar	2
Hafif yağlar	20
Çelik	12
Piroliz prosesi için yakıt	12
Fazla gaz	13
Kurum	37

Piroliz atık lastiklere uygulanan diğer tüm yöntemlere göre daha güvenli, işletmeler açısından daha ekonomik ve daha kazançlı olan yöntemdir. Çünkü pek çok avantaja sahiptir. Bunlar;

- Atık oluşturmada lastiklerin %100 geri dönüşümünü sağlar.
- Piroliz yönteminde hiçbir kimyasal madde kullanılmadığından dolayı çevreye zarar verilmez
- Pirolizin oluşumdan oksijen tüketimi daha azdır ve daha az hava emisyonları salınır.
- Proses boyunca elektrik üretimi veya ısıtma amaçlı olarak kullanılacak yakıt üretilir.
- Piroliz sonucu oluşan ürünlerin tamamı piyasa değeri olan sanayi hammaddeleridir. Ülkemiz bu hammaddelerin büyük kısmını dışarıdan temin etmektedir.
- Gaz, piroliz yağı, kömür elde edilerek petrokimya endüstrisinde ve diğer benzeri uygulamalarda yakıt olarak kullanılırlar (Eken 2007, İnt. Kyn. 12).

2.5 Piroliz

Piroliz, büyük moleküllü polimerlerin oksijensiz ortamda sıcaklık etkisiyle parçalanmasıdır. Piroliz işlemi indirgen, yükseltgen, inert ve vakum ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak gerçekleşmektedir. Bozunma sırasında meydana gelen zincir kırılmaları ve bağ kopmaları birçok reaktif organik bileşiklerin meydana gelmesini sağlar. Oluşan bileşikler de kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar (Kangallı 2007). Piroliz sonucu oluşan bu ürünlerin miktarı birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Piroliz işlemi uzun yıllar kullanılan bir yöntem olmakla birlikte katı, sıvı, organik bileşikler ve gaz ürün üretimleri için kullanılan bir tekniktir. Piroliz bilhassa metanol, asetik asit ve evsel amaç için katı ürün üretiminde kullanılan tek yöntemdir (Maggi and Delmond 1994).

Piroliz yöntemini iki gruba ayırmak mümkündür. Bu gruplandırmada dikkate alınan faktörler; ısıtma hızı veya piroliz ortamıdır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz; ortamına göre ise basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (inert, indirgen veya yükseltgen) piroliz olarak sınıflandırılır (Kangallı 2007). Isıtma hızına göre yapılan sınıflandırmada önemli çalışma koşullarının sınırları Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9 Piroliz için temel çalışma koşulları (Bahng *et al.* 2009).

	Yavaş piroliz	Hızlı piroliz	Flaş Piroliz
Piroliz sıcaklığı (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Isıtma hızı (°C/dak)	0,1-1	10-200	>1000
Parçanın büyüklüğü (mm)	5-50	<1	<0,2
Katının kalma süresi (dak)	300-550	0,5-10	<0,5

2.5.1 Yavaş Piroliz

Çok uzun yıllardır özellikle kömür üretimi için kullanılan ve ısıtma hızının düşük tutulduğu (0,1-1°C/min) genel bir piroliz işlemidir. Düşük ısıtma hızı piroliz sonucu elde edilen katı madde miktarının sıvı ve gazlara göre daha fazla miktarda olmasına neden olur. Düşük ısıtma hızı maddenin reaktör içinde daha uzun süre kalmasını sağlar. Bu nedenle, gaz fazı katı ürünler oluşturmak üzere diğer maddelerle reaksiyona girme eğilimi gösterir (Demirbaş *et al.* 2002, Goyal *et al.* 2008).

2.5.2 Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz sıvı ve gaz üretimini arttırmak için yavaş pirolize göre daha çok tercih edilen bir işlemdir (Demirbaş *et al.* 2002, Goyal *et al.* 2008, Bridgewater 2003). Bunun nedeni yüksek ısıtma hızının 10-200°C/dak arasında değişkenlik göstermesidir. Hızlı piroliz birkaç saniye veya daha az zaman içerisinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, kimyasal reaksiyon kinetiği, ısı ve kütle transfer işlemleri ve faz geçişleri ürün dağılımlarında önemli görev üstlenmektedir (Bridgewater 2003). Hızlı pirolizin temel özelliklerini Bridgewater ve arkadaşları belirtmiş ve son 20 yılda ilerleyen temel süreçleri açıklamışlardır. Akışkan yataklı reaktörler pilot ölçekli reaktörlerin içinde hızlı piroliz yönteminde kullanım açısından en elverişli yöntem olduğu düşünülmektedir. Piroliz sıvısı veriminde hızlı piroliz en etkili yöntemdir. Yaklaşık 500°C' de en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmektedir (Hicks and Probststein 1983).

2.5.3 Flaş Piroliz

Hızlı pirolizin gelişmiş türü olan flaş pirolizde, ısıtma hızı çok daha yüksektir. Flash pirolizde birkaç saniye içerisinde birden fazla reaksiyon oluşmaktadır (Demirbaş *et al.* 2002). Flaş piroliz için uygun reaktörler; akışkan yataklı reaktörler, dönen koni reaktörü, vakum piroliz reaktörü, sürüklenen akış reaktörü ve çift vidalı reaktörlerdir. Akışkan yataklı reaktörler flaş piroliz için en uygun yöntemdir (Goyal *et al.* 2008, Hicks and Probststein 1983).

Yavaş pirolizde ısıtma hızı düşük tutularak piroliz süresi uzatılır. Burada en önemli faktör ise sıcaklık ve süredir. Hızlı pirolizde yavaş pirolizin tersine ısıtma hızı yüksek tutulup reaksiyon süresi kısaltılır. Hızlı piroliz için önemli etkenler ise; sıcaklık ve sürenin dışında partikül büyüklüğü, basınç ve ortamdır.

Yavaş piroliz ile hızlı piroliz karşılaştırıldığında uçucu ürün verimi açısından farklılık görülmektedir. Hızlı pirolizde gaz ürün verimi daha yüksektir. Bunun sebebi ise; yavaş pirolizde düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı buhar faza geçen birincil uçucu ürünlerin tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermeleridir. Reaksiyonlar karbonize olmuş katı ürün oluşana kadar devam etmektedir (Kangallı 2007).

Genellikle pirolizde belli sıcaklığa kadar sıvı ve gaz ürünlerin miktarlarında artış olurken, belli sıcaklıktan sonra sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında ise artış olmaktadır. Çok daha yüksek sıcaklıklarda ise gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarı artmaktadır. Bu yüzden istenilen ürünlerin miktarlarına göre sıcaklık ve ısıtma hızının seçilmesi gerekmektedir (Kangallı 2007).

2.6 Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizde işleminde ürün miktarında etkili olan önemli faktörler ısıtma hızı ve sıcaklıktır. Bunların yanında reaksiyon süresi, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör ve reaktör çeşidinin de etkileri olmaktadır.

2.6.1 Sıcaklık

Piroliz işleminde seçilen sıcaklık özellikle uçucu madde miktarı ve bileşimini etkilemektedir. Sıcaklığın artmasıyla katı ürün miktarı azalmaktadır. Sıvı ve gaz ürün miktarı ise belli bir sıcaklığa kadar (~500°C civarı) artmakta, daha yüksek sıcaklıklarda gaz ürün miktarı artmaya devam ederken sıvı ürün miktarı ise azalmaktadır.

Sıcaklığın piroliz üzerindeki etkisi ürün miktarının yanısıra ürün bileşiminde de vardır. Karbonoksitler, hidrokarbonlar ve hidrojenin miktarları farklı sıcaklıklarda değişkenlik göstermektedir. Hidrojen ve hidrokarbonlar düşük sıcaklıklarda az iken karbonoksitler daha çoktur. Sıcaklık arttıkça hidrokarbonlar artar. Bunların artışı hidrojen oluşumunun yoğun olduğu 700°C'ye kadar devam eder. Yine sıcaklık artışına bağlı olarak karbonoksitler ve hidrokarbonlar gittikçe azalır (Klass 1998).

2.6.2 Isıtma Hızı

Yavaş, hızlı ve flaş piroliz olmak üzere ısıtma hızı açısından üç tür piroliz vardır. Hızlı piroliz bir kaç saniye veya daha az zamanda meydana gelir ve özellikle sıvı ürün üretiminde en etkili yöntemdir. Yavaş pirolizde ise ısıtma hızı düşük tutularak piroliz süresi saatler sürece kadar uzatılır. Yavaş pirolizde katı ürün miktarı daha fazla elde edilir. Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında uçucu ürün verim açısından farklılık vardır. Hızlı pirolizde uçucu ürün verimi daha yüksektir. Yavaş pirolizde sürenin uzun olması nedeniyle buhar fazı ortamı terk etmeye vakit bulamadan diğer ürünlere dönüşür. Flaş piroliz ise hızlı pirolizden bile daha hızlı olup birkaç saniyede birkaç kere reaksiyon oluşmaktadır (Klass 1998).

2.6.3 Parçacık Boyutu

Parçacık boyutu pirolizde ısı ve kütle transferi açısından etkili olmaktadır. Parçacık boyutunun artması ısı ve kütle transferine olan direnci arttırır ve oluşan ürünlerin verimini, bileşimini etkiler. Kullanılan reaktör türüne bağlı olarak parçacık boyutunun etkisi farklı şekillerde gözlemlenir. Örneğin serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık boyutu pirolizde kalma süresini etkilerken, akışkan yataklı reaktörlerde ise parçacık boyutu minimum akışkanlaşma hızına etki eder (Eken 2007).

2.6.4 Piroliz Ortamı

Pirolizin gerçekleşeceği ortam ürün dağılımı ve yapısını etkileyen bir faktördür. Piroliz, normal, sürükleyici gaz (N₂, He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı gibi ortamlarda meydana gelmektedir.

Piroliz ortamında sürükleyici gaz olarak N₂, He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır. Bu gazlar ortamın inertliğini sağlamaktadır. Oluşan uçucuların da ortamdan uzaklaştırılmasında önemli rol oynar. Sürükleyici gaz ile sıvı ürün veriminde artış sağlanmaktadır. Sürükleyici gaz piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde uzaklaştırır ve ısı parçalanma, yoğunlaşma ve polimerleşme gibi ikincil reaksiyonların oluşmasını engeller (Hicks and Probst 1983).

2.6.5 Reaksiyon Süresi

Literatürde piroliz ürün dağılımına reaksiyon süresinin de etkisi olabileceği görülmüştür. Rahman ve arkadaşları tarafından dört farklı katı atığa farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde piroliz işlemi uygulanmıştır. Yapılan piroliz işlemlerinden sonra maksimum sıvı ürün verimine 600°C'de ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta da reaksiyon süresinin 35 dakikadan 5 dakikaya indirilmesinin, sıvı ürün verimini %16'dan % 27,6'ya yükselttiği gözlenmiştir (Rahman *et al.* 2001).

2.6.6 Basınç

Piroliz ortamındaki basınç uçucu madde verimini etkilemektedir. Yüksek basınçta parçalanma reaksiyonları hızlanarak, hafif hidrokarbon gaz miktarı artmakta, düşük basınçta ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır (Hicks and Probst 1983).

2.6.7 Katalizör

Piroliz işleminde kullanılacak olan katalizörün çeşidi, yüzey alanı, gözenek genişliği ve asitliliğine göre oluşan ürün verimlerinin değiştiği literatür çalışmalarında yer almaktadır. Örneğin; zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin, dizel yakıt ve diğer hidrokarbon ürünler elde edilmektedir (Williams and Chishti 2000).

2.7 Atık Lastiklerin Piroliz Ürünleri

Piroliz sonrası elde edilen ürünler; karbon siyahı, piroliz yağı ve gazdır. Kullanılan atık lastik çeşidi (kamyon, otomobil, bisiklet, ağır vasıta lastikleri gibi) elde edilecek olan ürün miktarını ve özelliklerini etkilemektedir. Piroliz ürünlerinin verimini, piroliz işlemi sıcaklığı ve ısıtma hızı, reaktör çeşidi gibi faktörler etkilemektedir. Örneğin, düşük ısıtma hızında buhar faza geçen birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri verdiği için katı ürün miktarı fazla olurken, yüksek ısıtma hızında gaz ürün miktarı daha fazla olmaktadır.

Piroliz sonrası oluşan ürünlerin ve yan ürünlerin değerleri Çizelge 2.10' da görülmektedir.

Çizelge 2.10 Atık lastiklerden elde edilen ürünlerin yaklaşık miktarları (İnt. Kyn. 13).

Ürün	(%)
Pirolitik yağ	35-45
Karbon siyahı	30-35
Gaz	10-15
Çelik tel	10-12

2.7.1 Karbon Siyahı

Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma, termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen çok ince toz halindeki gözeneksiz, yapısal olarak grafit benzeyen karbon taneleri " Karbon Siyahı" olarak adlandırılır. Piroliz işlemine giren lastiğin cinsine bağlı olarak %30-35'i karbon siyahı Resim 2.4' de elde edilir.

Karbon siyahı yapısına ve kullanım oranına bağlı olarak günümüzde birçok sanayi kolunda temel hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Karbon siyahı kauçuk içerikli malzemelerin dayanıklılığını ve performansını arttırmada önemli rol oynamaktadır.

Atık lastiklerin pirolizi sonucu oluşan karbon siyahının normal karbon siyahına oranla daha ekonomik olduğu için farklı sanayi kollarında katkı ve dolgu maddesi olarak kullanımı mevcuttur. Karbon siyahının kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamaları ve sanayii dalları: Kauçuk hamurla karışım (lastik üretimi), kablo, konveyör bant, hortum, paspas, siyah poşet, araba yedek parçaları, ısı yalıtım, kauçuk malzemelerde boya maddesi, taban malzemesi, plastik ve yangın söndürme sistemleridir (İnt. Kyn. 14).



Resim 2.4 Karbon siyahı.

2.7.2 Piroliz Yağı

Piroliz reaktörünü gaz fazında terk eden hidrokarbon buharının soğuma etkisiyle yoğunlaşmasıyla elde edilir. Atık lastiklerin cinsine bağlı olarak %35-45 arasında piroliz yağı elde etmek mümkündür. Resim 2.5'de piroliz sonrası oluşan pirolitik yağların resimleri görülmektedir.



Resim 2.5 Piroliz yağı

Piroliz yağı C₆-C₂₄ aralığında kompleks organik bileşikler içeren kaliteli bir yakıttır. Benzen, toluen, ksilen, limonen gibi değerli hafif hidrokarbonları içerir. Pirolitik yağda naftalin, fenantren, fluoren ve difenil gibi polisiklik aromatikler büyük yer tutar. Sıcaklığın artması bu bileşiklerin konsantrasyonlarını da arttırmaktadır (İnt. Kyn. 15).

Piroliz yağı, petrokok ve linyit kömürüne göre iki kat daha fazla ısıl kapasiteye sahiptir. Bu nedenle piroliz yağları sanayide elektrik üretimi ve yakıt üretimi için alternatif enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.. Ayrıca düşük kükürt oranı sayesinde daha az karbondioksit salınımı sağlar. Piroliz yağı özellikle alçı üretim tesisleri, asfalt plantları, döner kurutucu sisteme sahip fabrikalar, çimento fabrikaları gibi farklı işletmelerde sanayi yakıtı olarak kullanılabilir. Rafinasyon işlemi uygulanarak piroliz yağlarını daha kaliteli ürünlere dönüştürmek mümkündür. Distilasyon ile sıvı yakıt pazarında değeri olan fraksiyonlarına ayrılabilir ve bu alt ürünlerin safsızlıklarını gidererek piyasaya sunulabilmektedir.

2.7.3 Gaz

Piroliz işleminde, yoğunlaşmayan ve sistemi gaz olarak terkeden üründür. Sistemde gerçekleştirilen piroliz işlemi ile %10-15 oranında yanıcı gaz elde edilir. Bu gaz ürünün içeriği; CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ ve biraz C₃'lü (propan vb) ve C₄'lü (bütan vb) hidrokarbon bileşenler ile H₂, CO, CO₂'dir. Gazlar ayrıştırılarak farklı alanlarda kullanılabilir. Metan ve etan karışımı doğal gaz olarak değerlendirilebilir. Fosil doğal gazlarda etan oranı % 2'yi nadiren geçerken pirolizden elde edilen doğal gazda bu oran %10'un üzerindedir. Bu nedenle piroliz gazı, gaz kimya endüstrisi hammaddesi olarak fosil doğal gaza oranla ortalama olarak 25 kat daha değerlidir (İnt. Kyn. 14)

Çizelge 2.11 'da piroliz işleminden elde edilen gaz ürünün bileşenleri verilmiştir.

Çizelge 2.11 Gaz ürün bileşenleri (Islam *et al.* 2011).

Bileşen	Hacimsel %
CH ₄	18,41–21,00
C ₂ H ₄	7,32–11,22
C ₂ H ₆	5,30–9,40
C ₃ H ₆	5,75–10,62
C ₃ H ₈	2,25–4,60
C ₄ H ₆	3,11–4,31
C ₄ H ₈	7,52–15,65
C ₄ H ₁₀	1,42–4,64
C ₅ H ₁₀	0,7–1,85
C ₅ H ₁₂	1,12–3,70
C ₆ H ₁₂	0,55–1,65
C ₆ H ₁₄	1,3–1,85
CO	3,3–4,50
CO ₂	8,00–10,23
H ₂	14,11–18,10
N ₂	3,00–3,07
ÜİD	37,85–40,72 MJ/m ³

2.7.4 Çelik Tel

Çelik teller lastiklerin yapısını kuvvetlendirmek amacıyla kullanılır. Bu teller piroliz işleminden önce çıkarılabilir ya da lastiklerle birlikte parçalanırlar. Çelik teller piroliz işlemi sonunda herhangi bir değişime uğramadan katı ürün içerisinde kalırlar ve reaksiyonla bu üründen ayrılırlar. Atık lastiklerin cinsine bağlı olarak piroliz işlemi sonucu lastik ağırlığının %10-12'si kadar hurda çelik tel Resim 2.6'da elde edilmektedir. Hurda çelik preslenerek satışa hazır hale getirilir ve genel kullanım amacına uygun olarak hurdacılara satılabilir (Islam *et al.* 2011).



Resim 2.6 Çelik tel.

2.8 Kükürt Giderimi (Desülfürizasyon)

Kükürt bileşikleri, petrol ürünleri içerisinde ve genellikle ağır yapılı ürünlerin içerisinde, hem alifatik hem de aromatik formda bulunurlar (Ali *et al.* 1991, Aitani *et al.* 2000). Bu ağır yapılı ürünler genellikle katalitik kraking yöntemi ile daha hafif yapılı ürünlere dönüştürülebilmektedirler. Bu işlem sırasında çoğu kükürt bileşikleri geleneksel hidro-desülfürizasyon (HDS) işlemi ile petrol ürünlerinden ayrılmaktadır (Aitani *et al.* 2000). Ancak bu işlem ile bütün kükürt bileşikleri bertaraf edilememektedir. Bu bileşikler tiofenler ve bazı aromatik kükürt bileşikleri olan dibenzotiofen ve türevlerinden olan dimetilbenzotiofenlerdir. Kükürt ham petrol ürünlerinde bulunan en önemli zararlı bileşiklerden biridir. Yapılan bazı araştırmaların sonuçlarına göre, genellikle kükürt içeren bileşikler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Yürüm 1994, Atar 1978).

- Tiyoller(Merkaptanlar)
- Sülfürler(Tiyoeterler)
- Disülfürler(Ditioeterler)
- Tiyofen veTürevleri

2.8.1 Tiyoller (Merkaptanlar)

R-SH genel formülü ile gösterilirler. Alifatik ve aromatik tiyoller olmak üzere ikiye ayrılırlar. Tiyoller zayıf asidik özellik gösteren kararsız bileşiklerdir.

2.8.2 Sülfürler (Tiyoterler)

R-S-R genel formülü ile gösterilirler. Aromatik, halkalı ve alifatik sülfürler olmak üzere üçe ayrılırlar. Aromatik sülfürler çok kararlı bileşiklerdir. Alifatik sülfürler daha kararsız olup uygun koşullarda hidrojene, doymamış bileşiklere ve hidrojen sülfüre indirgenirler (Yürüm 1994).

2.8.3 Disülfürler (Ditioeterler)

R-S-S-R genel formülü ile gösterilirler. Kararlılıkları ve verdiği tepkimeler açısından tiyollere benzerler.

2.8.4 Tiyofen ve Türevleri

Bu gruptaki kükürt bileşikleri çok kararlıdır. Başlıca tiyofen bileşikleri; tiyofen, benzotiyofen ve dibenzotiyofendir (Atar *et al.* 1977).

Yakıttaki kükürt başlıca;

- Yakıtta hoş olmayana bir koku verir.
- Yanma sonucu zararlı SO₂ bileşimini atmosfere salar.
- Yakıtın rengini bozarak sarı bir hal almasına ve yakıtın reçineleşmesine neden olur.
- Her aşamada yakıtın bulunduğu kap ile etkileşerek korozyona sebep olur.
- Yanma sonucu yağlama yağı ile reaksiyona girerek yağlayıcılık özelliğini bozar.

Yakıtlarda kükürdün uzaklaştırılması bu nedenlerden dolayı büyük önem arz etmektedir. Avrupa Birliği ve Amerika tarafından yapılan çalışmalar sonucunda dizel ve benzinli motorlarda kullanılan yakıtlarda kabul edilebilir kükürt miktarı 50 ppm'e düşürülmüştür. Bu miktar 2010 yılından itibaren 10 ppm olarak kabul edilmiştir (ESFG 1999).

İlerleyen zamanlarda gerekli yakıt özelliklerini sağlamak için kükür giderimi üzerine daha fazla çalışma yapılarak istenilen sınır değerlere ulaşılması amaçlanmaktadır. Yakıtlardaki kükürdün giderilmesi için HDS gibi bazı teknikler uygulanmaktadır. Bu tür teknikler bazen yakıtın kalitesini olumsuz etkilemekte ve tahmin edilen kükürt giderimi yapılamamaktadır. Ayrıca HDS tekniği yüksek sıcaklık ve basınçlarda çalışmayı gerekli kıldığından yüksek enerji gideri olan bir prosestir. Bu nedenle son yıllarda oksidatif desülfürizasyon (OD) tekniklerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar artmaktadır.

Oksidatif desülfürizasyon yöntemi zorlayıcı koşullar gerektirmeyen düşük maliyetli prosesler ile gerçekleştirilebilmektedir. Oksidatif desülfürizasyon, bir oksijen kaynağı ile sıvı yakıtın temas ettirilmesi yoluyla kükürt içerikli bileşenlerin oksidasyonu esasına dayanır. Oksidatif desülfürizasyon iki temel aşamadan oluşur. İlk aşamada uygun bir oksitleyici ile organik kükürt bileşikler oksitlenir. İkinci aşamada oksitlenmiş kükürt bileşikler yakıttan ayrılır (Bunthid *et al.* 2010)

Oksidatif desülfürizasyon, tiyofenlerin uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. Bu yöntem ile tiyofenler kükürt oksitlere ve sülfonlara dönüştürülerek yakıttan uzaklaştırılır (Yang *et al.* 2018). Bu yöntem ile en etkin şekilde ayrılan bileşikler tiyofen türevleridir. Benzotiyofenler ise sterik engellemeler nedeniyle diğer tüm yöntemlerle giderimi en zor bileşiklerdir. Ancak oksidatif desülfürizasyon ile giderimleri diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek olmaktadır (Ma *et al.* 2010).

2.9 Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar

Günümüzde atık lastiklerin pirolizi ile ilgili pek çok çalışma yapılmasının yanı sıra birçok ülkede, lastiklerin pirolizini yapan kurulu tesisler de bulunmaktadır. Lastiklerin pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün ekonomik olarak değerlendirilebilir nitelikte olup literatürdeki çalışmaların çoğu bu ürünlerin karakterizasyonu ve değerlendirilmesine yöneliktir.

Napoli ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 1 cm boyutunda parçalanmış lastikleri 380, 450, 550°C piroliz sıcaklığında, azot atmosferinde (0,2 L/dak) piroliz ederek, çıkan

ürünlerin değerlendirilebilir olup olmadığını araştırmışlardır. Elde edilen katı ürünün karbon içeriği, ısıl değeri ve partikül madde dağılımı kömüre yakın çıkmış, bu nedenle enerji santrallerinde ön ısıtıcılarda kömür yerine kullanımının söz konusu olabileceği söylenmiştir. Sıvı üründe yapılan FT-IR ve GC analizlerinde, yapının daha çok etilbenzen, ksilen ve limonenden oluşan aromatik yapıda olduğu ve 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün 36,5 MJ/kg gibi yüksek ısıl değere sahip olmasından dolayı yakıt özelliği gösterdiği görülmüştür. Çıkan gaz ürünün ise CH₄, C₂H₄, C₂H₆ gibi hafif hidrokarbonlardan oluştuğu ve ısı geri kazanımında kullanılabilmesi belirtilmiştir. Böylece piroliz sonucu elde edilen tüm ürünlerden alternatif yakıt olarak yararlanılabileceği sonucuna varılmıştır (Napoli *et al.* 1997)

Cunliffe ve Williams tarafından yapılan çalışmada, atık lastikler parçalanarak statik yataklı kesikli reaktörde 5°C/dak ısıtma hızında, 450-600°C arasında piroliz edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı ürün verimi yaklaşık %38 iken sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi %58'den %53'e azalmış, gaz ürün verimi ise %4,5'dan % 8,9'a artmıştır. 450 °C'de piroliz edildikten sonra çıkan katı ürün 835-935 °C arasında su buharı/azot ve karbondioksit/azot gaz karışımları ile 20 °C/dak ısıtma hızında aktive edilmiştir. Böylece elde edilen katı ürünün BET yüzey alanı 61 m² den 640 m²'ye çıkartılarak aktif karbon olarak kullanımı sağlanmıştır (Cunliffe and Williams 1998).

Cui ve arkadaşları yaptıkları çalışmada iki farklı lastik için termogravimetrik analiz yapmış ve bu lastiklerde TG ve DTG eğrileri birbirine çok yakın çıkmıştır. Lastiklerin yaklaşık %64'ünün uçucu bileşiklerden, %32'sinin karbon siyahından ve %3'ünün külden oluştuğu görülmüştür (Cui *et al.* 1999)

Roy ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, lastikler 10°C/dak ısıtma hızında, 480 ve 520 °C'de, 10 kPa basınç ile vakum piroliz edilmiştir. Elde edilen katı ürünün yüzey alanı (95 m²/g) ve DBP sayısı (102 cm³/100 g), ticari karbon siyahı türleri (N100, N330, N660- BET; 36-138 m²/g, DBP; 90-113 cm³/100 g) ile karşılaştırılmış, düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta elde edilen katı ürünün karbon siyahı özellikleri taşıdığı görülmüştür. Bu çalışmaya göre, piroliz ile elde edilen katı ürünün konveyör bandı, plastik eşya yapımı ve yol dolgu maddesi olarak kullanımı mümkün olabilmektedir. Elde edilen sıvı

ürün ise, yüksek ısıl değeri (44 MJ/kg) ve kimyasal yapısı bakımından yakıt olarak kullanım için uygun görülmüştür. Yapılan distilasyon analizi sonucu sıvının, hafif fraksiyonları içeren kısmının BTEX, limonen gibi kimyasallar için hammadde olabileceği, ağır fraksiyonlu kısmının ise iyi kalite kok üretiminde kullanılabileceği vurgulanmıştır (Roy *et al.* 1999).

Laresgoiti ve arkadaşları yaptığı bir diğer çalışmada, lastikler 2-3 cm boyutunda parçalanmış ve 15 °C/dak ısıtma hızında, 400-700 °C'de, 1dm³/dak hızında azot gazı beslenerek piroliz edilmiştir. Yapılan GC/TCD ve GC/FID analizlerine göre çıkan gazın CO, CO₂, H₂S ve CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ gibi hidrokarbonlardan oluştuğu görülmüştür. Çalışmada, düşük piroliz sıcaklıklarında lastiğin bozunması tam olarak gerçekleşmediğinden ikincil reaksiyonların gerçekleştiği, bu durumda da C₁, C₂ ve C₃'lerin daha çok olduğu, sıcaklık arttıkça C₄'lü hidrokarbonların daha baskın olduğu gözlenmiştir (Laresgoiti *et al.* 2000).

Helleur ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 1 cm boyutunda parçalanmış lastikler, 550 °C piroliz sıcaklığında, sürükleyici gaz olarak azot kullanılarak 0,6 saniye hızlı piroliz edilmiştir. Elde edilen katı ürün için karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra 20 °C/dak ısıtma hızında, azot atmosferinde dört saat karbonizasyon, ardından 900 °C'de bir saat aktifleştirme yapılmıştır. Aktifleştirmenin ikinci aşamasında sürükleyici gaz CO₂ ve su buharı ile yer değiştirmiştir. Elde edilen katı ürünlerin sulu ortamda metilen mavisi, fenol ve ağır metal (Cu²⁺, Pb²⁺) gideriminde aktif karbon olarak kullanımının mümkün olduğu görülmüştür (Helleur *et al.* 2001).

Rodriguez ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, atık lastikler 2-3 cm boyutlarında parçalanarak 300-700°C piroliz sıcaklığında, azot atmosferinde piroliz edilerek, çıkan katı sıvı ve gaz ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Piroliz sıcaklığının 500°C'nin üzerinde ürün verimlerine etkisinin olmadığı, buna göre 500 °C'de katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin sırasıyla %44,8, %38, %17,2 olduğu görülmüştür. 500-700°C arasında katı üründe yapılan elementel ve ısıl değer analiz sonuçları birbirlerine ve kükürt değeri hariç ticari karbon siyahı değerlerine çok yakın çıkmıştır. Buna göre, lastiğin yapısındaki kükürtün %50'sinin piroliz işlemiyle katıda kaldığı, bu nedenle katı ürünün

toz halde karbon siyahı gibi kullanımının yarı destekleyici olabileceği belirtilmiştir. Yapılan GC/MS ve ısıl değer analizlerine göre ise sıvı ürünün karbon aralığının C₅—C₂₀ arasında olduğu ve 42 MJ/kg ısıl değere sahip olduğu, distilasyon analizlerine göre ise sıvı ürünün %60'lık kısmının kaynama noktası aralığının (150-370°C) dizel yakıtı benzediği görülmüştür. Çıkan gaz üründe ise yapı daha çok C₁—C₄ hidrokarbonlardan, bunun yanında da CO, CO₂ ve SH₂'den oluşmaktadır (Rodriguez *et al.* 2001).

Gonzalez ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 0,2-1,6 mm çapındaki araç lastikleri, 5-20 K/dak ısıtma hızında, 350-700°C piroliz sıcaklığında, atmosferik basınçta, 75 cm³/dak'lık azot akışı ile piroliz edilmiştir. Katı ürün verimi % 37-40, sıvı ürün verimi yaklaşık % 55 ve gaz ürün verimi % 4-11 çıkmıştır. 28 MJ/kg'lık ısıl değere sahip katı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi vurgulanmıştır. 550-575°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan ve hidroksil bileşiklerden oluştuğu bu nedenle kimyasal elde etmek için hammadde olarak veya sıvı yakıt olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. Elde edilen gaz ürünün ise H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ ve C₂H₆'dan oluştuğu görülmüştür (Gonzalez *et al.* 2001).

Pakdel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, atık lastikler vakum piroliz (<12 kPa) ile 440-570°C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Elde edilen sıvı ürün için GC/MS analizleri yapılarak lastiklerin pirolizi sonucu oluşan en baskın bileşik olan *dl*-limonen oluşumu incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda 480°C'de katı, sıvı ve gaz ürün verimleri sırasıyla %39,3, %53,7 ve %7 olarak vemen yüksek *dl*-limonen konsantrasyonu aynı sıcaklıkta sıvı ürün içerisinde %3,6 olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, 500°C'nin üstündeki sıcaklıklarda limonenin, trimetilbenzen, inden ve *m*-cymene'e dönüştüğü gözlenmiştir (Pakdel *et al.* 2001).

Leung ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, lastikler tüp reaktörde 1200 °C/dak ısıtma hızında, 500-1000°C'de, 0,12 Nm³/saat hızla azot gazı beslenerek piroliz edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı ürün verimi sıcaklık 500°C'den 800°C'ye çıktıkça %37'den %36'ya azalmış, 800°C'nin üstünde ise %34'e düşmüştür. Yapılan GC/TCD ve GC/FID analizlerine göre piroliz ile toplanan gazın H₂, CO, CO₂, H₂S ve CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆ gibi hidrokarbonlardan oluştuğu görülmüştür.

Piroliz sıcaklığı 500°C'den 900°C'ye arttıkça CH₄ içeriği azalmış, CO ve CO₂ artmıştır. C₂H₄, C₂H₆ içeriği sıcaklık 500°C'den 800°C'ye arttıkça artmış daha yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. C₃ ve C₄'lü bileşikler ise 500°C'den 700°C'ye arttıkça artmış daha yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. Gaz ürün için en yüksek ısıl değer 700°C'de 37 MJ/Nm³ olarak elde edilmiştir. Çalışmada, elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünün yüksek kalitede ticari değeri olduğu, bu nedenle de piroliz ile enerji geri kazanımının sadece gaz ürünü değil çıkan tüm ürünleri kapsamı gerektiği vurgulanmıştır (Leung *et al.* 2002).

Zabaniotou ve Stavropoulos yaptıkları çalışmada lastikleri 70-90°C/dak. ısıtma hızında, 390-890°C arasında, taşıyıcı gaz olarak 30 cm³/dak hızında He gazı kullanarak piroliz etmişlerdir. Piroliz sonucunda sıcaklık arttıkça katı ürünün veriminin azaldığı, sıvı ve gaz ürün veriminin ise arttığı gözlemlenmiştir. Çıkan katı ürüne aktifleştirmek için CO₂ ve buhar ile 950°C'de gazlaştırma işlemi yapılmış ve katı ürünün yüzey alanı 600 m²/g'a çıkartılarak ticari aktif karbon seviyesine ulaştırılmıştır (Zabaniotou and Stavropoulos 2003).

Williams ve Brindle yaptıkları çalışmada, 1-1,4 mm boyutunda parçalanmış lastikler ve 10°C/dak ısıtma hızında, 500°C'de, katalizörlü (zeolit) ortamda sabit yataklı reaktörde piroliz edilmiştir. Katalizör olarak Y-zeolit ve ZSM-5 kullanılan piroliz deneylerinde, gözenekliliği daha az olmasından dolayı ZSM-5 (CBV-400, CBV-780) katalizörlüğünde çıkan sıvı ürünün Y-zeolit katalizörlüğünde çıkana göre daha düşük aromatik bileşik içerdiği görülmüştür. Y-zeolit (CBV-400)'in silika/alumina oranı düşük olduğundan, yüksek yüzey aktivitesine sahiptir ve dolayısıyla Y-zeolit (CBV-780) ile karşılaştırıldığında daha yüksek aromatik hidrokarbon içerikli ürün elde edilmiştir (Williams and Brindle 2003).

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tellerinden ayrıldıktan sonra 13-15 mm boyutlarında parçalanan lastikler döner fırın reaktörde 450-650 °C arasında piroliz edilmiştir. Reaktör piroliz sırasında 0,5 rpm hız ile döndürülmüştür. Piroliz sıcaklığı 450°C'den 650°C'ye arttıkça katı ürün verimi %43,9'dan 38,8'e azalmış, gaz ürün verimi ise %13,1'den %18,3'e artmıştır. Sıvı ürün verimi yaklaşık olarak %43 civarında

çıkıştır. Elde edilen katı ürünün BET yüzey alanı değeri 89,1 m²/g çıkmıştır. Daha sonra katı ürün için 850-950°C arasında 0,3 L/dak'lık karbondioksit akışı ile yapılan aktifleştirme ile yüzey alanı 306 m²/g'a çıkarılmıştır. Elde edilen sıvı ürünün yüksek ısı değeri (40-42 MJ/kg), uygun viskozite (1,6-3,7 cSt) ve kükürt içeriği (%0,97-1,54) nedeniyle yakıt olarak kullanılabilceği belirtilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki en yüksek benzen, toluen, ksilen, stiren ve limonen konsantrasyonu sırasıyla %2,09, %7,24, %2,13, %5,44'dür. Distilasyon testi sonuçlarında sıvı ürünün %39,2-42,3'ünün hafif naftadan, %32,4-33,2'sinin orta naftadan, %25,5-28,5'inin ağır naftadan oluştuğu ve yakıt özelliği olarak dizele benzediği görülmüştür (Li *et al.* 2004).

Laresgoiti ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, lastikler 2-3 cm boyutunda parçalanmış ve 15°C/dak ısıtma hızında, 300-700°C piroliz sıcaklığında, 1dm³/dak hızında azot gazı beslenerek piroliz edilmiştir. Piroliz sıcaklığının 500°C'nin üzerinde olduğunu sıvı ve gaz ürün verimi açısından etkisinin olmadığı görülmüştür. 500°C piroliz sıcaklığında %45 katı ürün, %38 sıvı ürün ve %17 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 42,6MJ/kg, kükürt içeriği ise %1-1,4 bulunmuştur. Çalışmada piroliz sıcaklığı arttıkça sıvı ürünün aromatik içeriğinin arttığı görülmüştür. Buna göre, naftalen, fenantren, fluoren ve difeniller sıvı ürünün yapısında bulunan en belirgin polisiklik aromatikler olarak belirlenmiştir. Sıvı ürünün yakıt değerini araştırmak üzere distilasyon deneyleri yapılmış ve %20'lik kısmın 160°C'nin altında, %10'unun 160-204°C arasında, %35'inin ise 204-350°C arasında kaynadığı görülmüştür. Ticari yakıtlarla karşılaştırıldığında distilasyon aralıklarının dizele yakın olduğu görülmüştür (Laresgoiti *et al.* 2004).

Pozan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada atık lastiklerin fırın reaktörde, 900°C'de pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün aktif karbon olarak değerlendirilmesi olanakları incelenmiştir. Altı saat sonundaki fenol derişimleri dikkate alınarak Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilip karşılaştırılmış ve deneysel sonuçların Langmuir izotermiyle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Fenol derişiminin 100 ppm değerinden 500 ppm değerine yükselmesiyle 25°C'deki % adsorpsiyon değerinin 87'den 37'ye düştüğü görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinde aktif karbon miktarının artırılmasıyla, uzaklaştırılan % fenol miktarının da arttığı görülmüştür.

Çalışmada elde edilen 500 m²/g civarında yüzey alanına sahip aktif karbonun maksimum 1 gramı ile 500 ppm gibi yüksek bir derişime sahip olan fenol çözeltisinin %93,33'ünün tutabildiği görülmüştür (Pozan *et al.* 2005).

Huang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 1-3 mm çapında parçalanmış lastikler 500 ve 700°C'de piroliz edilmiş ve elde edilen katı ürünler için XRD analizi yapılarak sonuçlar ticari karbon siyahı HAF N660 ile karşılaştırılmıştır. Piroliz ile elde edilen katı ürünlerde, lastiğin karbon siyahına göre çok daha fazla inorganik madde içermesinden dolayı karbon siyahından farklı olarak ZnO ve ZnS piklerine rastlanmıştır. Bunun yanında, piroliz sıcaklığı arttıkça ZnS konsantrasyonunun da arttığı görülmüştür (Huang *et al.* 2005).

Unapumnuk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 1-2 mm boyutlarında parçalanmış lastikler 1, 5, 10°C/dak ısıtma hızlarında, 500-1000°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (0,47 L/dak) piroliz edilmiştir. Sıvı ürün verimi 550-600°C'de, 5 °C/dak ısıtma hızlarında en yüksek değerini almıştır. Sıvı ürüne uygulanan FT-IR, GC/MS analizlerine göre, yapı olefinik gruplardan ve aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Sıvı ürün yapısında bulunan en baskın bileşikler ise sikloheksan, benzen, naftalenin alkali izomerleridir. Çalışmada, piroliz koşullarını değiştirerek sıvı ürün kalitesinin artırılabilceğinin mümkün olduğu söylenmiştir (Unapumnuk *et al.* 2006).

Unapumnuk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 1-2 mm boyutlarında parçalanmış lastikler (TDF) 1, 5, 10°C/dak ısıtma hızlarında, 325- 1000°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (0,47 L/dak) piroliz edilmiştir. Çalışmada, TDF içerisindeki kükürdün piroliz sonrası katı üründen giderimi araştırılmıştır. Yapılan piroliz deneyleri sonucu kükürt giderim veriminin ısıtma hızı arttıkça arttığı, sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. Buna göre, en yüksek giderim 10 °C/dak ısıtma hızında, 350 °C'de elde edilmiştir (Unapumnuk *et al.* 2006).

Murugan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, parçalanmış atık lastikler vakum piroliz ile 450-650°C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Piroliz sonunda %50 sıvı, %40 gaz ve %10 katı ürün elde edilmiştir. Piroliz sonucu toplanan sıvı ürünün dizele eş değer

yakıt olarak kullanılmasının araştırıldığı bu çalışmada, %10, %30 ve %50 oranında sıvı ürün dizel yakıt ile karıştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda dizel ve sıvı ürün karıştırılan yakıtlarda yüksek viskozite ve düşük uçuculuk özelliğinden dolayı egzoz gazlarının sıcaklıkları dizele göre daha yüksek çıkmıştır. Hidrokarbon emisyonlarına bakıldığında, sıvı ürün yapısındaki PAH bileşiklerinden dolayı %10, %30 ve %50'lik karışımların hidrokarbon emisyonlarının dizelden sırasıyla %3, %15 ve %21 daha fazla çıktığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, CO ve NO_x emisyonları da karışımlarda dizele kıyasla daha fazla çıkmış, ateşlemede gecikme süresi daha uzun olmuştur. Sonuç olarak, aromatik içeriğin ve viskozitenin azaltılması ile sıvı ürünün dizel eş değeri yakıt olarak kullanılabilceği belirtilmiştir (Murugan *et al.* 2008).

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada lastikleri katalizörlü (Na₂CO₃, NaOH) ortamda, 20°C/dak. ısıtma hızında, 450-600°C arasında vakum piroliz (3,5-10 kPa) yaparak sıvı ürün verimlerindeki değişiklikleri araştırmışlardır. Çalışmada NaOH kullanılarak yapılan pirolizde en yüksek sıvı ürün veriminin %49,7 ile 480°C'de elde edildiği görülmüştür. Her ne kadar pirolizde ürün verimine önemli bir etkisi olmadığı görülse de, sıvı ürünün en baskın bileşimini oluşturan *dl*-limonen Na₂CO₃'ın katalizörlüğünde 500°C piroliz sıcaklığında %12,39 ile en yüksek değerini almıştır. Vakum piroliz sonucu elde edilen gaz ürünün bileşimini ise H₂, CO, CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆ gibi hidrokarbonlar oluşturmaktadır. Elde edilen pirolitik katının ise 67,96 m²/g BET yüzey alanı ile ticari karbon siyahı türleri N550 ve N660'ın arasında bir yüzey alanına sahip olduğu ve atmosferik basınçta yapılan pirolizlere göre katı ürünün yüzeyinde daha az kalıntı bileşik olduğu belirtilmiştir (Zhang *et al.* 2007).

Lopez ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada lastikler sürekli bir konik reaktör içerisinde 425-600°C sıcaklıklarında piroliz edilmiş ve %9,2-11,5 katı ürün, %44,5-55 sıvı ürün, %1,8-6,8 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün karbon aralığının C₅-C₁₀ arasında olduğu ve sahip olduğu limonen, izopiren ve BTX fraksiyonları nedeniyle yakıt ve kimyasal madde elde edilmesinde kullanılabilceği belirtilmiştir. Katı ürünün aktif karbon olarak kullanımında 120 m²/g'den düşük BET yüzey alanına sahip olmasından dolayı aktifleştirme işleminin yapılması, yüksek kükürt içeriğinin ise giderilmesi gerekliliği vurgulanmıştır (Lopez *et al.* 2010).

Lopez ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada granül hale getirilmiş atık lastikler atmosferik basınçta, 550°C'de piroliz edilmiş ve %40 katı, %46,1 sıvı ve %13,9 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Piroliz ile lastikte bulunan kükürdün %60'ı katı üründe kalmıştır. Elde edilen katı ürünün yapısı daha çok karbondan oluşurken, yapılan XRD analizi ile ZnO ve ZnS piklerine de rastlanmıştır. Katı ürünün BET yüzey alanı ise 64 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen sıvı ürünün karbon aralığı C₅-C₂₄ arasında olup 43,2 MJ/kg'lık ısı değere sahiptir. Sıvı ürünün yapı olarak %48'inin uçucu organik bileşiklerden, %34'ünün PAH'lardan, geri kalan kısmının ise alifatiklerden oluştuğu görülmüş, yoğunluk ve viskozitesine bakıldığında sıvı ürünün yapı olarak dizel benzediği belirtilmiştir. Piroliz sonucu çıkan gaz ürünün ise daha çok metan ve bütandan oluştuğu ve ısı değerinin 68 MJ Nm⁻³ olduğu belirlenmiştir (Lopez *et al.* 2011).

Dizel yakıtının oksidasyona tabi tutulmadan doğrudan ekstraksiyonu, kükürdün yaklaşık %45 civarında yakıttan uzaklaşmasını sağlamaktadır. Ancak bu işlem bazı aromatik hidrokarbonlarında kaybolmasına sebebiyet vermektedir (Ali *et al.* 2006). Hidrojensiz oksidatif kimyasal kükürt giderme yöntemi üç farklı yöntemle meydana gelmektedir. Bunlar oksidatif ekstraksiyon, homojen bir katalizör eşliğinde karbon-kükürt dönüşümü ve fiziksel ayrıştırma (Babich and Moulijn 2003, Frank and Yuan 2003). Bu yöntem basitçe iki adımdan ibaret olup bunlar oksidasyon ve sıvı ekstraksiyonudur. Son yıllarda oksidatif desülfürizasyon metodu daha etkili ve maliyet açısından uygun olduğundan sıkça uygulanmaya başlanmıştır. Bu yöntemde yakıtta bulunan kükürt oksijen ile reaksiyona girerek SO₂ ve sülfatlar oluşmakta ve distilasyon işlemiyle yakıttan uzaklaştırılabilmektedir (Chica *et al.* 2006).

Birçok çalışmada kükürt içeren bileşikler, uygun bir oksitleyici ile oksitlenerek sülfoksit ve sülfat tuzlarına dönüştürülmüştür (Long and Caruso 1985, Gore 2001). Bu işlem ile kükürt oranı çoğunlukla %90' kadar azaldığı görülmüştür. Oksidasyon işlemi ile birlikte metanol veya etanol gibi bazı solventler ilave edilerek yakıtın içerisindeki kükürt %99'a kadar uzaklaştırılabilmektedir. Yakıtlarda bulunan kükürt içeren bileşikler olan peroksi-organik asitler, katalizlenmiş hidro-peroksitler, inorganik peroksi-asitler veya peroksi-

tuzlar vasıtasıyla oksitlenebilmektedir. Oksidasyon ürünleri sülfoksitler ve sülfat tuzlarıdır (Ali *et al.* 2006).

Azot içeren bileşiklerin oksidatif desülfürisasyon üzerindeki etkilerini araştıran bir çalışmada nitritlerin H₂O₂ ile etkileşimi araştırılmıştır. Çalışmada piridin ve pirolün tiofenleri uzaklaştırmada etkilerinin aynı olmadığı saptanmıştır. Piridin pirolen çok daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Kuinolin ve indolün tiofenleri uzaklaştırmada herhangi bir etkilerinin olmadığı tespit edilmiştir. Ancak bu her iki nitrit türünün yanı sıra karbazolün benzotiyofen ve dibenzotiyofenlerin oksidasyonunda önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Jia *et al.* 2009).

Yapılan başka bir çalışmada, dibenzotiyofen ve dizel yakıtından oluşan model yakıttan, çinko klorür (ZnCl₂) ile aktifleştirilmiş tanecikli karbon ile kükürt gidermeyi gerçekleştirmişlerdir. Yakıtın içerisindeki kükürt içeren eleman olarak dibenzotiyofenin %86'lık kısmının ilk 3 saatte ayrıştırıldığını ve 48 saatte %92.6'sının ayrıştırıldığını ve sonradan daha fazla ayrışma olmadığını bildirmişleridir (Alhamed and Bamufleh 2009).

Kükürt miktarının düşürülmesi için yapılan bir çalışmada, atık motor yağlarından elde edilen yakıtın üretimi aşamasında piroliz işlemine sodyum karbonat (Na₂CO₃), zeolit ve kireçden (CaO) %2, %4, %6 %8 ve %10 oranlarında katkı maddeleri katılarak, karışımlar pirolitik distilasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu testlerin sonucunda en önemli bulgu atık motor yağına kütleli olarak %2 CaO katıldığında kükürt miktarının en aza (yaklaşık 3250 mg/kg) düştüğü görülmüştür (Arpa *et al.* 2010).

Formik asit ve hidrojen peroksit kullanılarak yapılan bir oksidasyon/ekstraksiyon tekniğinde, 1044 ppm kükürt içeren bir yakıtın kükürt miktarı %92 azaltılarak 100 ppm'in altına düşürülebilmektedir. Bu işlem düşük sıcaklıklarda 50°C ve atmosfer basıncında yapılmıştır (Ali *et al.* 2006).

Yapılan bir çalışmada, kükürtsüzleştirme işlemine hidrojen peroksit ve asetik asit ile katalizör olarak sülfürik asit kullanılarak tiofenik sülfür içeren petrol ürünleri,

oksidasyona sokularak gelişmiş bir kükürt giderme işlemine tabi tutulmuştur. Deneysel sonuçlar, oksidasyon ürünleri içerisindeki sülfat tuzlarının, asetik asit/sülfürik asit oranı 1/0'dan 2/1 molar oranına kadar arttığı tespit edilmiştir. En yüksek dibenzotiofen (DBT) dönüşüm oranı 2/1 asetik asit/sülfürik asit molar oranında tespit edilmiştir. Bu işlem ile petrol ürünleri %90 oranında kükürtsüzleştirilmiştir. Kükürdü yakıttan ayırıştırma amaçlı daha yeni, modern ve ucuz oksidasyon yöntemlerine yönelik araştırmalar devam etmektedir (Ali *et al.* 2009).

HDS'de kullanılan CoMo/Al₂O₃ ve NiMo/Al₂O₃ katalizörleri dizel yakıtının kükürt miktarını 350-500 ppm'e kadar düşürebilmektedir (Topsoe *et al.* 1996, Lecrenay *et al.* 1997). Daha sonra yapılan çalışmalar neticesinde yeni katalizörler kullanılmaya başlanmıştır. TK558-Brim, TK559-Brim ve TK576-Brim katalizörlerinin yakıtın kükürdünü 50 ppm'e kadar düşürdüğü görülmüştür (Topsoe *et al.* 2005). Kükürt oranının 50 ppm ve altına düşürülmesi istenirse düşük reaktivite düzeyine sahip olan kükürt içeren alkali dibenzotiyofenlerin ayrılması gerekmektedir (Shafi *et al.* 2000, Song 2003). Bunun yanı sıra dizel yakıtlarının setan sayısı, yoğunluk, poliaromatik içeriğinin ve %95'inin distilasyon noktasının korunması gerekir (DEPC 2003, EPA 1999). Ancak katalizör olarak CoMo/Al₂O₃ ve NiMo/Al₂O₃ kullanan geleneksel kükürt giderme yöntemleri ile bu mümkün görünmemektedir.

Katalizör olarak NiMo kullanan bir HDS işleminde, dizel yakıtının kükürt içeriği 150 ppm'e kadar düşürülebilmesine karşın yakıtın aromatik özelliklerinde azalma meydana gelmiştir. Bu nedenlerle HDS'nin dışında yeni kükürt giderme yöntemleri uygulanmalıdır. Bu yöntemlerden bazıları, oksidatif mikrobiyal kükürtsüzleştirme veya hidrojeniz oksidatif kimyasal kükürtsüzleştirme işlemleridir (Zamfirache and Blidise 1995).

Dizel yakıtlar ile yapılan bir diğer çalışmada TDF10 (hacimce %10 piroliz yağı, %90 dizel yakıt) %30, %50, %70 ve %90 karışımları hazırlanarak dizel yakıtlarda kullanılan piroliz yağı karışımlarının motor performansı ve egzoz emisyon gazları üzerinde etkisi araştırılmıştır. Piroliz yağındaki desülfürizasyon işlemini 5 farklı aşamada yapılmış başlangıçta %8 H₂SO₄ kullanılmış 4 saat 50°C de karıştırılıp 40 saat bekletilmiştir.

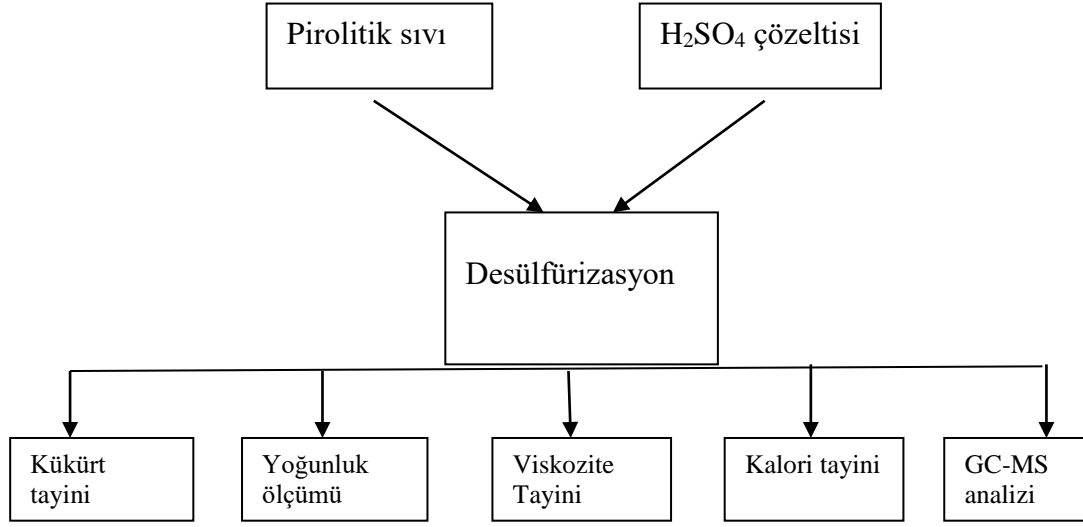
Süzme işlemi uygulanıp ardından aktif bentonit-CaO karışımı ile muamele edilip vakum distilasyona tabi tutulmuştur. Distile pirolitik yağı oksidatif desülfürizasyon işlemi ile %98 'lik formik asit ve %30'luk H₂O₂ karışımı ile kükürt giderimi yapılmış ardından da süzölmüştür. Piroliz yağı 110°C'de 30 dk boyunca karıştırılıp desülfürizasyon sonucu oluşan TDF elde edilmiştir. Çalışma sonunda TDF90'a kadar dizel motorların piroliz yağı ile çalışabildiği görölmüştür ve motor torkunda herhangi bir güç kaybı yaratmamıştır. TDF içeriği arttıkça yanmamış hidrokarbon, duman opaklığı, CO emisyonu azalma gösterirken azot oksitleri artış göstermiştir (Doğan *et al.* 2012).

Piroliz yağları ile dizel yakıtlar ile yapılan çalışmada sesüstü (ultrason) ışınları yardımıyla oksidatif desülfürizasyon işlemi yapılmış bu yöntemle pirolitik yağların kükürt içeriği 8800 ppm 'den 2800 ppm'e kadar giderilmiş %68,2 kükürt giderme verimi elde edilmiştir. Dizel yakıtlarda ise 960 ppm olan kükürt miktarını %88 oranında verim elde edilmiştir. Çalışmada 0,1 g faz transfer ajanı (PTA) içeren piroliz yağı ve dizel yakıt ile 0,2g geçiş metal katalizi (TMA) fosfotungstikasit içeren içeren %30'luk H₂O₂ eklenmiştir. Daha sonra karışım 20kHz 20°C'de ve 20 dk boyunca ultrason ışınlarına maruz bırakılmıştır. Ardından süzme işlemi yapılmıştır ve asetonitril ile 3 kez ekstrakte edilmiştir. Okitlenmiş numune Al₂O₃ adsorbenti ile adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak metal katalizör miktarı arttıkça desülfürizasyon miktarı artış göstermiştir. TMA miktarı arttıkça piroliz yağı numuelerinde desülfürizasyona etkisi pek görölmemiştir. Al₂O₃ adsorbent miktarı arttıkça desülfürizasyon veriminin arttığı tespit edilmiştir (Chen *et al.* 2010).

Yapılan bir diğeri desülfürizasyon çalışmasında 450-500°C sıcaklıktaki pirolizin piroliz yağ verimine optimum şartlar olduğu saptanmıştır. Asit ilavelerinin yanı sıra CaO, Ca(OH)₂, NaOH gibi ilave kimyasallar ile kükürt gideriminin arttığı gözlenmiştir. Bunlar arasından %2'lik CaO çözeltisinin piroliz yağındaki kükürt miktarını yaklaşık 3250 ppm'e kadar düşürdüğü görölmüştür. Formik asit ile H₂O₂ karışımı sonucu piroliz yağı miktarı 1044 ppm 'den 100 ppm'e düşmüştür. Desülfürize edilmiş piroliz yağı ile dizel yakıtların hacimce %90 / %10 oranında karışımı dizel motorlarda kullanılabilirdiği incelenmiştir (Ahmad *et al.* 2013).

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, pirolitik sıvının H₂SO₄ ile desülfürizasyonu işlemi yapılmıştır. İşlemleri gösteren akım şeması Şekil 3.1 ' de sunulmuştur.



Şekil 3.1 Tez çalışmasında yapılan işlemlerin akım şeması.

3.1 Numunelerin Hazırlanması ve Kükürt Giderimi

Deneysel çalışmaların başlangıç maddesi olan pirolitik sıvı Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında atık lastiklerin pirolizi sonucu elde edilmiştir. Piroliz işlemi sabit yataklı reaktörde 450°C 'de 10°C/dak ısıtma hızında ve 1 litre/dk azot akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek saflıkta H₂SO₄ (Sigma Aldrich, %95-98) kullanılarak %2,5 ve %10 konsantrasyonlarına sahip H₂SO₄ çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir 50 ml 'lik H₂SO₄ çözeltisi hacimce 1/1 oranda olacak şekilde pirolitik sıvı üzerine ilave edilerek karışımlar hazırlanmıştır. Karıştırma süresinin kükürt giderimine etkisini araştırmak amacıyla farklı konsantrasyondaki numuneler 1 saat ve 4 saat olmak üzere iki farklı süre boyunca orbital karıştırıcı (Stuart) kullanılarak 25°C' de karıştırılmıştır. Bekleme süresinin kükürt giderimine etkisini araştırmak üzere karıştırma sonrası numuneler 8

saat ve 48 saat olmak üzere iki farklı süre boyunca ağız kapalı şekilde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekleme sürelerinin sonunda tüm numunelerde faz ayırımı gözlenerek ayırma hunisi yardımıyla kükürt giderimi yapılmış pirolitik sıvı, asit içerikli fazdan ayrılmıştır. Üstte katran olan hidrokarbon kısım alt fazda ise sulu kısım olduğu gözlenmiştir. Alt fazı ayırmak için huni vanası açılıp üst piroliz yağı alt fazdan ayrılarak ayrı bir kavanoza numune alınmıştır.

3.2 Kükürt Tayini

Numunelerdeki kükürt miktarları Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Yakıt Analiz Laboratuvarı'nda TS 6838 EN ISO 8754 test metoduna uygun şekilde, XOS marka Sindie OTG model XRF cihazı ile kükürt miktarı tespit edilmiştir.



Resim 3.1 XRF kükürt tayin cihazı.

3.3 Yoğunluk Tayini

Kükürt giderim işlemi sonrasında numunelerin yoğunluk tayinleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Yakıt Analiz Laboratuvarı'nda TS EN ISO 17025 standardına göre Rudolph Research Analytical marka DDM 2911 model otomatik yoğunluk metresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerden 1 ml şırınga ile çekilerek cihazın portuna enjekte edilmiştir. Daha sonra cihaz monitöründen gerekli ayarlar yapılarak yoğunluk tayin edilmiştir.



Resim 3.2 Numunenin cihaza enjekte edilmesi.



Resim 3.3 Yoğunluk ölçümü için monitörün görünümü.

3.4 Viskozite Ölçümü

Desülfürizasyon işlemi sonrası her bir numune viskozitesi Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında Fungilab marka Smart modeline sahip viskozite ölçüm cihazında tayin edildi. Numuneler hazneye konup yoğunluk değerleri cihaza girildikten sonra kinematik viskozite ölçümleri yapılmıştır.



Resim 3.4 Viskozi metre cihazı.

3.5 Ph Ölçümü

Numunelerin Ohaus marka Starter 3000 model pH ölçüm cihazı ile pH ölçümleri dijital olarak yapılmıştır.



Resim 3.5 pH ölçer cihazı.

3.6 Kalori Tayini

Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında yer alan IKA WERKE markalı kalorimetre bombası kullanılarak kalorimetrik analizler gerçekleştirilmiştir.

3.7 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Numunelerdeki farklı hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için numunelerin gaz kromatografisi kütle spektrometresi analizleri AUBİBAM laboratuvarında yapılmıştır. Numunelerin bileşenleri Database\Wiley7Nist05.L veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmiştir. Çizelge 3.1’de GC-MS’e ait cihaz özellikleri ve analiz koşulları yer almaktadır.

Çizelge 3.1 GC-MS’e ait cihaz özellikleri ve analiz koşulları.

Cihaz		Agilent HP-5MS
GC koşulları		
Kolon sıcaklığı		45°C
Enjeksiyon modu		Splitless
Enjeksiyon sıcaklığı		250°C
Akış kontrol modu		Basınç
Kolon akışı		1.03 mL/dk
Taşıyıcı gaz		He 99.99% saflıkta
Kolon sıcaklık koşulları		
Hız	Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi(dk)
45	4	
3	280	30

4.BULGULAR

4.1 Kükürt Analiz Sonuçları

Yapılan bu çalışmada atık lastiklerin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün olan piroliz yağının kükürt giderimi amaçlanmıştır. Bu kükürt giderimini en çok etkileyen üç faktör belirlenmiştir. Bu faktörler H₂SO₄ konsantrasyonu, karıştırma süresi ve bekleme süresidir. Bu çalışmada üç faktörün kükürt giderimine etkileri incelenmiştir. Her bir analiz iki kere tekrar edilmiştir. Çizelge 4.1'de başlangıçtaki pirolitik sıvının kükürt miktarı P0 ve numunelerin XRF cihazı ile tespit edilmiş olan kükürt yüzde ortalamaları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Desülfürizasyon sonrası kükürt miktarları.

Numune	Faktör-1 %H ₂ SO ₄	Faktör-2 Karıştırma süresi (sa)	Faktör-3 Bekleme süresi (sa)	ÇIKTI %S (ortalama)
P0	-	-	-	1,0045±0,004
P1	2,5	1	8	0,6882±0,001
P2	2,5	1	48	0,8002±0,003
P3	2,5	4	8	0,7246±0,011
P4	2,5	4	48	0,9728±0,003
P5	10	1	8	0,6848±0,001
P6	10	1	48	0,7454±0,007
P7	10	4	8	0,6899±0,005
P8	10	4	48	0,8926±0,001

Çizelge 4.1' e göre tüm numunelerin başlangıç P0 numunesine göre kükürt yüzdesinin azaldığı yani faktörlerin desülfürizasyonda etkili olduğu görülmüştür. Her iki konsantrasyonda da karıştırma ve bekleme süreleri arttıkça kükürt yüzdelерinin arttığı desülfürizasyonu olumsuz etkilediği görülmüştür. Buna göre, aynı H₂SO₄ konsantrasyonu ve karıştırma süresine sahip numunelerde bekleme süresi arttıkça kükürt yüzdesinin de arttığı görülmektedir. Bunun nedeninin oksitlenen bileşiklerin bağlarınının zamanla tekrar kopması ve kükürt içerikli bileşiklerin tekrar hidrokarbon içerikli kısma aktarımı olduğu tahmin edilmektedir (Yang *et. al* 2018). Benzer şekilde

aynı H₂SO₄ konsantrasyonu ve bekleme süresine sahip numunelerde karıştırma süresi arttıkça kükürt yüzdesinin arttığı görülmektedir. Karıştırma ve bekleme süreleri aynı olan numunelerini H₂SO₄ konsantrasyonu arttıkça desülfürizasyonu olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Aynı konsantrasyonda karıştırma süresinin artışı kükürt yüzde sonuçlarını arttırmış desülfürizasyon verimi düşmüştür. Analiz sonuçlarına göre en iyi sonuç P5 numunesine aittir. Fakat bu sonuç P1 ve P7 ile oldukça yakın sonuç vermiştir. Cumali Alkılıç ve arkadaşları yaptıkları çalışmada %2,5 , %5 , %7,5 ve %10 H₂SO₄ asit yüzdeleri hazırlamıştır ve pirolitik sıvı ile hacimce 1/1 oranda 100 ml elde ettikleri numunelerden en etkili desülfürizasyon konsantrasyonunun %10 H₂SO₄ konsantrasyonu ile yapılan desülfürizasyon işlemi olduğunu söylemişlerdir. Yine aynı çalışmada farklı kimyasallar denenerek uygulanan yöntemlerde H₂SO₄' e göre olumsuz sonuçlar alınmış maliyet açısından en iyi sonucu ise H₂SO₄ ile yapılan kükürt giderimi vermiştir (Alkılıç ve Aydın 2012).

4.1.1 Kükürt Giderimi Deney Sonuçlarının İstatistiksel Olarak İncelenmesi

Pirolitik sıvının asidik kükürt giderim işleminde incelenen üç farklı parametre olan asit konsantrasyonu, karıştırma süresi ve bekleme süresinin ikişer farklı seviyesinin etkisi incelenmiştir. Bu nedenle 2^k faktöriyel deney tasarımı kullanılarak k faktör sayısı 3 olduğundan 2³ = 8 adet farklı deney yapılmıştır. Herbir deney ikişer defa tekrarlanmıştır. Minitab 17 programı kullanılarak deney sonuçları istatistiksel olarak incelenmiştir. Deney tasarımı bileşenleri Çizelge 4.2 'de sunulmuştur. Faktörlerin düşük seviyeleri tasarımda -1 olarak ve yüksek seviyeleri ise +1 olarak belirtilmiştir. Çizelge 4.3'te ise Minitab 17 tarafından oluşturulan tasarım yer almaktadır.

Çizelge 4.2 Deney bileşenleri.

Faktörler	Düşük seviye (-1)	Yüksek seviye (+1)	Çıktı
Asit konsantrasyonu (%)	2,5	10	Kükürt miktarı (%)
Karıştırma süresi (sa)	1	4	
Bekleme süresi (sa)	8	48	

Çizelge 4.3 Minitab 17 tarafından oluşturulan 2^k faktöriyel tasarım.

Deney yapılış sırası	Asit konsantrasyonu	Karıştırma süresi	Bekleme süresi	Çıktı (Kükürt miktarı, %)
1	1	1	-1	0,6864
2	-1	1	1	0,9703
3	1	-1	1	0,7401
4	1	-1	-1	0,6855
5	-1	1	1	0,9754
6	-1	1	-1	0,7323
7	-1	-1	1	0,8022
8	1	1	1	0,8940
9	-1	-1	1	0,7982
10	-1	-1	-1	0,6892
11	1	1	1	0,8913
12	1	-1	-1	0,6841
13	1	1	-1	0,6935
14	-1	-1	-1	0,6873
15	1	-1	1	0,7507
16	-1	1	-1	0,7169

Minitab 17 kullanılarak yanıt ile faktörler arasındaki regresyon modeli aşamalı regresyon yöntemi kullanılarak tahminlenmiştir. Paket program ile yapılan analizler sonucunda pirolitik sıvının kükürt miktarının; asit konsantrasyonu, karıştırma süresi ve bekleme süresi ile ilişkisini ifade eden denklem aşağıdaki gibidir (Eşitlik 4.1).

$$\begin{aligned} \text{Kükürt Miktarı (\%)} &= 0,77484 - (0,02164) \times A + (0,04517) \times K + \\ &(0,07794) \times B - (0,00708) \times A \times K - (0,01211) \times A \times B + (0,03480) \times K \times B \end{aligned} \quad (4.1)$$

Modelde A değeri asit konsantrasyonunu, B değeri bekleme süresini ve K değeri ise karıştırma süresini ifade etmektedir. Bu model için R² değeri % 99,85 olarak hesaplanmıştır. Buna göre ikinci dereceden kurulan bu modelde yer alan terimler toplam değişkenliğin % 99,85' ini tanımlamaktadır. Bu sonuç kurulan matematiksel modelin çıktıya uygun olduğunu göstermektedir.

Yaratılan modelin istatistiksel olarak doğruluğunun sınanması için F testi yapılmıştır. Oluşturulan ANOVA tablosu Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Tablodan anlaşılacağı gibi cevap değişkeni için kurulan modelin $\alpha=0,05$ hata payı ile anlamlı olduğu ifade

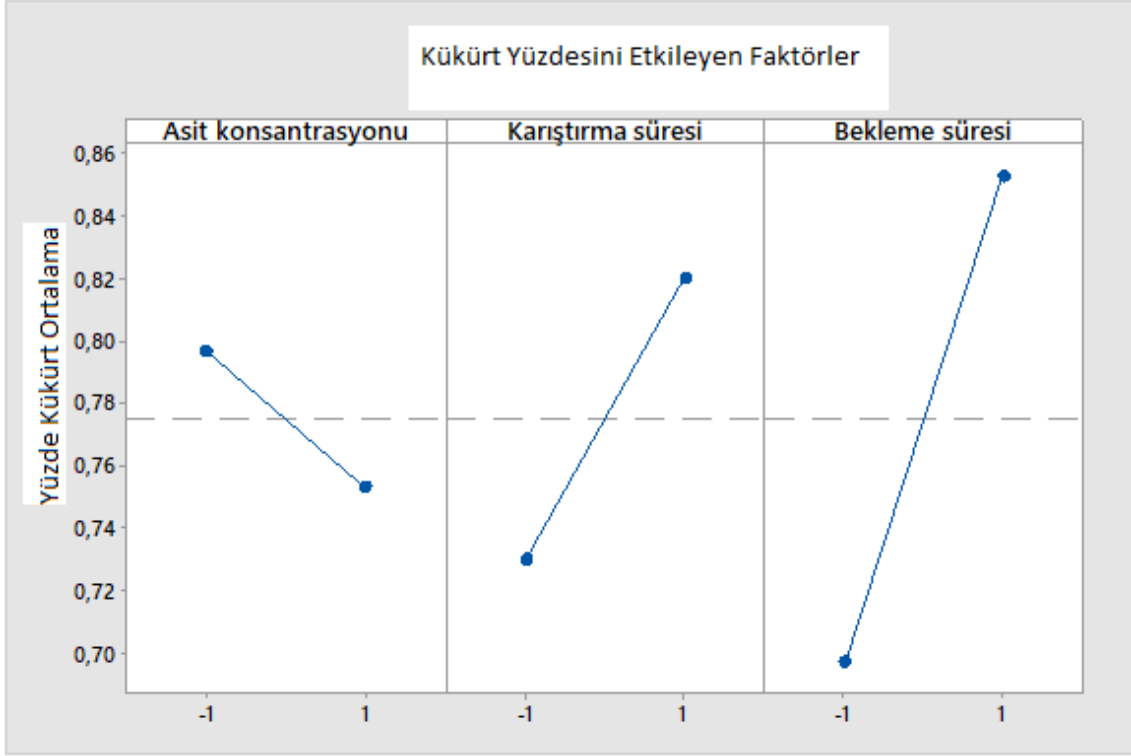
edilebilir. Bir başka ifadeyle model %95 güven seviyesinde anlamlıdır. ANOVA tablosunda F değeri deneysel faktörlerin etkili olduğunu ifade eder ama spesifik olarak etkinin ne olduğunu söylemez. F verilerdeki sistematik varyans miktarını sistematik olmayan ile karşılaştırır. Bekleme süresinin F değerinin model F değerine göre çok yüksek olması bu faktörün model üzerinde etkinliğini göstermektedir. P değeri ise varyans tablosunda %5 'lik hata payınının kaynaklar için değerini ifade eder. P değeri hipotezin doğru olduğu varsayımı altında gözlemlenen büyük ya da küçük F değeri elde etme olasılığı anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.4 Kükürt miktarı yanıt değişkeni için ANOVA tablosu.

Kaynak	Serbestlik derecesi	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	6	0,159856	0,026643	1016,86	0,0000
Doğrusal	3	0,137331	0,045777	1747,15	0,0000
Asit konsantrasyonu	1	0,007491	0,007491	285,90	0,0000
Karıştırma süresi	1	0,032652	0,032652	1246,23	0,0000
Bekleme süresi	1	0,097188	0,097188	3709,31	0,0000
İkili etkileşimler	3	0,022525	0,007508	286,56	0,0000
Asit konsantrasyonu*Karıştırma süresi	1	0,000801	0,000801	30,57	0,0000
Asit konsantrasyonu*Bekleme süresi	1	0,002347	0,002347	89,59	0,0000
Karıştırma süresi*Bekleme süresi	1	0,019377	0,019377	739,54	0,0000
Hata	9	0,000236	0,000026		
Toplam	15	0,160092			

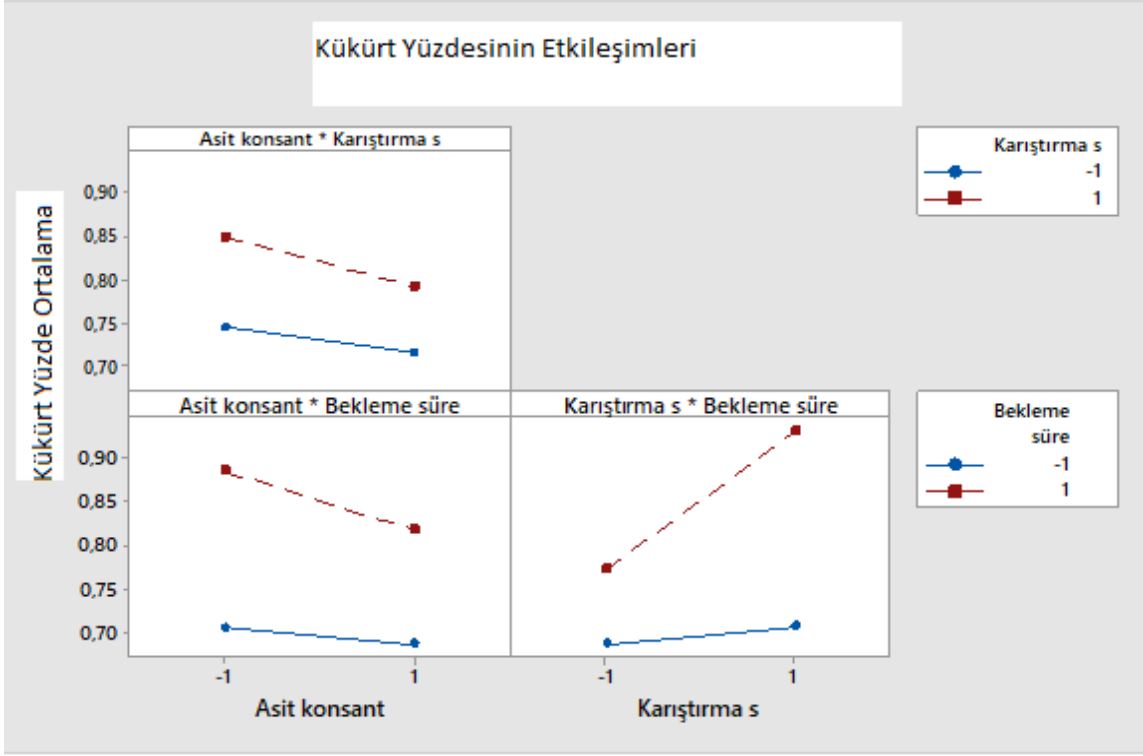
4.1.2 Faktörlerin ve Etkileşimlerinin Yorumlanması ve Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Şekil 4.1' de faktörlerin çıktı üzerine teker teker etkileri gözlenmektedir. Grafikler incelendiğinde, çıktı üzerinde en etkili olan faktörün bekleme süresi olduğu görülmektedir. İkinci olarak karıştırma süresi ve en az olarak asit konsantrasyonunun etkili olduğu görülmektedir.



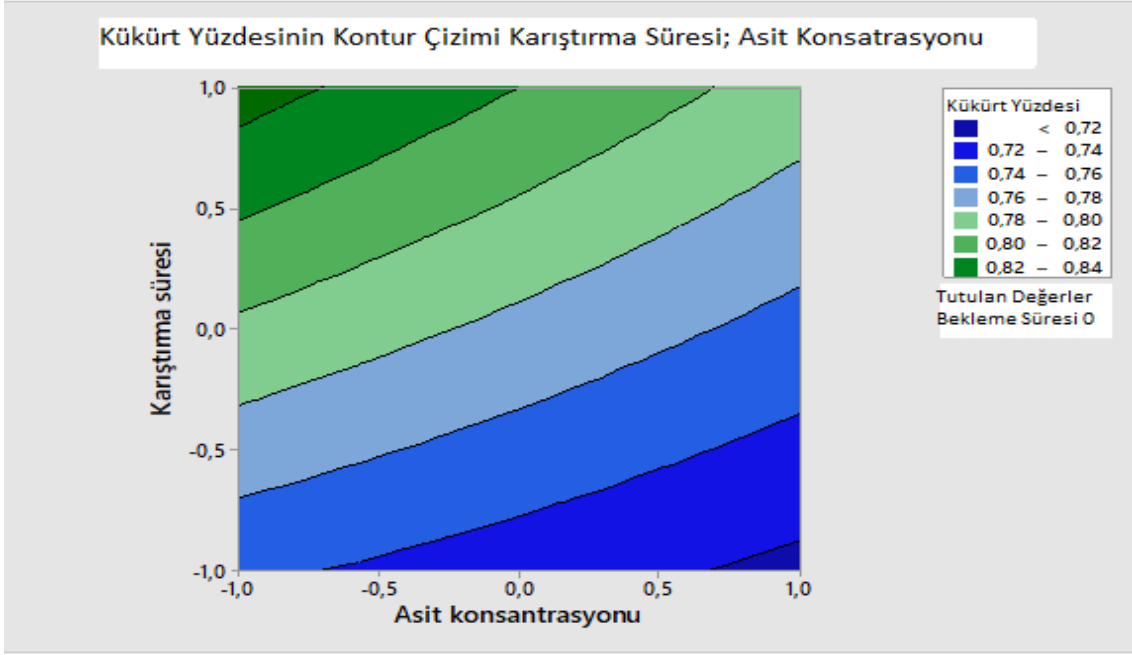
Şekil 4.1 Faktörlerin kükürt miktarı üzerindeki etkileri.

Şekil 4.2’de faktör etkileşimlerinin çıktı üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Çalışılan değer aralıklarında faktörler arasında bir kesişme olmadığından etkileşim görülmesi de ilerleyen değerlerde kesişim görüleceğinden ikli etkileşimlere modelde yer verilmiştir. Grafiklerin eğimleri değerlendirildiğinde en yüksek etkileşimlerin asit konsantrasyonu-bekleme süresi arasında ve karıştırma süresi-bekleme süresi arasında olduğu görülmüştür. Özellikle karıştırma süresi-bekleme süresi arasındaki etkileşim en belirgin olanıdır.



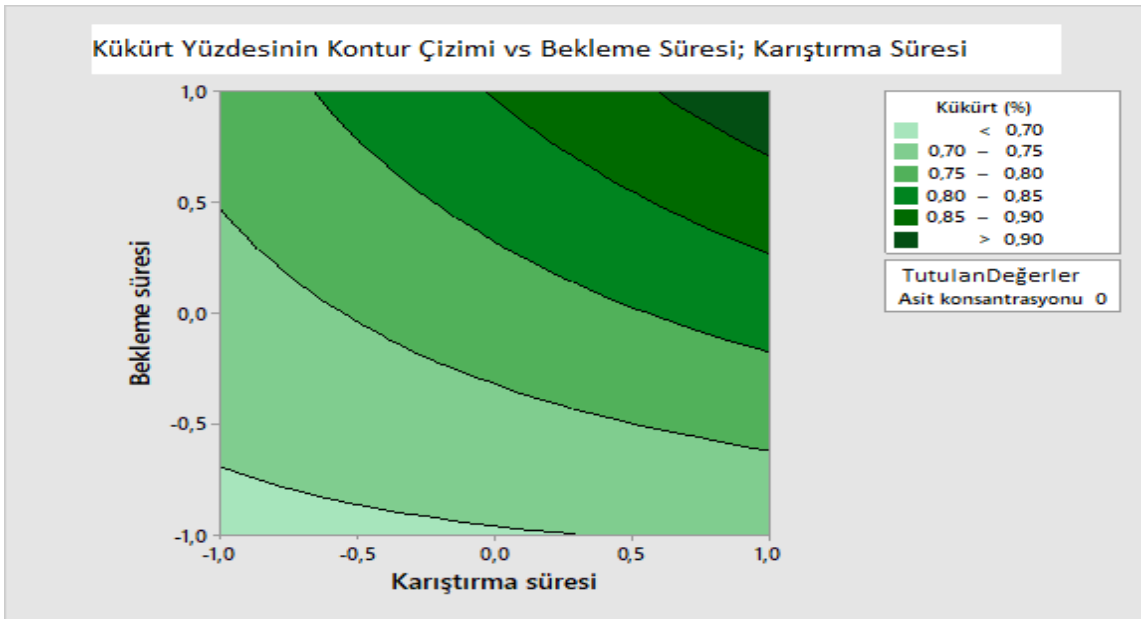
Şekil 4.2 Faktör etkileşimlerinin kükürt miktarı üzerindeki etkileri.

Pirolitik sıvıda sülfirik asit ile kükürt gideriminde çalışılması gereken optimum koşulları belirlemek amacıyla paket programda yarattılan modele göre çizdirilen grafikler Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de sunulmuştur. Şekil 4.3' te kükürt miktarını minimum seviyeye düşürebilmek için asit konsantrasyonunun en yüksek değerinde çalışılırken karıştırma süresinin en düşük seviyesinde çalışılması gerektiği görülmektedir.



Şekil 4.3 Karıştırma süresi-asit konsantrasyonu etkileşim grafiği.

Şekil 4.4'de yer alan grafik incelendiğinde, kükürt miktarını en düşük seviyede elde etmek için karıştırma süresinin ve bekleme süresinin her ikisinin de aynı anda en düşük seviyelerinde çalışılması gerektiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.4 Karıştırma süresi-asit konsantrasyonu etkileşim grafiği.

4.2 Yoğunluk Analiz Sonuçları

Başlangıç pirolitik sıvının yoğunluk değeri asit yüzdesi, karıştırma süresi ve bekleme süresi gibi faktörlere bağlı olarak değişen yoğunluk analizleri Çizelge 4.5'teki gibi olmuştur.

Çizelge 4.5 Kükürt giderimi sonrası yoğunluk analiz sonuçları.

Numune	Faktör-1 %H ₂ SO ₄	Faktör-2 Karıştırma süresi (sa)	Faktör-3 Bekleme süresi (sa)	ÇIKTI %Sortalama	YOĞUNLUK (g/ml)
P0	-	-	-	1,0045	0,94454
P1	2,5	1	8	0,6882	0,99025
P2	2,5	1	48	0,8002	0,97135
P3	2,5	4	8	0,7246	0,98273
P4	2,5	4	48	0,9728	0,94810
P5	10	1	8	0,6848	0,98360
P6	10	1	48	0,7454	0,97501
P7	10	4	8	0,6899	0,98702
P8	10	4	48	0,8926	0,95121

Çizelge 4.5' teki verilere göre genel olarak tüm numunelerin yoğunluklarının başlangıç pirolitik sıvıdan yüksek olduğu saptanmıştır. Kükürt giderimi arttıkça yoğunluk artmıştır. Numune içerisindeki kükürt miktarı düştükçe yoğunluğun arttığı görülmüştür. Karıştırma ve bekleme süreleri aynı olan numunelerin yoğunlukları arasında çok ciddi farkın olmadığı ve asit yüzdesinin artmasının yoğunluğu etkilemediği gözlenmiştir. Bekleme süresinin artması yoğunluğu düşürmüştür. Karıştırma süresinin de yoğunluk üzerine büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür.

4.3 Viskozite Ölçüm Sonuçları

Referans pirolitik sıvının ve desülfürizasyon işlemi sonucunda numunelerin vizkozite ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6 Viskozite ölçüm sonuçları.

Numune	Faktör-1	Faktör-2	Faktör-3	Viskozite (mm ² /sn)
	%H ₂ SO ₄	Karıştırma süresi (sa)	Bekleme süresi (sa)	
P0	-	-	-	56,8
P1	2,5	1	8	57,9
P2	2,5	1	48	48,8
P3	2,5	4	8	64,5
P4	2,5	4	48	52,5
P5	10	1	8	72,6
P6	10	1	48	64,8
P7	10	4	8	75,7
P8	10	4	48	51,8

Yapılan analizler neticesinde bekleme süresi azaldıkça viskozite değeri azalmaktadır. Genel olarak ise H₂SO₄ konsantrasyonunun artması viskoziteyi arttırmıştır. H₂SO₄ konsantrasyonunun artmasının viskoziteyi düşürmesi aromatik bileşiklerin ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanmakta olup literatür ile uyumludur (Ahmad *et al.* 2016). Karıştırma süresinin viskozite üzerine çok belirgin bir etkisi görülmemiştir.

4.3.1 Kükürt Giderimi Sonrası Viskozite Sonuçlarının İstatiksel Olarak İncelenmesi

Pirolitik sıvının asidik kükürt giderim işleminde incelenen üç farklı parametre olan asit konsantrasyonu, karıştırma süresi ve bekleme süresinin ikişer farklı seviyesinin etkisi incelenmiştir. Bu nedenle 2^k faktöriyel deney tasarımı kullanılarak k faktör sayısı 3 olduğundan 2³ = 8 adet farklı deney yapılmıştır. Herbir deney ikişer defa tekrarlanmıştır. Minitab 17 programı kullanılarak deney sonuçları istatistiksel olarak incelenmiştir. Deney tasarımı bileşenleri Çizelge 4.2 'de sunulmuştur. Faktörlerin düşük seviyeleri tasarımda -1 olarak ve yüksek seviyeleri ise +1 olarak belirtilmiştir. Çizelge 4.7'de ise Minitab 17 tarafından oluşturulan tasarım yer almaktadır.

Çizelge 4.7 Minitab 17 tarafından oluşturulan viskozite 2^k faktöriyel tasarım.

Deney yapılış sırası	Asit konsantrasyonu	Karıştırma süresi	Bekleme süresi	Viskozite (mm ² /sn)
1	1	-1	1	64,8
2	-1	-1	-1	57,9
3	-1	-1	1	48,8
4	-1	1	1	52,5
5	-1	1	1	56,3
6	1	1	1	51,8
7	-1	1	-1	64,5
8	-1	1	-1	65,6
9	-1	-1	-1	55,8
10	1	1	-1	75,7
11	1	1	1	59,5
12	1	1	-1	72,8
13	-1	-1	1	51,3
14	1	-1	-1	72,6
15	1	-1	-1	74,6
16	1	-1	1	61,7

Minitab 17 kullanılarak yanıt ile faktörler arasındaki regresyon modeli aşamalı regresyon yöntemi kullanılarak tahminlenmiştir. Paket program ile yapılan analizler sonucunda pirolitik sıvının viskozite değerinin; asit konsantrasyonu, karıştırma süresi ve bekleme süresi ile ilişkisini ifade eden denklem aşağıdaki gibidir (Eşitlik 4.2).

$$\text{Viskozite (mm}^2\text{/sn)} = 61,638 + (5,050) \times A - (5,800) \times B - (2,438) \times A \times K \quad (4.2)$$

Eşitlikte A değeri asit konsantrasyonunu, B değeri bekleme süresini ve K değeri ise karıştırma süresini ifade eder. Bu model için R² değeri % 88,45 olarak hesaplanmıştır. Buna göre ikinci dereceden kurulan bu modelde yer alan terimler toplam değişkenliğin % 88,45' ini tanımlamaktadır. Bu sonuç kurulan matematiksel modelin çıktıya uygun olduğunu göstermektedir.

Yaratılan modelin istatistiksel olarak doğruluğunun sınanması için F testi yapılmıştır. Oluşturulan ANOVA tablosu Çizelge 4.8' de sunulmuştur. Tablodan anlaşılacağı cevap değişkeni için kurulan modelin $\alpha=0,05$ hata payı ile anlamlı olduğu ifade edilebilir. Bir başka ifadeyle model %95 güven seviyesinde anlamlıdır. F verilerdeki sistematik

varyans miktarını sistematik olmayan ile karşılaştırır. Bekleme süresinin F değerinin model F değerine göre çok yüksek olması bu faktörün model üzerinde etkinliğini göstermektedir. P değeri ise varyans tablosunda %5 'lik hata payınının kaynaklar için değerini ifade eder. P değeri hipotezin doğru olduğu varsayımı altında gözlemlenen büyük ya da küçük F değeri elde etme olasılığı anlamına gelmektedir.

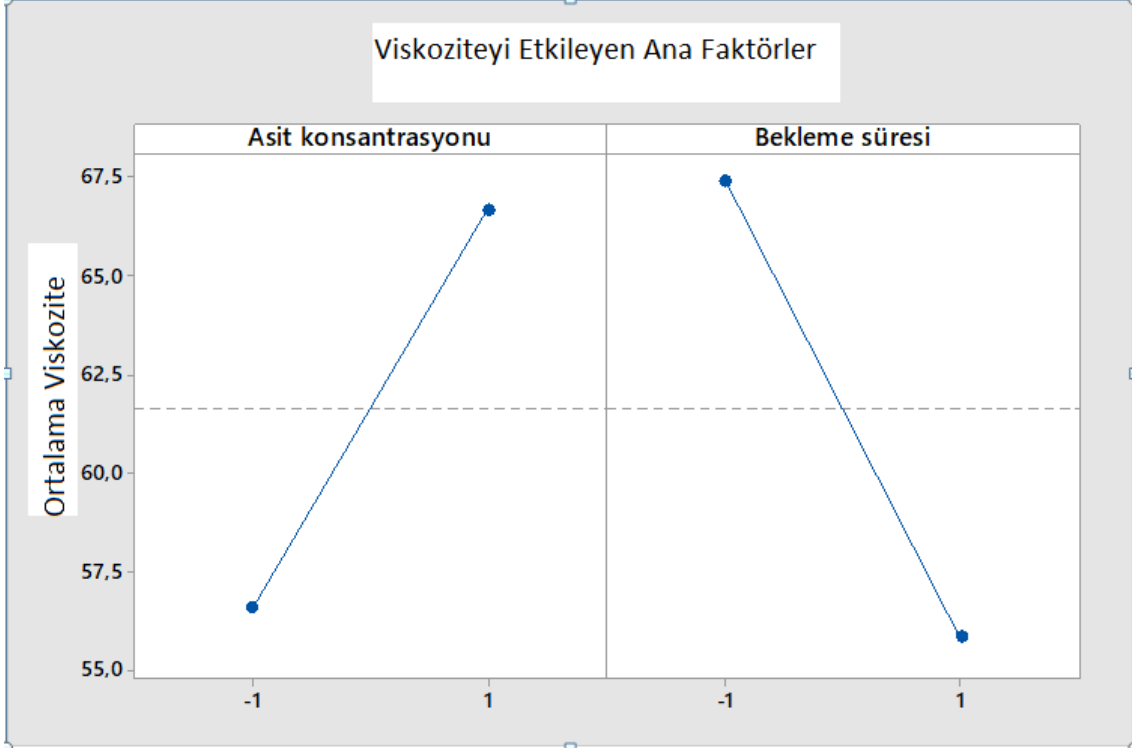
Çizelge 4.8 Viskozite yanıt değişkeni için ANOVA tablosu.

Kaynak	Serbestlik derecesi	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	7	1123,69	160,527	23,87	0,0000
Doğrusal	3	954,12	318,04	47,28	0,0000
Asit konsantrasyonu	1	408,04	408,04	60,66	0,0000
Karıştırma süresi	1	7,84	7,84	1,17	0,312
Bekleme süresi	1	538,24	538,24	80,02	0,0000
İkili etkileşimler	3	164,73	54,909	8,16	0,008
Asit konsantrasyonu*Karıştırma süresi	1	95,06	95,063	14,13	0,006
Asit konsantrasyonu*Bekleme süresi	1	33,06	33,063	4,92	0,057
Karıştırma süresi*Bekleme süresi	1	36,6	36,603	5,44	0,048
Üçlü etkileşimler	1	4,84	4,84	0,72	0,421
Asit konsantrasyonu*Karıştırma süresi*Bekleme Süresi	1	4,84	4,84	0,72	0,421
Hata	8	53,81	6,726		
Toplam	15	1177,5			

4.3.2 Faktörlerin ve Etkileşimlerinin Yorumlanması ve Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

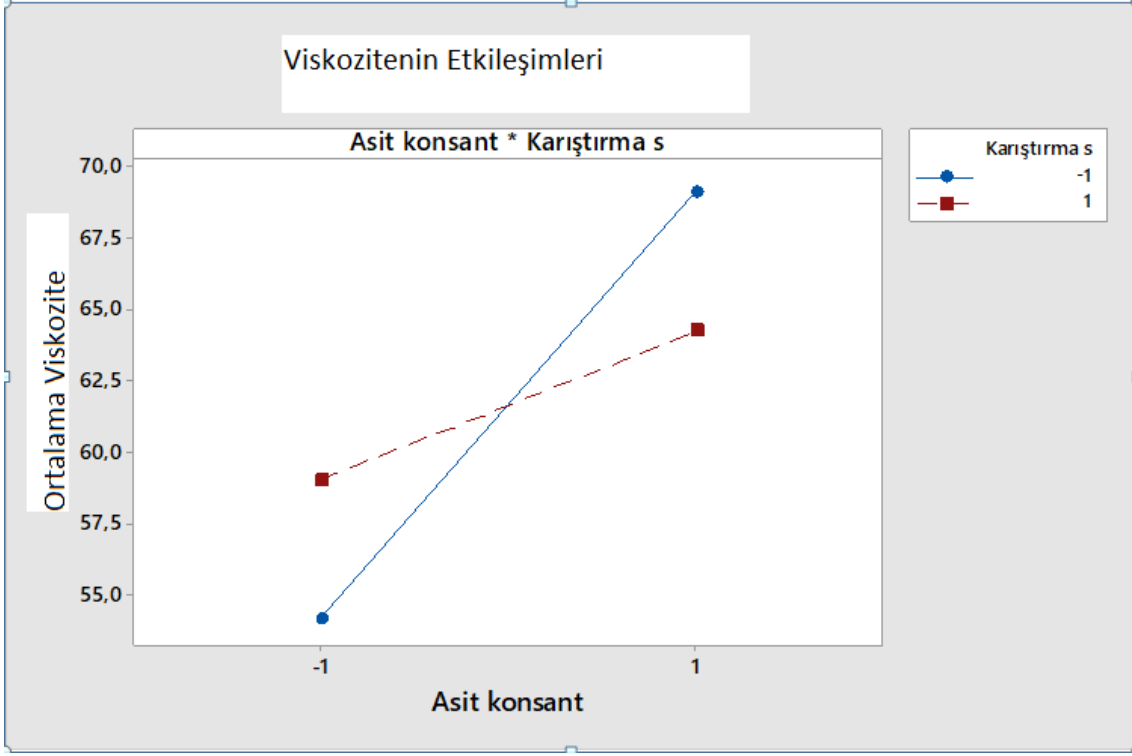
Şekil 4.5'de faktörlerin çıktı üzerine teker teker etkileri gözlenmektedir. Grafikler incelendiğinde, çıktı üzerinde en etkili olan faktörün bekleme süresi olduğu ve ikinci olarak asit konsantrasyonunun etkili olduğu görülmektedir.

Şekil 4.5'de faktörlerin çıktı üzerine etkileri gözlenmektedir. Grafikler incelendiğinde, bekleme süresi değişiminin asit konsantrasyonuna göre daha etkili olduğu görülmektedir.



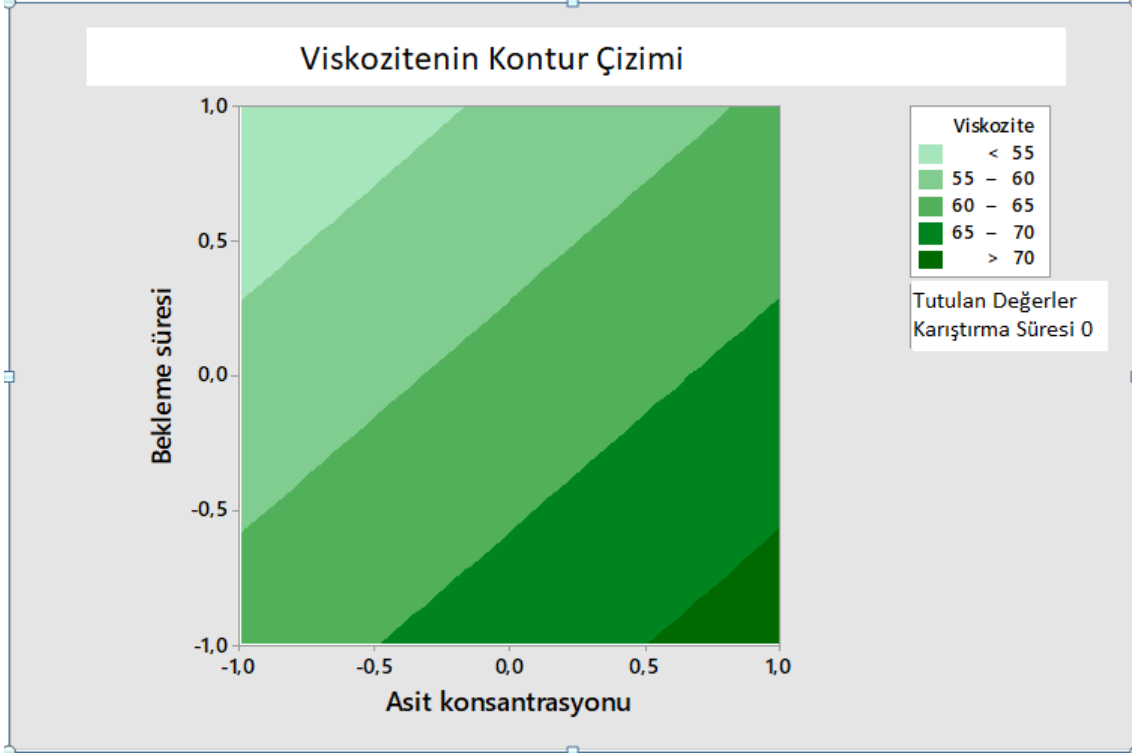
Şekil 4.5 Faktörlerin vizkozite üzerinde etkisi.

Şekil 4.6'da asit konsantrasyon ve karıştırma süresinin viskozite üzerinde etkileşimleri incelenmiştir. Çalışılan değer aralıklarında asit konsantrasyonu ve bekleme süresi arasında bir kesişme olduğundan modelde yer verilmiştir.



Şekil 4.6 Faktör etkileşimlerinin viskozite üzerinde etkisi.

Pirolitik sıvıların desülfürizasyonu sonrası numunelerin viskozite sonuçlarının optimum koşulunu belirlemek amacıyla Şekil 4.7 sunulmuştur. Şekil 4.7 'de viskozitenin düşürülmesi için düşük asit konsantrasyonu ve yüksek bekleme süresi ile çalışılması gerekmektedir.



Şekil 4.7 Bekleme süresi – asit konsantrasyonu etkileşim grafiği.

4.4 Pirolitik Sıvı İle Dizel Yakıtın Karşılaştırılması

Çizelge 4.9' da yapılan çalışma sonrasında en düşük kükürt miktarının elde edildiği parametrelerdeki (%10 H₂SO₄, 8 saat bekleme süresi ve 1 saat karışma süresi) numuneye ait kükürt miktarı ve yoğunluk değeri dizel yakıt ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.9 Pirolitik sıvı ile dizel yakıtın karşılaştırılması.

Özellik	Pirolitik sıvı	Dizel yakıt	Metot (Dizel yakıtlar için)
Yoğunluk (g/ml)	0,98434	0,845	TS 1013 EN ISO 3675 TS EN ISO 12185
%S	0,6841	0,1	TS 6838 EN ISO 8754

Sonuçlara göre, dizel yakıtların yoğunluğunun pirolitik sıvının yoğunluğundan daha düşük olduğu görülmüştür. Kükürt miktarı ise pirolitik sıvıda dizele göre daha yüksektir. Pirolitik sıvının kükürt miktarı %32 oranında düşürülmüş olsa da dizel yakıtın kükürt değeri seviyesine düşürülebilmesi için parametrelerin farklı değerleri için denemeler yapılması önerilmektedir. Enerji Dünyası Dergisinin 01.04.2013 tarihinde yayınladığı sayısında Shell firmasından alından verilere göre (İnt. Kyn. 16) dizel yakıtın alt ve üst ısıl değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Dizel yakıtların ısı değerleri (İnt. Kyn. 16).

	Alt ısı değeri (kcal/kg)	Üst ısı değeri (kcal/kg)
Dizel Yakıt	10.200	10.800

Çizelge 4.11' de ise referans pirolitik sıvı ve kükürt giderimi sonrası seçilmiş kükürt değeri en düşük olan üç numunenin üst ısı değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.11 Numunelerin ısı değerleri.

Numune	Faktör-1 %H ₂ SO ₄	Faktör-2 Karıştırma süresi (sa)	Faktör-3 Bekleme süresi (sa)	Üst Isıl değer(kcal/kg)
Pirolitik Sıvı	-	-	-	9279
P1	2,5	1	8	8950
P5	10	1	8	9011
P7	10	4	8	8942

Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi asit konsantrasyonun ve karıştırma süresinin artması numunenin ısı değerini düşürmüştür. Genel olarak ise dizel yakıtların ısı değeri ile desülfürizasyon sonrası sıvıların ısı değerleri birbirlerine yakınlık göstermektedir.

4.5 GC-MS Analiz Sonuçları

Çizelge 4.13' te P5 numunesine ait GC-MS analiz sonuçları ve Çizelge 4.14' de pirolitik sıvıya ait GC-MS sonuçları sunulmuştur. P5 numunesine ait numunenin 66 farklı bileşikten oluştuğu ve bileşiklerin karbon sayılarının C₄-C₃₄aralığında olduğu görülmektedir. P5 numunesinde kükürt içerikli tek bileşenin 1,3-Benzotiazol (C₇H₅NS) olduğu ve pik alan yüzdesinin %1,01 olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.12). Pirolitik yağ içerisinde ise 85 farklı bileşik bulunmaktadır. Bu bileşiklerin karbon sayıları C₃-C₂₆ aralığındadır. Pirolitik sıvıda bulunan kükürt içerikli bileşikler Tiyofen, 2,3-dimetil-(C₆H₈S) 1,3-Benzotiazol (C₇H₅NS)' dür. Bu bileşiklerin pik alan yüzdeleri sırasıyla 0,11 ve 1,42 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.13). Buna göre, pirolitik sıvı içerisindeki

Benzotiazolün büyük bir kısmının ve Dimetiltiyofenin tamamının oksidatif desülfürizasyon ile giderildiğini söylemek mümkündür. Desülfürizasyon sonrası görülen diğer önemli bir değişiklik ise oksijen içerikli bileşiklerin sayısı ve miktarı olmuştur. Pirolitik sıvı içerisinde 4 adet oksijen içerikli bileşik bulunmakta olduğu ve yüzde pik alanları toplamının %1,22 olduğu görülmektedir (Çizelge 4.14). desülfürizasyon sonrasında elde edilen P5 numunesinin ise pik alanları toplamı %4,44 olan 15 adet oksijen içerikli bileşik içermektedir.

Çizelge 4.12 Desülfürizasyon sonrası optimum numunenin (P5) GC-MS sonuçları.

Rt	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
4,176	0,12	Siklohekzen	C ₆ H ₁₀
5,35	1,45	M- Ksilen	C ₈ H ₁₀
6,129	0,41	Stiren	C ₈ H ₈
6,705	0,16	6,6a-Dihidro-2h-Siklopenta[B]Furan-2	C ₇ H ₆ O ₂
9,005	1,04	Dl-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
9,142	0,22	Benzen, 1-Etil-4-Metil	C ₉ H ₁₂
9,315	1,13	Benzen, 1-Etil-3-Metil	C ₉ H ₁₂
10,057	0,53	1,3-Siklopentadien	C ₅ H ₆
10,208	0,94	2,4,6-Oktatrien, 2,6-Dimetil	C ₁₀ H ₁₆
11,383	0,45	1,6-Dimetilhepta-1,3,5-Trien	C ₉ H ₁₄
11,837	0,76	3-İzopropenil-5-Metilsiklohekzen	C ₁₀ H ₁₆
12,111	2,17	O-Simen	C ₁₀ H ₁₄
12,666	18,21	L-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
15,362	1,54	Terpilonen	C ₁₀ H ₁₆
16,349	0,39	Benzene, 1-Metil-4-(1-Metilpropil)	C ₁₁ H ₁₆
18,014	0,26	2,4,6-Oktatriene, 2,6-Dimetil	C ₁₀ H ₁₆
18,468	0,22	Benzen	C ₆ H ₆
19,831	0,39	Stiren, 2,4,6-Trimetil	C ₁₁ H ₁₄
20,083	0,15	2,2-Dimethyliden, 2,3-Dihidro-	C ₁₁ H ₁₄
20,58	0,37	1h-Inden, 2,3-Dihidro-1,2-Dimetil	C ₁₁ H ₁₄
21,899	1,01	1,3-Benzotriazol	C ₇ H ₅ NS
23,247	1,21	1h-Inden, 1,3-Dimetil-	C ₁₁ H ₁₂
23,752	0,34	1h-Inden, 4,7-Dimetil	C ₁₁ H ₁₂
25,611	0,38	Fenol, M-Tert-Butil	C ₁₀ H ₁₄ O
28,804	1,11	1h-Inden, 1,1,3-Trimetil	C ₁₂ H ₁₄
30,88	1,54	Naftalin, 2,6-Dimetil	C ₁₂ H ₁₂
31,169	1,69	A-Selenin	C ₁₅ H ₂₄

Çizelge 4.12 (Devam) Desülfürizasyon sonrası optimum numunenin (P5) GC-MS sonuçları.

31,305	0,69	(+)-B-Selinen	C ₁₅ H ₂₄
34,059	0,73	Naftalin, 1,2-Dihidro-2,5,8-Trimetil	C ₁₃ H ₁₆
34,434	0,73	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
35,472	1,26	Naftalin, 1,4,6-Trimetil	C ₁₃ H ₁₄
38,131	0,72	1h-Theno[3,4-D]İmidazol-4-Propanoik Asit, Hekzahidro-2-Okso	C ₈ H ₁₂ N ₂
42,261	0,67	N-Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆
42,665	1,17	Naftalin, 1,2,3,4-Tetrametil	C ₁₄ H ₁₆
45,065	0,11	1h-Sikloprop[E]Azulen	C ₁₁ H ₈
46,539	0,36	Izobenzofuran-1(3h)-Bir, 3,6,7-Trimethoksijen	C ₁₁ H ₁₂ O
48,316	0,27	Thunbergene	C ₂₀ H ₃₂
49	1,73	Sikloheptan	C ₇ H ₁₄
49,498	0,82	Hekzadekannitril	C ₁₆ H ₃₁ N
56,136	0,66	Heptadekannitril	C ₁₇ H ₃₃ N
56,691	0,27	(-)-B-Karyofilin	C ₁₅ H ₂₄
57,325	0,15	Piaztiol	C ₆ H ₄ N ₂
58,226	0,90	Retinol	C ₂₀ H ₃₀ O
58,644	0,17	Platambin	C ₁₅ H ₂₆ O
59,228	0,2	Nafto[1,2-C]Furan-1(3h)-Bir	C ₁₂ H ₈ O ₂
61,261	0,87	Benzenamin	C ₆ H ₇ N
61,852	0,2	(-)-B-Karyofilin	C ₁₅ H ₂₄
63,373	0,36	1,4-Benzendiamin	C ₆ H ₈ N ₂
67,2	0,21	1,3,6,10-Siklotetradekatetraen	C ₁₄ H ₂₀
67,332	0,32	Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂
69,932	0,28	Hekzakosan	C ₂₆ H ₅₄
70,66	0,37	Benzenamin	C ₆ H ₇ N
70,811	0,13	1h-İmidazol-4-Metanol	C ₄ H ₆ N ₂
72,454	0,55	Lanol	C ₂₇ H ₄₆ O
73,269	0,22	Klianosterol	C ₂₉ H ₅₀ O
74,026	0,57	Androst-5-En-17.Beta.-Ol-3-One	C ₁₉ H ₂₈ O
74,876	0,32	Kauren-18-Ol, Acetate, (4.Beta.)-	C ₂₂ H ₃₄ O
77,212	0,85	Stigmast-5-En-3-Ol, (3.Beta.)-	C ₂₉ H ₅₀ O
79,468	0,3	Triakontan	C ₃₀ H ₆₂
80,455	0,59	4.Alfa.-Metilkolest-7-En-3-One	C ₂₈ H ₄₆ O
81,5	0,61	Ergosta-4,6,22-Trien-3.Beta.-Ol	C ₂₈ H ₄₄ O
81,961	0,24	Izodihidrobisvertinol 6-Metilasyon	C ₂₉ H ₃₈ O
83,864	0,23	Tetratriakontan	C ₃₄ H ₇₀
85,789	0,31	Hegzahidro-3h-Oksazolo[3,4-A]Piridin	C ₇ H ₁₃
86,43	0,2	Sikloartenol Asetat	C ₃₂ H ₅₂ O ₂
103,67	0,36	Heptan, 1,7-Dibrom	C ₇ H ₁₄ Br

Çizelge 4.13 Desülfürizasyon ÖncesiPiroolitik Sıvının GC-MS Sonuçları.

Rt	Pik Alan%	Bileşik	Kapalı formül
2,962	1,28	Toluen	C ₇ H ₈
3,056	0,09	2-Metil-Siklohegza-1,3-Dien	C ₇ H ₁₀
4,901	0,49	2-Pentanon, 4-Hidroksi-4-Metil	C ₆ H ₁₂ O ₂
5,247	0,84	Benzen, Etil	C ₈ H ₁₀
5,377	0,12	2,3-Dimetil-Siklohegza-1,3-Dien	C ₈ H ₁₂
5,535	3,33	Benzen, 1,4-Dimetil	C ₈ H ₁₀
5,694	0,13	Okta-2,4,6-Trien	C ₈ H ₁₂
6,177	0,11	Tiyofen, 2,3-Dimetil	C ₆ H ₈ S
6,285	1,38	Stiren	C ₈ H ₈
6,335	0,96	P-Ksilen	C ₈ H ₁₀
7,539	0,3	Benzen, (1-Methiletil)	C ₉ H ₁₂
8,461	0,27	Benzen, 2-Propenil	C ₉ H ₁₀
8,771	0,31	Benzen, Propil	C ₉ H ₁₂
8,872	0,6	DL-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
9,175	2,41	Benzen, 1-Etil-3-Metil (M-Etilmetilbenzen)	C ₉ H ₁₂
9,225	1,16	Benzen, 1-Etil-2-Metil (O-Etilmetilbenzen)	C ₉ H ₁₂
9,449	0,68	Benzen, 1,3,5-Trimetil(S-Trimetilbenzen)	C ₉ H ₁₂
9,939	0,57	Benzen, 1-Etil-2-Metil	C ₉ H ₁₂
10,112	1,16	Benzen, (1-Metiletenil)	C ₉ H ₁₀
10,602	2,41	Benzen, 1,2,3-Trimetil	C ₉ H ₁₂
10,689	1,22	Benzen, Etenilmetil	C ₉ H ₁₀
10,746	0,44	Benzen, 2-Propenil	C ₉ H ₁₀
10,84	0,93	Benzen, 1-Etenil-3-Metil	C ₉ H ₁₀
11,51	0,17	Benzen, Metil(1-Metiletenil)	C ₁₀ H ₁₂
11,654	0,26	Alfa.-Terpinolen	C ₁₀ H ₁₆
11,936	1,95	Benzen, 1,2,4-Trimetil	C ₉ H ₁₂
12,123	2,15	Benzen, 1-Metil-2-Etil	C ₉ H ₁₂
12,332	3,71	L-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
12,808	0,11	Izolimonen	C ₂₆ H ₃₂ O
12,981	1,46	Inden	C ₉ H ₈
13,11	0,23	Benzen, 2-Bütenil	C ₁₀ H ₁₂
13,298	0,1	Benzen, 1,2-Dietil	C ₁₀ H ₁₄
13,384	0,45	Benzen, 1-Metil-3-Propil	C ₁₀ H ₁₄

Çizelge 4.13 (Devam) Desülfürizasyon Öncesi Piroolitik Sıvının GC-MS Sonuçları.

13,528	0,22	Benzen, (1-Metilpropil)	C ₁₀ H ₁₄
13,752	0,66	5-Etil-M-Ksilen	C ₁₀ H ₁₄
14,105	0,23	Fenol, 3-Metil	C ₇ H ₈ O
14,285	0,1	(+)-Trans-Izolimonen	
14,631	0,18	Benzen, 4-Etil-1,2-Dimetil	C ₁₀ H ₁₄
14,811	0,11	1h-Inden, 1-Metil	C ₁₀ H ₁₀
15,028	1,14	Benzen, (2-Metilsiklopropil)	C ₁₀ H ₁₂
15,193	0,25	.Alfa. Terpinen	C ₁₀ H ₁₆
15,338	2	Benzen, 1-Metil-4-(1-Metiletetil)	C ₉ H ₁₀
15,568	0,26	Benzen, 1-Etenil-3,5-Dimetil	C ₁₀ H ₁₂
15,835	0,64	Benzen, 2-Etenil-1,4-Dimetil	C ₁₀ H ₁₂
16,217	0,38	Benzen, 1-Metil-4-(1-Metilpropil)	C ₁₀ H ₁₄
16,476	0,28	1,3-Siklopentadien, 1,2,3,4-Tetrametil-5-Metilen	C ₁₀ H ₁₆
16,714	0,77	Benzen, 1,2,4,5-Tetrametil	C ₁₀ H ₁₄
16,967	0,48	Benzen, 4-Etenil-1,2-Dimetil	C ₁₀ H ₁₂
17,255	0,35	2,4-Dimetilstiren	C ₁₀ H ₁₂
17,579	0,66	1h-Inden, 2,3-Dihidro-5-Metil	C ₁₀ H ₁₂
18,134	3,12	2-Metilinden	C ₁₀ H ₁₀
18,415	2,55	1h-Inden, 3-Metil	C ₁₀ H ₁₀
18,61	0,58	Trikunasen	C ₁₀ H ₁₀
18,769	0,33	Naftalin, 1,2-Dihidro	C ₁₀ H ₁₀
19,734	2,06	Naftalin	C ₁₀ H ₈
19,987	0,58	2,2-Dimetilinden	C ₁₁ H ₁₄
20,484	0,51	1h-Inden, 2,3-Dihidro-1,6-Dimetil	C ₁₁ H ₁₄
21,94	1,42	Benzotiazol	C ₇ H ₅ NS
23,18	1,45	1h-Inden, 1,3-Dimetil	C ₁₁ H ₁₂
23,454	1,71	1h-Inden, 4,7-Dimetil	C ₁₁ H ₁₂
23,706	1,71	1,1a,7,7a-Tetrahidro-2h-Siklopropa[B]Naftalin	C ₁₁ H ₁₂
23,893	0,63	1h-Inden, 1,3-Dimetil	C ₁₁ H ₁₂
25,025	2,68	Naftalin, 2-Metil	C ₁₁ H ₁₀
25,774	1,84	Naftalin, 1-Methyl-	C ₁₁ H ₁₀
28,701	1,04	1h-Inden, 1,1,3-Trimetil	C ₁₂ H ₁₄
29,508	0,52	Naftalin, 2-Etil	C ₁₂ H ₁₂
30,005	1,83	Naftalin, 1,6-Dimetil	C ₁₂ H ₁₂

Çizelge 4.13 (Devam) Desülfürizasyon Öncesi Piroolitik Sıvının GC-MS Sonuçları.

30,632	2,32	Naftalin, 1,3-Dimetil	C ₁₂ H ₁₂
30,784	1,86	Naftalin, 1,7-Dimetil	C ₁₂ H ₁₂
31,959	1,38	Kuinolin, 2,4-Dimetil	C ₁₁ H ₁₁ N
32,081	0,85	Naftalin, 2,3-Dimetil	C ₁₂ H ₁₂
33,544	0,8	1,1'-Bifenil, 3-Metil	C ₁₃ H ₁₂
33,898	0,91	1,1'-Bifenil, 4-Metil	C ₁₃ H ₁₂
34,222	1,63	Naftalin, 1,4,6-Trimetil	C ₁₃ H ₁₄
35,339	1,78	Naftalin, 1,6,7-Trimetil	C ₁₃ H ₁₄
36,06	0,58	2,3,5-Trimetilnaftalin	C ₁₃ H ₁₄
37,112	2,21	9h-Fluoren	C ₁₃ H ₁₀
37,566	0,39	5-Metoksi-2,2-Di-Metilinden	C ₁₂ H ₁₄ O
38,237	0,42	1-Metiletiliden	C ₃ H ₆
42,561	1,62	1,4,5,8-Tetrametilnaftalin	C ₁₄ H ₁₆
43,318	0,32	3h-Benzen[E]İnden, 2-Metil	C ₁₄ H ₁₂
44,724	0,51	Fenantren	C ₁₄ H ₁₀
48,789	0,42	Fenantren, 2-Metil	C ₁₅ H ₁₂
49,791	0,45	Fenantren, 2-Metil	C ₁₅ H ₁₂
56,047	0,34	Heptadekanitril	C ₁₇ H ₃₃ N

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Lastiklerde vulkanizasyon süreci dayanıklılığını arttırmak için kükürt ve kükürtleyici ilaveleriyle yağdaki yağlılık oranını geliştirmek amacıyla kullanılır. Bu nedenle lastiklerde ve lastiklerden üretilen ürünlerde kükürt içeriği fazladır. Bu çalışma ömrünü tamamlamış atık lastiklerin pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün olan pirolitik sıvının kullanımının yaygınlaştırılması için içerisinde bulunan kükürt içerikli bileşiklerin H_2SO_4 ile oksidatif desülfürizasyonu ile giderimini amaçlamaktadır. Çalışmada ayrıca desülfürizasyonu etkileyen iki faktör olan karıştırma ve bekleme süreleri ele alınmış ve bu faktörlerin desülfürizasyonu nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Çalışmada %2,5 H_2SO_4 ve %10 H_2SO_4 çözeltileri hazırlanmış ve hacimce 1/1 oranında piroliz yağına eklenmiştir daha sonra bu asit yüzdeler ile 1 ve 4 saat karıştırma 8 ve 48 saat bekleme süreleri olacak şekilde toplam 8 adet deney yapılmıştır.

Her iki konsantrasyonda da karıştırma ve bekleme sürelerinin arttıkça kükürt yüzdelерinin arttığı desülfürizasyonu olumsuz etkilediği görülmüştür. Buradan yola çıkarak aynı % H_2SO_4 ve karıştırma süresine sahip numunelerde bekleme süresi arttıkça kükürt yüzdesinin de arttığını göstermektedir. Karıştırma ve bekleme süreleri aynı olan numunelerini % H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça desülfürizasyonu olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Aynı konsantrasyonda karıştırma süresinin artışı kükürt yüzde sonuçlarını arttırmış desülfürizasyon verimi düşmüştür. Bekleme süresi arttıkça kükürt gideriminin azaldığı saptanmış bunun nedeni olarak oksitlenen bileşiklerin bağlarının zamanla kopmasında kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Hazırlanan tüm numunelerin kükürt yüzdesinin başlangıç pirolitik sıvısına göre azaldığı görülmüştür.

Analiz sonuçlarına göre en iyi sonuç %10 H_2SO_4 çözeltisi ile ekstrakte edilip 1 saat karıştırma ve 8 saat bekletme süresine sahip numunedir. Fakat bu sonuç %2,5 H_2SO_4 ile yapılan numuneye göre oldukça yakın sonuç vermiştir

Yapılan çalışmada %10 H_2SO_4 çözeltisi ile hazırlanan numunedeki kükürt miktarını yaklaşık %32 verimle azaltılması sağlanmıştır.

Yapılan çalışmada ikinci analiz ise yapılan bu analizler ile birlikte yoğunluğun nasıl değiştiği amacına dayanmaktadır. Analiz sonuçlarına göre numune içerisindeki kükürt miktarı düştükçe yoğunluğun arttığı görülmüştür. Karıştırma bekleme süreleri aynı olan numunelerin yoğunlukları arasında çok ciddi farkın olmadığı asit yüzdesinin artmasının yoğunluğu etkilemedi gözlenmiştir. Bekleme süresinin artması yoğunluğu düşürmüştür. Karıştırma süresinin de yoğunluk üzerine aşırı etkisi olmadığı görülmüştür. Desülfürizasyon sonucu numunelerin tümünün yoğunluğu başlangıç sıvıya göre yoğunluğu artmıştır.

Yapılan bir diğer analizde ise numunelerin viskoziteleri ölçülmüş ve bekleme süresinin viskozite değerini düşürdüğü, asit konsantrasyonunun ise viskozite arttırdığı saptanmıştır. Karıştırma süresinin etkisini üzerine net bir şey söylenememektedir.

Sonuç olarak; bugün dünyada ve ülkemizde tonlarca birikmiş olan atık lastiklerin aslında potansiyel bir hammadde olduğunun farkına varılarak, şu ana kadar kullanılan değerlendirme yöntemlerinin dışında daha fazla ekonomik değer getirecek piroliz yöntemi üzerinde durulması gerekmektedir. Böylece atık lastiklerin yığın halinde buldukları yerlerde insan sağlığını ve çevreyi tehdit eden tehlikelerinden kurtularak ülke ekonomisine katkıda bulunmuş olunur.

Ülkemizde ömrünü tamamlamış lastiklerin piroliz yöntemiyle değerlendirilmesi konusunda önemli adımlar atan bazı tesisler bulunmaktadır. Ancak şu anda yürürlükte olan yönetmeliklerden dolayı elde etmiş oldukları piroliz yağının kullanımı veya satışıyla ilgili sorunlar yaşamaktadırlar. Elde ettikleri ürünleri satamamaktan veya değerlendirememekten kaynaklı ve yönetmeliklerin oldukça katı olup şartları bir türlü yerine getirememelerinden dolayı kurulan tesislerin bazıları üretimi durdurarak tesislerini kapatmak zorunda kalmışlardır. Hem atık durumundaki atık lastiklerden kurtulmak, hem de ülke ekonomisine katkı sağlamak için şu anda piroliz yöntemiyle çalışan tesisler teşvik edilmeli, yenilerinin kurulması için yatırımcılar desteklenmelidir. Yönetmelik ile ilgili yaşanan problemler de çözüme kavuşturulmalıdır.

6.KAYNAKLAR

- Ahmad, S., Ahmad, M., Naeem, K. (2016). Oxidative desulfurization of tire pyrolysis oil, *Chem. Ind. Chem. Eng*, **22**: 249-254.
- Ahmad, S., Ahmad, M. (2013). Desulfurization of Oils ; Produced from Pyrolysis of Scrap Tyres. *NUST Journal of Engineering Sciences*, **6**: 27-32.
- Aitani, A., Ali, M. and Al-Ali, H., (2000). A review of non-conventional methods for the desulfurization of residual fuel oils. *Pet. Sci. Technol*, **18**: 5-6, 537– 554.
- Alhamed, Y. and Bamufleh, H.S. (2009). Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl₂. *Fuel*, **88**: 87-94.
- Ali, M., Perzanowski, H. and Sherif, A., (1991). Sulfur compounds in high –boiling fractions of Saudi Arabian crude oils. *Fuel Sci. Technol. Int*, **9**: 397–424.
- Ali, M.F., Al-Malki, A. and Ahmed, S., (2009). Chemical desulfurization of petroleum fractions for ultra-low sulfur fuels. *Fuel Processing Technology*, **90**: 536– 544.
- Ali, M.F., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G. and Siddiqui, M. (2006). Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel*, **85**: 1354-1363.
- Ana-Maria, D., Bolonio, A., Llamas, M., Lapuerta, L. Canoira, M. (2015). Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste : Lube oils ,tyres and plastics, *Fuel*, **150**: 208-216.
- Arpa, O., Yumrutas, R. ve Demirbas, A., (2010). Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation, *Applied Energy*, **87**: 122–127.
- Atar, A. (1978). Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions. *Fuel*, **2**: 201-212.
- Atar, A. and Condordan, W.H. (1977). Sulfur compounds in coal. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* , **16**: 168-170.
- Babich, I. and Moulijn, J. (2003). Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams. *Fuel*, **82**: 607–631.
- Bahng, K., Mukarakate C., Robichaud J.D. and Nimlos R.M. (2009). Current Technologies for Analysis of Biomass Thermochemical Processing: A review. *Anal. Chim. Acta*, **651**: 117–138.

- Bunthid, D., Prasassarakich, P., Hinchiranan, N. (2010). Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid /H₂O₂ / pyrolysis char system, *Fuel*, **89**: 2617-2622.
- Batır, B. (2002). Türkiye için kullanılmış lastik yönetimi araştırması. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bridgewater, A.V. (2003). Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chemical Engineering Journal*, **91**: 87-102.
- Chen, T., Shen, Y., Lee, W., Lin, C. (2010). The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tyres. *Journal Of Cleaner Production*, **18**: 1850-1858.
- Chica, A., Corma, A. and Domine, E.M. (2006). Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *Journal of Catalysis*, **242**: 299-308.
- Cui, H., Yang, J. and Liu, Z. (1999). Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires. *Thermochemica acta*, **333**: 173-175.
- Alkılıç, C. ve Aydın, H. (2012). Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. *Fuel*, **102**: 605-612.
- Cunliffe, A.M. and Williams, P.T. (1998). Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2**: 131-152.
- ÇOB, (2008). Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Eylem Planı (2008-2012), Ankara.
- Demirbas, A., Arin, G. (2002). An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, **24**: 471.
- Doğan, O., Çelik, B. ve Özdalyan, B. (2012). The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions, *Fuel*, **95**: 340-346.
- DEPC, (2003). Directive of the European Parliament and of the Council, Brussels COM, (11.05.2001) 241 final (BS EN 590-2004/DIN EN 590-2004) Automotive fuels, Diesel, Requirements and test methods; and 2003/17/EC OJ L pp. 10.

- Eken, S. (2007). Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- EPA, (1997). Air Emissions from Scrap Tire Combustion. *EPA-600/R-97-115*, 30- 35.
- EPA, (1999). Diesel RIA, United States Environmental Protection Agency, Air and Radiation, EPA 420-R-00-026, December 2000; and Clean Air Act Tier 2.
- Eren, A. (2005). Dönüştürülen Lastikler. *Buğday*, **34**: 40.
- Ertas, T. (1997). Zararlı Atıkların Ozon ile Oksidasyonu. Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- ESFG, (1999). European standart for gasoline. EN 228/1999 and for diesel EN590/1999.
- EEA, (2003). European Environment Agency TERM 2002 11b EU - Waste from vehicles number and treatment of used tyres. *Indicator Fact Sheet*, **79**: 1-4.
- Frank, J. and Yuan, H. (2003). Production of ultra-low sulfur fuels by selective hydroperoxide oxidation, Annual Meeting March 23– 25.
- Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L. ve Rodriguez, J.J. (2001). Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58**: 667-683.
- Gore, W. (2001). Method of desulfurization of hydrocarbons, Patent no: US6160193A, 274-785.
- Goyal, H.B., Saxena, R.C., Seal, D., Pandey, A. (2009). Handbook of Plant- Based Biofuels. *CRC Press*, 29.
- Gönüllü, M.T. (2004). Atık Lastiklerin Yönetimi, Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, İstanbul Sanayi Odası (İSO), İstanbul.
- Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanciulescu M. ve Liu, D. (2001). Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **59**: 813-824.
- Hicks, R.E. and Probst, R.F. (1983). Synthetic Fuels, 95- 107.
- Huang, K., Gao, Q., Tang, L., Zhu, Z. ve Zhang, C. (2005). A comparison of surface morphology and chemistry of pyrolytic carbon blacks with commercial carbon blacks. *Powder Technology*, **160**: 190-193.

- Islam, M.R., Joardder, M., Hasan, S.M., Takai, K., Haniu, H. (2011). Feasibility Study For Thermal Treatment Of Solid Tire Wastes In Bangladesh By Using Pyrolysis Technology. *Waste Management*, **31**: 2142– 2149.
- Jia, Y., Li, G., Ning, G. and Jin. C. (2009). The effect of N-containing compounds on oxidative desulphurization of liquid fuel, *Catalysis Today*, **140**: 192–196.
- Kangalli, E. (2007). Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroiliz Sıvısının Polimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23-24.
- Klass, D.L. (1998). *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, **241**: 192-196.
- Laresgoiti, M.F, Caballero B.M., Marco, I., Torres, A., Cabrero M.A. ve Chomon, M.J. (2004). Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**: 917-934.
- Laresgoiti, M.F, Marco, I., Torres, A., Caballero B., Cabrero M.A. ve Chomon M.J. (2000). Chromatographic analysis of the gasses obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55**: 43-54.
- Lecrenay, E., Sakanishi, K. and Mochida, I. (1997). Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory- made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme, *Catal. Today*, **39**: 13-20.
- Leung, D.Y.C., Yin, X.L., Zhao Z.L., Xu B.Y. ve Chen, Y. (2002). Pyrolysis of tyre powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. *Fuel Processing Technology*, **79**: 141-155.
- Li, R. and Draper, A.J. (2002). Toxicity of tire leachate to duckweed Presented at the Hudson-Delaware Chapter of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual Meeting, 12-22.
- Li, S.Q., Yao, Q., Chi, Y., Yan, Cen, K. (2004). Pilot-scale pyrolysis of scrap tyres in a continuous rotary kiln reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**: 5133-5145.
- Limbachiya, M.C. and Roberts, J J. (2004). Used/Post-Consumer Tyres. *Thomas Telford Publish*, Kingston University, London, **19**: 20-42.
- Long, R. and Caruso, F. (1985). Selective separation of heavy oil using a mixture of polar and nonpolar solvents, USA patent 493-765.

- Lopez, F.A., Centeno, C.A., Alguacil, F.C. ve Lobato B. (2011). Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*, **190**: 285-292.
- Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R. and Bilbao, J. (2010). Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **89**: 1946-1952.
- Maggi, R. and Delmond, B. (1994). Comparison Between Slow and Flash Pyrolysis Oils From Biomass. *Fuel*, **73**: 671-677.
- Ma, C., Dai, B., Liu, P. (2010). Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **20**: 2769-2774.
- Murugan, S., Ramaswamy, M.C. and Nagarajan, G. (2008). The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines. *Waste Management*, **28**: 2743-2749.
- Napoli, A., Soudais, Y., Lecomte, D. and Castillo, S. (1997). Scrap tyre pyrolysis: are the effluents valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40**: 373-382.
- Pakdel, H., Pantea, D.M. and Roy, C. (2001). Production of *dl*-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **57**: 91-107.
- Pozan, G.S., Yaşar, M. and Gürgey, İ. (2005). Atık lastiklerden aktif karbon üretimi.II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 653-657.
- Rahman, A.N., Akmal, M.A. and Prasad, K.B.S. (2001). Pyrolysis of Solid Wastes. *Journal of Scientific & Industrial Research*, **66**: 112-127.
- Rodriguez, I.M., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomon, M.J. and Cabellero, B. (2001). Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology*, **72**: 9-22
- Roy, C., Chaala, A. and Damstadt H. (1999). The vacuum pyrolysis of used tyres end-uses for oil and carbon black products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**: 22-201.
- RMA, (2006). Rubber Manufacturers Association Scrap tire markets in the United States 2005 edition. Washington DC, ABD. 1-12.
- Shafi, R. and Hutchings, G.J. (2000). Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes. 423-442.

- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, catalysis. 11-263.
- Sugözü, İ., Mutlu, İ., (2009). Atık Taşıt Lastikleri Değerlendirme Yöntemleri. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **1**: 35-46.
- ÇOB, (2006). T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı 26357 sayılı Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği.
- TCDDPT, (2008). T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Araç lastiği-plastik ürünler çalışma grubu raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Ankara, 3-34.
- TWGBC, (1999). Technical Working Group of the Basel Convention Technical Guidelines On The Identification And Management Of Used Tyres in Basel, İsviçre, 1- 14.
- Topsoe, H., Glaussen, B.S. and Massoth, F.E. (1996). Hydrotreating Catalysis. *Science and Technology*, **76**: 61-71.
- Topsøe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J.K., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Hansen, P.L., Hytoft, G., Egeberg, R.G. and Knudsen, K.G. (2005). The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalyst. *Catal*, **107**: 12-22.
- Tunç, B. (2009). Atık Lastiklerin Yönetimi ve Monofillerdeki Fiziksel ve Kimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 5-29.
- USEPA, (1992). U.S. Environmental Protection Agency Scrap Tire Technology and Market. *William Andrew Publishing/Noyes*, 92-115.
- USRMA, (2007). U.S. Rubber Manufacturers Association. State Legislation-Scrap Tire Disposal. Washington DC, ABD, 5-11.
- Unapumnuk, K. (2006). A study of pyrolysis of tire derived fuels and an analysis of derived chars and oils, Doktora Tezi, University of Cincinnati, Department of Civil and Environmental Engineering of the College of Engineering, A.B.D.
- Unapumnuk, K., Keener, T.C., Lu, M. and Liang, F. (2008). Investigation into the removal of sulfur from tyre derived fuel by pyrolysis. *Fuel*, **87**: 951-956.
- Williams, P., Chishti H. (2000). Two Stage Pyrolysis Of Oil Shale Using A Zeolite Catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55**: 217-234.

- Williams, P.T. ve Brindle A.J. (2003). Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**: 143-164.
- WBCFSD, (2008). World Business Council for Sustainable Development Managing end-Of- Life Tires, Cenevre, İsviçre, 52-87.
- Yang, C., Ji, H., Chen, C. (2018). Desulfurization of thiophenes in oils into H₂SO₄ using molecular oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **235**: 207-213.
- Yeşilata, B., Bulut, H., Turgut, P., Demir, F. (2007). Atık Taşıt Lastiklerinin Geri Kazanımı Ve Yalıtım Amaçlı Kullanımı. *MMO Tesisat Mühendisliği Dergisi*, **102**: 64-72.
- Yürüm, Y., (1994). Afşin Elbistan linyitlerinin kimyasal yöntemlerle kükürtsüzleştirilmesi ve katalitik dekarboksilasyon süreci ile kalitelerinin yükseltilmesi, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Proje no: KTÇAG 48 Ankara.
- Zabaniotou, A.A. and Stravropoulos, G. (2003). Pyrolysis of used automobile tyres and residual char utilization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**: 711-722.
- Zamfirache, R. and Blidisel, I. (1995). Environmentally friendly diesel fuel produced from middle distillates generated by conversion processes. *Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries*, **100**: 217-224.
- Zhang, X., Wang, T., Ma, L. and Chang, J. (2007). Vacuum pyrolysis of waste tyres with basic additives. *Waste Management*, **28**: 2301-2310.

İnternet Kaynakları

- 1) <http://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm>, 23.06.2018.
- 2) <http://www.cygm.gov.tr>, 23.06.2018.
- 3) <http://www.lasder.org.tr>, 23.06.2018.
- 4) <http://www.tuik.gov.tr>, 23.06.2018.
- 5) <http://www.entire-engineering.de/Scrap Tire Recycling>, 23.06.2018.
- 6) <http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr>, 23.06.2018.
- 7) <http://www.dnr.state.oh.us/recycling/awareness/facts/tires/rubberrecycling.html>, 23.06.2018.
- 8) <http://restuningsandini.com/diveblog/2011/05/23/artificial-reef-with-real-life/>, 23.06.2018.
- 9) http://www.entire-engineering.de/Scrap_Tire_Recycling.pdf, 23.06.2018.
- 10) <http://dailyreporter.com/2013/01/09/trial-by-tire-cement-co-uses-alternative>, 23.06.2018.
- 11) <http://mine-engineer.com/mining/cement2.htm>, 23.06.2018.
- 12) <http://www.foe.co.uk>, 23.06.2018.
- 13) <http://www.turkorecycling.com/omrunu-tamamlamis-lastiklerin-geri-donusumu-karbonkredisi-turko-karbon-siyahi-proje.asp?part=ek&gorev=oku&id=33>, 23.06.2018.
- 14) <http://www.marmore.com.tr/teknolojiler-piroliz>, 23.06.2018.
- 15) <http://www.pyroliz.com/index.php/piroliz-yontemi/>, 23.06.2018.
- 16) <http://www.enerji-dunyasi.com/>, 23.06.2018.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin AĞAÇKESEN
Doğum Yeri ve Tarihi :MERSİN 13.04.1990
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0537 820 66 11 /huseyin_agackesen@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Şevket Pozcu Lisesi, (2004-2007)
Lisans :Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, (2009-2013)
Yüksek Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2016-2018)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

ŞİŞECAM Soda Sanayii (Stajyer) : 2011 (1 ay)
ŞİŞECAM Kromsan (Stajyer) : 2012 (1 ay)
İstanbul Gübre Sanayii A.Ş.İGSAŞ : 2015-Devam Ediyor
(Üretim Mühendisi)

Diğer konular

İş Sağlığı ve Güvenliği : 12/2016
Sanayide Enerji Verimliliğinin Arttırılması : 02/2017
Proses Güvenliği : 01/2017
SEVESO Direktifi : 01/2018