

**PİRİNÇ KABUĞU PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN
BİYOYAĞIN KAUÇUK HAMUR
KARIŞIMINDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyincan GÜRER

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Aralık 2021

Bu tez çalışması 20.FEN.BİL.44 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PIRİNÇ KABUĞU PİROLİZİ İLE ELDE EDİLEN BİYOYAĞIN
KAUÇUK HAMUR KARIŞIMINDA KULLANIMI**

Hüseyincan GÜRER

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ARALIK 2021

TEZ ONAY SAYFASI

Hüseyincan GÜRER tarafından hazırlanan “Pirinç Kabuğu Pirolizi ile Elde Edilen Biyoyağın Kauçuk Hamur Karışımında Kullanımı” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 27 / 12 / 2021 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 Oğuzhan ALAGÖZ

Başkan : Prof. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Ün., Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Ün., Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Mehtap YAKUT
Ankara Ün., Fen Fakültesi

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 tahriyat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

27 / 12 / 2021


Hüseyin GÜRER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PIRİNÇ KABUĞU PIROLİZİ İLE ELDE EDİLEN BİYOYAĞIN KAUÇUK HAMUR KARIŞIMINDA KULLANIMI

Hüseyincan GÜRER

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

Her geçen gün, dünya çapında teknoloji ve sanayinin gelişimini sürdürmesiyle birlikte artan enerji ve hammadde ihtiyacına karşılık olarak kullanılan fosil yakıtlar ve bunlardan elde edilen hammaddeler yerine alternatif enerji kaynakları ve alternatif hammaddeler araştırılmaktadır. Bu alternatif kaynaklardan birisi de biyokütledir. Biyoküteller çeşitli termokimyasal işlemlerden geçirilerek katı (çar), sıvı (biyoyağ) ve gaz (biyogaz) ürünler elde edilmektedir. Dünyada gelişimini sürdüren sektörlerden birisi olan polimer sektöründe en önemli malzemelerden birisi de elastomerler yani kauçuklardır. Üretim aşamasında istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen kauçuk hamur karışımları hazırlanmaktadır. Karışımda kullanılan bazı kauçuk türlerinden, reçine ve dolgu maddelerine kadar bazı hammaddeler petrol türevi maddelerdir. Bu da kauçuk sektörünün petrole bağımlı olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada, biyokütle kaynağı olarak kullanılan pirinç kabuğunun pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağın konveyör bant yapımında kullanılan kauçuk hamur karışımlarında proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine kullanımı araştırılmıştır.

Pirinç kabuğu, sabit yataklı piroliz cihazında 1 L/dk'lık debiye sahip azot gazı atmosferinde 500°C sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz sonucunda elde edilen biyoyağ konveyör bant yapımında kullanılan kauçuk hamur karışımında proses

kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen biyoyağ %25, %50, %75 ve %100 oranlarında reçine ve aromatik yağ yerine kullanılmıştır. Belirlenen tüm bu reçetelere göre yeni kauçuk hamur karışımları hazırlanmış ve ilk aşamada pişme süreleri ve vulkanizasyon davranışlarının incelenmesi amacıyla reometre testleri yapılmıştır. Daha sonrasında bant numuneleri hazırlanmış ve vulkanize edilmiştir. Vulkanize edilen bu bant numunelerinin kauçuk-bez (lastik-doku) ve bez-bez (doku-doku) arasındaki yapışma mukavemetleri test edilerek karşılaştırılmıştır. Ayrıca, hazırlanan farklı reçetelere sahip kauçuk numunelerinin yüzey morfolojilerinin anlaşılması ve karışımlarda biyoyağ kullanımının yüzeydeki görünüm ve dağılımı nasıl etkilediğinin gözlenebilmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçların karşılaştırılması sonucunda konveyör bandın asıl taşıyıcı kısmı olan karkas yapısını oluşturan kord bezlerinin birbirine yapışmasını ve en üstteki bez dokusu ile kaplama kauçuğunun birbirine yapışmasını sağlayan triko hamuru reçetesinde kullanılan proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine pirinç kabuğu pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağın kullanılabileceği öngörülmüştür.

2021, xiii + 86 sayfa

Anahtar Kelimeler: Pirinç Kabuğu, Piroliz, Biyoyağ, Kauçuk, Konveyör Bant

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE USE OF BIO OIL OBTAINED BY RICE HUSK PYROLYZING IN RUBBER DOUGH MIXTURE

Hüseyincañ GÜRER

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Oğuzhan ALAGÖZ

With each passing day, as technology and industry continue to develop around the world, alternative energy sources and alternative raw materials are being researched instead of fossil fuels and raw materials obtained from them, in response to the increasing need for energy and raw materials. One of these alternative sources is biomass. Solid (char), liquid (biooil) and gas (biogas) products are obtained by passing biomass through various thermochemical processes. One of the most important materials in the polymer sector, which is one of the sectors that continue its development in the world, is elastomers, namely rubbers. During the production stage, vulcanizable rubber dough mixtures are prepared, which are adjusted according to the desired properties, consisting of rubber and other raw materials and additives. Some raw materials, from some rubber types used in the mixture to resin and fillers, are petroleum derivatives. This shows that the rubber industry is dependent on oil.

In this study, the use of bio-oil obtained as a result of the pyrolysis of rice husk, which is used as a biomass source, in rubber paste mixtures used in conveyor belt production, instead of process facilitating oil and binding resin was investigated.

The rice husk was subjected to pyrolysis process in a fixed bed pyrolysis device at 500°C in a nitrogen gas atmosphere with a flow rate of 1 L/min. The use of biooil obtained as a result of pyrolysis instead of process facilitating oil and binding resin in the rubber dough mixture used in conveyor belt production was investigated. The obtained bio oil was used

instead of resin and aromatic oil at rates of 25%, 50%, 75% and 100%. New rubber dough mixtures were prepared according to all these determined recipes and rheometer tests were carried out in order to examine the firing times and vulcanization behaviors in the first stage. Afterwards, the tape samples were prepared and cured. The adhesion strengths of these vulcanized tape samples between rubber-fabric and fabric-fabric were tested and compared.

In addition, SEM analysis was carried out in order to understand the surface morphologies of the rubber samples with different prescriptions and to observe how the use of biooil in the mixtures affects the appearance and distribution on the surface. As a result of the comparison of the results obtained in this study, the bio-oil obtained as a result of the rice husk pyrolysis instead of the process facilitating oil and binding resin used in the triko dough recipe which ensures the adhesion of the cord fabric that form the carcass structure, which is the main carrier part of the conveyor belt, and the adhesion of the top fabric tissue and the coating rubber to each other it has been foreseen that bio-oil can be used.

2021, xiii + 86 pages

Keywords: Rice Husk, Pyrolysis, Bio-oil, Rubber, Conveyor Belt

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın ilk gününden itibaren araştırmalarımnda, deneysel çalışmalarımnda ve bu çalışmanın yürütülmesinde bilgi, düşünce ve yardımlarını esirgemeyen, her konuda bana yardımcı olan değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda öneri ve yardımlarıyla yanımda olan değerli bölüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan, benden maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen ve her zaman beni destekleyip bana inanan kıymetli ailem; annem Nuriye GÜRER ve babam Dursun GÜRER'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 20.FEN.BİL.44 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK Birimi'ne teşekkür ederim.

Hüseyincan GÜRER
Afyonkarahisar 2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	3
2.1 Polimerler.....	3
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2.1 Termoplastikler	4
2.2.2 Termosetler.....	5
2.2.3 Elastomerler (Kauçuklar)	5
2.2.3.1 Doğal Kauçuk (NR).....	6
2.2.3.2 İzopren Kauçuk (IR).....	8
2.2.3.3 Stiren Bütadien Kauçuk (SBR).....	8
2.2.3.4 Bütadien Kauçuk (BR)	9
2.2.3.5 Bütil (İzobütilen İzopren) Kauçuk (IIR).....	10
2.2.3.6 Etilen Propilen Kauçuk (EPM, EPDM).....	11
2.2.3.7 Akrlonitril Bütadien (Nitril) Kauçuk (NBR).....	12
2.2.3.8 Kloropren (Neopren) Kauçuk (CR).....	12
2.3 Kauçuk Hamuru Bileşimi	13
2.3.1 Dolgu Maddeleri	14
2.3.1.1 Karbon Siyahı	14
2.3.1.2 Silika.....	16
2.3.1.3 Kalsiyum Karbonat (Tebeşir)	16
2.3.1.4 Kaolin	16
2.3.1.5 Talk.....	17
2.3.2 Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler)	17

2.3.2.1 Mineral Yağlar.....	18
2.3.2.2 Tabii Yağlar.....	18
2.3.2.3 Sentetik Yağlar.....	18
2.3.3 Proses Kolaylaştırıcılar.....	19
2.3.3.1 Mastikasyon Yardımcıları (Peptizerler).....	19
2.3.3.2 Yağlayıcılar.....	19
2.3.3.3 Homojenleştirici Reçineler.....	20
2.3.4 Vulkanizasyon Maddeleri.....	20
2.3.5 Yaşlanmayı Önleyiciler (Antioksidanlar).....	21
2.4 Biyokütle.....	22
2.4.1 Bitkisel Biyokütlenin Yapısı.....	22
2.4.1.1 Selüloz.....	22
2.4.1.2 Hemiselüloz.....	23
2.4.1.3 Lignin.....	24
2.4.2 Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü.....	25
2.4.2.1 Yanma.....	26
2.4.2.2 Gazlaştırma.....	26
2.4.2.3 Sıvılaştırma.....	27
2.4.2.4 Piroliz.....	27
2.4.3 Piroliz Yöntemleri.....	28
2.4.3.1 Yavaş Piroliz.....	28
2.4.3.2 Hızlı Piroliz.....	28
2.4.3.3 Flaş Piroliz.....	28
2.4.3.4 Katalitik Piroliz.....	29
2.4.4 Piroliz Ürünleri.....	29
2.4.4.1 Katı Ürün (Çar).....	29
2.4.4.2 Sıvı Ürün (Biyoyağ).....	30
2.4.4.3 Gaz Ürün (Biyogaz).....	30
2.4.5 Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	30
2.4.5.1 Biyokütle Bileşimi.....	31
2.4.5.2 Parçacık Boyutu.....	31
2.4.5.3 Isıtma Hızı.....	31

2.4.5.4 Sıcaklık	32
2.4.5.5 Basınç	32
2.5 Pirinç Bitkisi	32
2.6 Konveyör Bant	33
2.7 Literatür Araştırması	37
3. MATERYAL VE METOT	41
3.1 Kullanılan Malzemeler	41
3.2 Piroliz İşlemi	41
3.3 Kauçuk Hamur Karışımlarının Hazırlanması	44
3.4 Karkas Hazırlanması	47
3.5 Bant Numunesi Hazırlanması	49
3.6 Biyoyağa Uygulanan Analizler	52
3.6.1 Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi (GC-MS)	52
3.7 Kauçuk Hamur Karışımlarına Yapılan Testler	52
3.7.1 Reometre Testi	52
3.8 Bant Numunelerine Yapılan Testler	53
3.8.1 Yapışma Mukavemeti Testi	53
3.8.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü	55
4. BULGULAR	56
4.1 Biyoyağa Uygulanan Analizler	56
4.1.1 Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi (GC-MS)	56
4.2 Kauçuk Hamur Karışımlarına Yapılan Testler	59
4.2.1 Reometre Testi	59
4.3 Bant Numunelerine Yapılan Testler	61
4.3.1 Yapışma Mukavemeti Testi	61
4.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü	63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	67
6. KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	76
EKLER	77

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

Å	Ångström
atm	Atmosfer
°C	Celsius
dk	Dakika
g	Gram
(C ₅ H ₈ O ₄) _n	Hemiselüloz
[C ₅ H ₈] _n	İzopren
L	Litre
mm	Milimetre
M _H	Maksimum Tork
M _L	Minimum Tork
N	Newton
t _{c90}	Optimum Pişme Süresi
cm	Santimetre
t _{s2}	Scorch Süresi
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Selüloz
w	Weight (Ağırlık)

Kısaltmalar

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BR	Bütadien Kauçuk
CBR	Cis-Bütadien Kauçuk
CF	İletken Fırın
CR	Kloropren Kauçuk
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
EN	Avrupa Normu
EPDM	Etilen Propilen Dien Kauçuk
EPM	Etilen Propilen Kauçuk
FEF	Hızlı Ekstrüzyon Fırını
FF	İnce Fırın
GC-MS	Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi
GPF	Genel Amaçlı Fırın
HAF	Yüksek Aşınma Fırını
HMF	Yüksek Modüllü Fırın
IIR	İzobütülen İzopren Kauçuk
IR	İzopren Kauçuk
ISAF	Orta Süper Aşınma Fırını
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
NBR	Nitril Bütadien Kauçuk
NR	Doğal Kauçuk
OK	Orijinal Karışım
phr	Yüz Kauçuk Başına Parça

Kısaltmalar (Devam)

PVC	Polivinil Klorür
RK	Reçine Karışımı
SAF	Süper Aşınma Fırını
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SRF	Yarı – Güçlendirme Fırını
SVR	Standart Vietnam Kauçuğu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TS	Türk Standardı
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
YK	Yağ Karışımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması	4
Şekil 2.2 Kauçuk ağacından lateks toplanması	6
Şekil 2.3 Doğal kauçuğun kimyasal yapısı	7
Şekil 2.4 İzopren kauçuğun (poliizopren) kimyasal yapısı	8
Şekil 2.5 Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.6 Bütadien kauçuğun kimyasal yapısı.....	10
Şekil 2.7 Bütil kauçuğun kimyasal yapısı	10
Şekil 2.8 Etilen propilen kauçuğun kimyasal yapısı	11
Şekil 2.9 Etilen propilen dien kauçuğun kimyasal yapısı	11
Şekil 2.10 Nitril kauçuğun kimyasal yapısı	12
Şekil 2.11 Kloropren kauçuğun kimyasal yapısı	12
Şekil 2.12 Karbon siyahının kimyasal yapısı	15
Şekil 2.13 Selülozun kimyasal yapısı	23
Şekil 2.14 Hemiselülozu oluşturan bazı maddelerin kimyasal yapısı.....	24
Şekil 2.15 Ligninin kimyasal yapısı.....	25
Şekil 2.16 Biyokütleğe uygulanan termokimyasal yöntemler ve elde edilen ürünler.....	26
Şekil 2.17 Konveyör bant sistemi – I	34
Şekil 2.18 Konveyör bant sistemi – II.....	35
Şekil 2.19 Konveyör bant sistemi – III	35
Şekil 2.20 Konveyör bant sistemi – IV	36
Şekil 2.21 Konveyör bandın yapısı	36
Şekil 3.1 Sabit yataklı yavaş piroliz cihazı	42
Şekil 3.2 Biyoçar (katı ürün).....	43
Şekil 3.3 Biyoyağ (sıvı ürün)	43
Şekil 3.4 Rotary evaporatör.....	44
Şekil 3.5 Laboratuvar tipi banbury (a) ve iki silindirli açık mil (b).....	46
Şekil 3.6 Kalenderleme ünitesi	47
Şekil 3.7 Kauçuk hamuru ile kaplanmış kord bezinin uygun boyutlarda kesilmesi	48
Şekil 3.8 Kord bezlerinin üst üste yerleştirilerek karkasın oluşturulması.....	48
Şekil 3.9 Karkasın kaplama kauçuğu ile kaplanması	49
Şekil 3.10 Laboratuvar tipi pres	50
Şekil 3.11 Yapışma mukavemeti deneyi için pişirme kalıbı.....	50

Şekil 3.12 Vulkanize olmuş bant numuneleri	51
Şekil 3.13 Yapışma mukavemeti testi için hazırlanan bant numuneleri	51
Şekil 3.14 Reometre test cihazı	53
Şekil 3.15 Yapışma mukavemeti test cihazı	54
Şekil 3.16 Bant numunesinin yapışma mukavemetinin belirlenmesi	54
Şekil 4.1 Orijinal reçeteye ait SEM görüntüleri (a) 500 büyütme (b) 10000 büyütme.....	63
Şekil 4.2 Orijinal reçeteye ait EDX sonuçları	64
Şekil 4.3 RK-2'ye ait SEM görüntüleri (a) 500 büyütme (b) 5000 büyütme	64
Şekil 4.4 RK-2'ye ait EDX sonuçları.....	65
Şekil 4.5 YK-2'ye ait SEM görüntüleri (a) 500 büyütme (b) 5000 büyütme	65
Şekil 4.6 YK-2'ye ait EDX sonuçları	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Kauçuk hamur karışımı reçetesi.....	13
Çizelge 2.2 Türkiye çeltik üretimi.....	33
Çizelge 2.3 Dünya çeltik üretimi	33
Çizelge 3.1 Kauçuk hamur reçetesi.....	44
Çizelge 3.2 Reçete karışım oranları	46
Çizelge 4.1 GC-MS analiz sonucu	56
Çizelge 4.2 Reometre test sonuçları	59
Çizelge 4.3 Yapışma mukavemeti test sonuçları	61

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu hızla artmaktadır. Nüfus artışıyla birlikte insan ihtiyaçları da artmaktadır. Bu artışlara paralel olarak ihtiyaçların karşılanması amacıyla her geçen gün, dünya çapında teknoloji ve sanayi gelişimini sürdürmektedir. Teknolojinin ve sanayinin bu şekilde sürekli olarak gelişmesi ile birlikte enerji tüketimi ve hammadde ihtiyacı da sürekli olarak artmaktadır. Bu enerji ve hammadde ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Fosil kaynakların bu denli hızlı tüketilmesi, rezervleri gittikçe azaltmaktadır. Kömür haricindeki diğer fosil kaynakların 2042 yılına kadar, kömür rezervlerinin ise 2112 yılına kadar tükeneceği öngörülmektedir (Abnisa ve Daud 2014, Hopa ve Yılmaz 2019). Fosil kaynak rezervlerinin sınırlı olması ve hızla tükenmesi alternatif kaynaklara ihtiyaç duyulmasına sebep olmuştur. Bu alternatif kaynak arayışında yenilenebilir kaynaklara olan ilgi artmış ve yapılan araştırmalar bu çerçevede önem kazanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş, rüzgar, hidrolik, jeotermal ve biyokütle olarak sınıflandırılabilir. Bunların arasında biyokütle ayrıca alternatif hammadde kaynağı olarak da görülmeye başlanmıştır (Tophanecioğlu 2009, Atasığın 2017).

Fosil kaynakların yenilenebilir alternatiflerinden biri olan biyokütle, temel yapısında karbon, hidrojen ve oksijen olan, bitkisel, hayvansal ve mikroorganizma kökenli maddeler olarak tanımlanabilir. Biyoküteller çeşitli termokimyasal işlemlerden geçirilerek katı (çar), sıvı (biyoyağ) ve gaz (biyogaz) ürünler elde edilmektedir. Katı ürünler, karbon siyahı, aktif karbon ve çeşitli ürünlerde dolgu maddesi olarak kullanılabilirken; sıvı ürünler, fuel-oile alternatif yakıt ve çeşitli ürünlerde bağlayıcı olarak kullanılabilir. Gaz ürünler ise ayrıştırılarak sanayide kullanılabilir. Bütün bu kullanım alanları hakkında son yıllarda detaylı araştırmalar yapılmaktadır (Tophanecioğlu 2009, Namal 2018, Şenacay 2019).

Dünyada gelişimini sürdüren sektörlerden bir tanesi de polimer sektörüdür. Polimerler ya da daha yaygın olarak kullanılan adıyla plastikler, her alanda kullanılan çok yönlü malzemelerdir. Başlıca kullanım alanları; tekstil, elektronik eşya, otomotiv sanayii, yapı malzemeleri ve ambalaj ürünleridir.

Polimer çeşitlerinden biri olan elastomerler yani kauçuklar bu sektörün en önemli malzemelerinden biridir. Kauçuk sektörü; otomotiv sanayiinde yedek parça yapımında, otomobil lastiği ve konveyör bant üretimi gibi pek çok alanda faaliyet göstermektedir. Kauçuk esaslı ürünlerin üretimi aşamasında hamur karışımları hazırlanmaktadır. Bu karışımlar, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen karışımlardır. Karışımda kullanılan bazı kauçuk türlerinden, reçine ve dolgu maddelerine kadar bir kısım hammaddeler petrol türevi maddelerdir. Bu da kauçuk sektörünün petrole bağımlı olduğunu göstermektedir (Boşnak 2010, Vahapoğlu 2013).

Bu çalışmada ise biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağ için kullanım alanı araştırılmıştır. Biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğu kullanılmıştır. Literatüre bakıldığında biyoyağ hakkındaki çalışmaların büyük bir kısmı, elde edilen biyoyağın yapısal karakterizasyonu ve yakıt olarak kullanımını içermektedir. Diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, pirinç kabuğuna uygulanan piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağın konveyör bant yapımında kullanılan kauçuk hamur karışımlarında proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine kullanımı araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

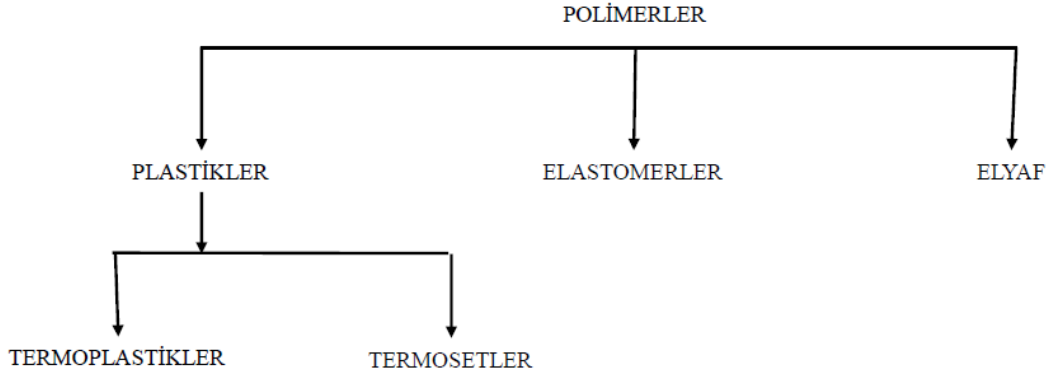
2.1 Polimerler

Monomer, Yunanca “tek” anlamına gelen *mono* ve “parça” anlamına gelen *meros* sözcüklerinden türemiştir. Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük molekül kütleli maddeler olarak tanımlanabilir. Polimer ise Yunanca “çok” anlamına gelen *poly* ve “parça” anlamına gelen *meros* sözcüklerinden türemiştir. Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makro moleküllerdir (MEGEP 2008, Yalın 2010). Monomer, polimer zinciri içerisinde tekrarlayan küçük bir birim veya tek bir atom olabileceği gibi bir atom grubu da olabilir.

Polimerlerin kullanım alanı oldukça geniş bir yelpazeye sahiptir. Gündelik hayatımızın hemen her alanında çevremizde polimerden yapılmış en az bir malzeme görebiliriz. Polimerler ya da daha yaygın olarak kullanılan adıyla plastikler, her alanda kullanılabilen çok yönlü malzemelerdir. Polimerler; tekstil, elektronik eşya, otomotiv sanayii, yapı malzemeleri, spor eşyaları, ambalajlama-koruma ürünleri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik polimerler; kaynağına göre doğal ve sentetik polimerler; zincir şekillerine göre düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler; fiziksel özelliklerine göre ise plastikler, elastomerler ve elyaflar olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Şekil 2.1’de polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması.

2.2.1 Termoplastikler

Termoplastikler, camsı geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan ve o malzemeye özgü olan kritik bir sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda, ısı ve yüksek basınç altında şekillendirilebilen uzun zincirli yapıya sahip lineer moleküllerdir. Termoplastikler üretildikten sonra bile camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklara ısıtılarak yeni şekillerde yeniden elde edilebilen ve geri dönüştürülebilen polimerlerdir (Schweitzer 2006, Boşnak 2010). Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda bulunabilir, zincirler arasında çapraz bağ gözlenmez bu nedenle ısıtıldığında tekrar şekillendirilebilirler. Termoplastik malzemeler ısıtıldığında moleküller arası kuvvetler zayıflar ve bu nedenle camsı geçiş denilen yumuşak bir hal alırlar ve esnek hale gelirler. Daha yüksek sıcaklıklara çıktığında ise viskoz eriyik hale gelirler. Malzeme soğutulduğunda ise tekrar katılaşır. Bu, ısı ile yumuşatma ve sonrasında soğutma işlemi birçok kez tekrarlanabilir niteliktedir. Bu sayede malzemeler birçok işleme yöntemi için uygun hale gelmekte ve ayrıca geri dönüşümü de mümkün kılmaktadır (Karakaya 2007, Boşnak 2010).

Termoplastik polimerler; ambalaj endüstrisinde, plastik mutfak ürünlerinde, otomotiv sanayiinde, altyapı malzemeleri, beyaz eşya ve makine parçaları, oyuncak ve tekstil gibi daha birçok alanda kullanılmaktadır.

2.2.2 Termosetler

Termoset polimerler, ağ yapısına sahip polimerlerdir. Sahip oldukları kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşir ve ısıtıldıklarında yumuşayıp tekrar eski hallerine dönemezler. Termoplastik ve termoset malzemelerin arasındaki en önemli fark budur. Termoset polimerlerin bu özellikleri, ısıtıldıklarında çapraz bağlanmaya uğramasından kaynaklanmaktadır. Termosetlerin polimer zincirleri, birbirine komşu olan diğer zincirler ile kovalent olarak çapraz bağlar ile bağlanır ve bir zincir ağı oluşturur. Isıl işlemler sırasında, oluşan bu çapraz bağlar, zincirleri birbirine sabitler ve moleküllerin titreşmesine ve dönmesine engel olur. Bu nedenle ısıtıldıklarında yumuşayarak tekrar eski hallerine dönemezler. Ürün, üretildikten sonra yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında ise bu bağlar zarar görür ve bozunma başlar (Mohammadian ve Haghi 2013).

Termoset polimerlerden üretilen malzemeler darbe dayanımlarının yüksek olması, rijitlikleri, sıcaklığa karşı dirençleri ve dış etkilere karşı dayanıklılıkları yönünden termoplastiklerden daha üstündürler. Termoset polimerler; elektronik şalterler, izolasyon parçaları, makine üretimi, otomotiv sanayii ve inşaat sektörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2.2.3 Elastomerler (Kauçuklar)

Oda sıcaklığında, sabit bir çekme kuvveti altında boyutunun en az iki katına kadar uzayabilen ve kuvvet ortadan kaldırıldığında hemen ilk boyutuna dönebilen, çapraz bağlanabilme (vulkanize olma) özelliğine sahip polimerlerdir. Elastomerler, kauçuğumsu ve moleküler olarak ağ yapıya sahip maddelerdir. Bu nedenlerle direkt kauçuk olarak da adlandırılabilirler (Savran 2001, Öztürk 2008).

Kauçuklar, Brezilya kauçuk ağacından (*Hevea Brasiliensis*) elde edilen doğal kauçuk ve petrol ürünlerinden elde edilen sentetik kauçuk olmak üzere temelde ikiye ayrılır. Mukavemetli ve esnek olması nedeniyle doğal kauçuk, sentetik kauçuğun önüne geçmiştir. Sentetik kauçuklar ise genellikle özel amaçlar için kullanılmaktadır (Kişioğlu 2003, Dayıoğlu 2018, İnt. Kyn. 1).

2.2.3.1 Doğal Kauçuk (NR)

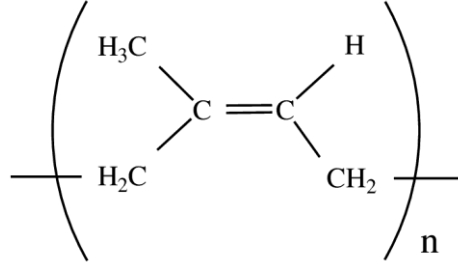
Doğal kauçuk, Brezilya ağacı da denilen *Hevea Brasiliensis* ağacının özsuyundan elde edilir (Şekil 2.2). Bu ağacın özsuyuna lateks denmektedir. Kauçuk ağacı doğal olarak Güney Amerika'da Amazon ormanları bölgesinde yetişmektedir. Ticari amaçlı olarak ise Malezya, Endonezya ve Vietnam'da yetiştirilmektedir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bir bıçakla çizilip bir kaptan toplanması ile elde edilir.



Şekil 2.2 Kauçuk ağacından lateks toplanması.

Lateksten iki şekilde kauçuk elde edilebilir. İlk yöntem konsantrasyon yöntemidir. Ağaçtan alınan %30 derişime sahip sıvı konsantrasyonu artırılarak %60'lık hale getirilir. Santrifüjleme, buharlaştırma ve kaymaklaştırma gibi yöntemlerle %60 oranında kauçuk içeren lateks elde edilirken bu işlemler sonucunda çoğu yabancı madde de uzaklaştırılmış olur. İkinci yöntem ise pıhtılaştırma yöntemidir. Formik asit yardımıyla lateks pıhtılaştırılır. Bu yolla elde edilen lateks ya dumanla ya da açık hava veya sıcak hava fırınlarında kurutularak kauçuk elde edilir (Hanhi vd. 2007, Öztürk 2008, Dayıoğlu 2018).

Lateksten elde edilen doğal kauçuğun ampirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından $[C_5H_8]_n$ olarak bulunmuştur. Molekül yapısının ana bileşeni cis-1,4 poliizopren polimeridir (Savran 2001, İnt. Kyn. 2). Doğal kauçuğun molekül yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Doğal kauçuğun kimyasal yapısı.

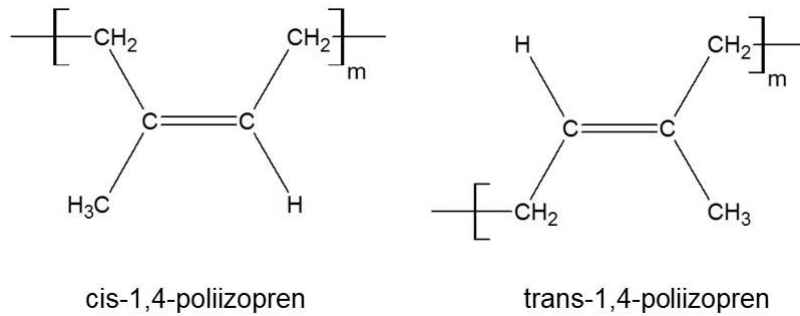
Kauçuğun molekül yapısındaki çift bağ sayısı ve aktivitesi doymamışlık derecesini ifade eder. Yapıdaki çift bağlar, vulkanizasyon süresince kükürt reaksiyonu için gerekli olmaktadır. Doğal kauçuk geniş bir molekül ağırlığı aralığına sahip olduğundan çok iyi işlenebilirlik özelliği gösterir. Yapısında bulunan izopren birimleri arasında bulunan çift bağlar ve metilen grupları reaktif özellik gösterirler. Yani doğal kauçuk, diğer bazı sentetik kauçuklara göre daha düşük ozon dayanımına sahiptir ve daha çabuk yaşlanır (Öztürk 2008, İnt. Kyn. 2).

Doğal kauçuk, çoğu inorganik tuz çözeltilerine, alkalilere ve oksitleyici olmayan asitlere karşı çok iyi direnç gösterir. Kuvvetli asit ve bileşiklerine karşı oluşacak oksitleyici ortam nedeniyle direnç gösteremez. Mineral ve sebze yağları, benzen, toluen ve klorlanmış hidrokarbonlar da doğal kauçuğu olumsuz yönde etkilemektedir. Doğal kauçuğun gerilme sırasında kristalleşme özelliği vardır. Bu sayede çekme dayanımı oldukça yüksektir ve yüksek elastikiyet gösterir. Doğal kauçuğun sahip olduğu bu özelliklerden dolayı deformasyona karşı direnci yüksektir ve oksidasyon sonucu oluşan çatlakların büyümesine karşı direnç oluşturmaktadır. Ayrıca gerilme dayanımı oldukça yüksek olmasına rağmen aşınma direnci düşüktür (Savran 2001, Kohjiya vd. 2007, Rattanasom vd. 2008).

2.2.3.2 İzopren Kauçuk (IR)

İzopren kauçuk, kimyasal olarak doğal kauçuk ile aynı yapıdadır. İzopren kauçukların yapısı cis-poliizoprendir. İzopren kauçuğun fiziksel ve mekanik özellikleri genel olarak doğal kauçuğunkilerle benzerdir fakat ikisini ayıran noktalar vardır. İzopren kauçuk, doğal kauçuğa göre renginin iyi olması, kalitesinin daha az değişken olması ve daha az kokması nedenleriyle ayrılmaktadır. Daha kolay parçalanabilmesi ve karıştırılabilesi nedeniyle üretim prosesinde kolaylık sağlamaktadır. Ancak izopren kauçuklar, doğal kauçuklara nazaran daha az yapışma özelliği vermesi ve karbon siyahı ile karıştırıldığında daha düşük fiziksel özellik göstermesinden dolayı dezavantaj yaratmaktadır (Savran 2001, Öztürk 2008).

İzopren kauçuk üretiminde kullanılan katalizör cinsine bağlı olarak farklı yapılarda ve dolayısıyla farklı özelliklerde kauçuklar üretilmektedir. İzopren polimerleştiğinde çift bağlar, moleküler uzayda cis ve trans olmak üzere iki yapı oluştururlar (Şekil 2.4). Cis-1,4 poliizopren yumuşak elastik bir kauçuktur. Trans-1,4 poliizopren ise sert ve kristalli yapıda bir polimerdir (İnt. Kyn. 3).

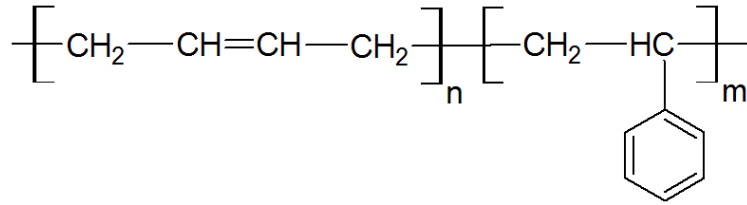


Şekil 2.4 İzopren kauçuğun (poliizopren) kimyasal yapısı.

2.2.3.3 Stiren Bütadien Kauçuk (SBR)

Stiren bütadien kauçuk dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk türüdür (Savran 2001). Çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri ile üretilmektedir. %75 oranında bütadien ve %25 oranında stirenin karışımıyla oluşan bir kopolimerdir (Şekil 2.5).

Moleküler ağ yapısı düzensiz olduğundan dolayı kristallenmeyi önlemektedir. Geniş bir molekül ağırlığı aralığına sahip olduğundan farklı amaçlarla kullanılabilirler (Öztürk 2008, İnt. Kyn. 4). Gerilme dayanımı ve kopma mukavemeti yüksek olmadığından diğer kauçuklarla karıştırılarak kullanılırlar. Ozona karşı dayanımı yüksek olduğundan dolayı yaşlanma dayanımı da yüksektir. Ayrıca aşınma dayanımı da oldukça yüksektir. Stiren bütadien kauçukların polarlığı az olduğundan dolayı polar olmayan diğer kauçuklarla rahatlıkla karıştırılabilirler (Öztürk 2008, Boşnak 2010).

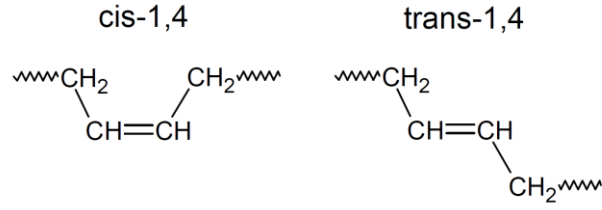


Şekil 2.5 Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı.

2.2.3.4 Bütadien Kauçuk (BR)

Bütadien monomerleri polimerleştiğinde, cis ve trans yapıda polibütadien karışımından oluşan bir polimer elde edilir. Bütadien doymamış iki bağ içerir ve bu sayede kolaylıkla polimerize olabilir. Polimerizasyon sırasında kullanılan katalizörlerin geliştirilmesiyle, istenilen yapıda kauçuk elde edilebilmektedir. Genellikle çözelti polimerizasyonu yöntemi ile elde edilirler. Bütadien polimerleşmesinde cis-1,4 yapısı çok fazla olursa bu kauçuk cis-polibütadien kauçuk (Cis Butadiene Rubber, CBR) olarak adlandırılır (Savran 2001, Öztürk 2008, İnt. Kyn. 5). Bütadien kauçuğun molekül yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir.

Bütadien kauçuğun gerilme dayanımı ve yırtılma mukavemeti zayıftır. Ancak iç ısınma özellikleri diğer kauçuklara göre azdır bu nedenle düşük sıcaklıklara dayanımı iyidir. Aşınmaya karşı dayanıklıdır. Ozona ve dolayısıyla yaşlanmaya karşı dirençlidir. Ayrıca elektriğe karşı dirençleri de yüksektir.

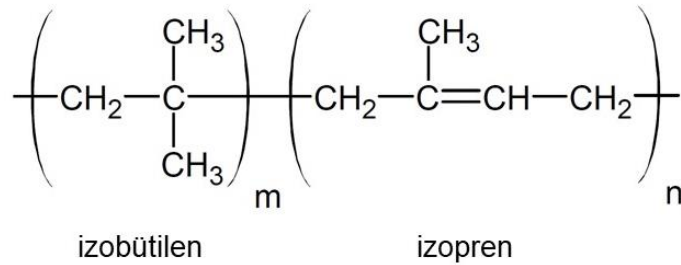


Şekil 2.6 Bütadien kauçuğun kimyasal yapısı.

2.2.3.5 Bütıl (İzobütülen İzopren) Kauçuk (IIR)

Bütıl kauçuklar, büyük oranda izobütülenin az miktarda izopren ile kopolimerizasyonu sonucunda elde edilir. Düşük miktarda çift bağ içerdiklerinden dolayı oksijene ve ozona karşı dayanımları diğer kauçuklara göre çok iyidir fakat çift bağ miktarındaki bu azalma çok daha düşük vulkanizasyon yoğunluğuna neden olur. Dolayısıyla vulkanizasyon hızı da düşüktür. Yine bu özelliğinden dolayı diğer kauçuklar ile karıştırılamazlar. Yalnızca sınırlı miktarda kloropren kauçuk (CR) ve etilen propilen kauçuk (EPDM) ile karıştırılabilirler (Savran 2001, Öztürk 2008). Bütıl kauçuğun molekül yapısı Şekil 2.7’de verilmiştir.

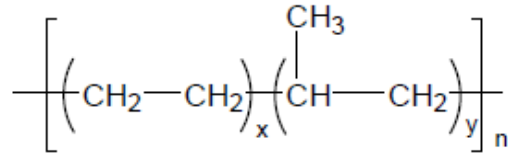
Bütıl kauçuklar, uygun dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığında iyi kopma mukavemeti gösterirler. Isıya karşı dayanıklıdırlar. Yağlardan ve hidrokarbonlardan olumsuz yönde etkilenirler. Metil alkol, etil alkol, aseton, gliserin, karboksilik asit ve ester gibi polar sıvılara karşı ise dayanıklıdırlar (İnt. Kyn. 6).



Şekil 2.7 Bütıl kauçuğun kimyasal yapısı.

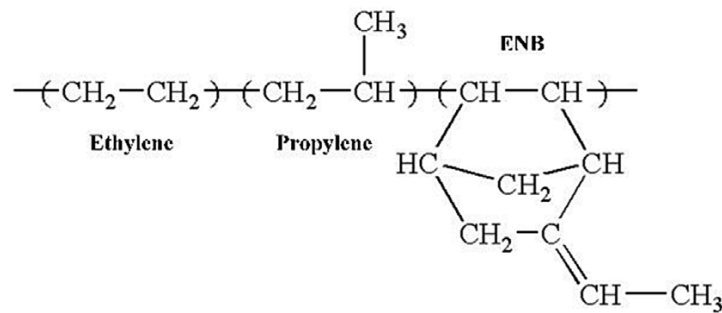
2.2.3.6 Etilen Propilen Kauçuk (EPM, EPDM)

Etilen propilen kauçuk denildiğinde aslında iki farklı yapıda kauçuk ifade edilmektedir. Etilen ve propilenden oluşmuş EPM kopolimeri ve etilen, propilen ve dienden oluşmuş EPDM terpolimeridir. EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir (Şekil 2.8). Polimerleşme sonucunda oluşan kauçukta çift bağ yoktur. Yani tamamen doymuş bir yapıdadır. Bu yapı, kopolimerlerin ozon ve oksijene yüksek miktarda dayanıklılık göstermesini sağlar. Ancak diğer kauçuklarla karıştırılması söz konusu değildir. Diğer kauçuklardan farklı olarak yalnızca peroksit ve radyasyon ile vulkanize edilebilirler (Savran 2001, Boşnak 2010).



Şekil 2.8 Etilen propilen kauçuğun kimyasal yapısı.

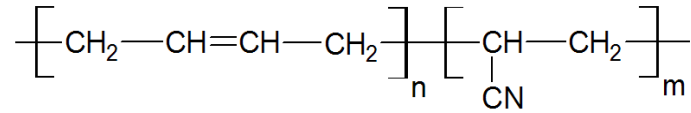
EPDM terpolimeri ise etilen, propilen ve doymamış dienin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. EPDM terpolimeri etilen ve propilen monomerlerinin yanı sıra dien yapısı içeren üçüncü bir monomere sahiptir (Şekil 2.9). Dienin yapısının reaksiyona katılması ile polimer zincirinde çift bağlar oluşur ve bu durum peroksitin yanında kükürt vulkanizasyonuna da olanak verir. Ancak genellikle peroksit vulkanizasyonu tercih edilmektedir. Ayrıca EPDM kauçuğun yapısında oluşan bu çift bağlar sayesinde diğer kauçuklarla da karıştırılabilir (Yalım 2010, İnt. Kyn. 7).



Şekil 2.9 Etilen propilen dien kauçuğun kimyasal yapısı.

2.2.3.7 Akrilonitril Bütadien (Nitril) Kauçuk (NBR)

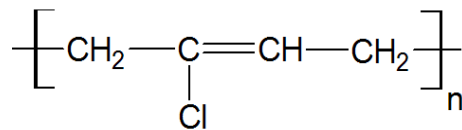
Nitril kauçuk, akrilonitril ve bütadien monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen bir kopolimerdir (Şekil 2.10). Kopolimer içerisinde bulunan akrilonitril, polar yapıda nitril grubu sağlayarak kauçuğun hidrokarbonlarda olan çözünürlüğünü azaltmaktadır. Bütadien ise temel kauçuğumsu özellikleri sağlar. Ayrıca dien yapıda olduğundan vulkanizasyon için çift bağ sağlar. Nitril kauçuğun yapısında bulunan $C\equiv N$ grupları yağa karşı dayanımı artırır ve temel özellik olan yağa dayanımı sağlar. Ayrıca nitril kauçuk, çözücülere, suya ve hidroliz sıvılarına karşı da dayanıklıdır. Ancak güneş ışığı, oksijen ve ozona karşı zayıf dayanım özellikleri göstermektedir (Savran 2001, İnt. Kyn. 8).



Şekil 2.10 Nitril kauçuğun kimyasal yapısı.

2.2.3.8 Kloropren (Neopren) Kauçuk (CR)

Kimyasal yapı olarak 2-kloro-1,3-butadienin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 2.11). Klorlanmış yapıda bütadien polimerlerinden oluşan bir kauçuk türüdür. Kloropren kauçuğun kristallenmeye eğilimi olduğundan iyi mekanik özelliklere sahiptir. Yüksek kopma mukavemetine, iyi aşınma direncine ve iyi yırtılma dayanımına sahiptir. Aynı şekilde hava şartlarına ve ozona karşı direnci de çok iyidir. Isıya ve oksidasyona karşı dayanımları doğal kauçuktan ve diğer dien yapıdaki kauçuklardan daha iyidir. Polaritelerinden dolayı işlenebilmeleri kolaydır ve birçok farklı kauçuk ve katkı maddesi ile karıştırılabilirler (Savran 2001, İnt. Kyn. 9).



Şekil 2.11 Kloropren kauçuğun kimyasal yapısı.

2.3 Kauçuk Hamuru Bileşimi

Kauçuk hamur karışımı, üretilen ürünün kullanılacağı şartlara ve üründen istenilen özelliklere göre uygun şekilde hazırlanmaktadır. Bir kauçuk hamuru, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer katkı maddelerinin karıştırıldığı vulkanize (çapraz bağlanma özelliğine sahip) olabilen bir karışımdır (Savran 2001, Vahapoğlu 2013).

Ürünün kullanım koşullarına bağlı olarak amaca uygun olacak şekilde seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlayan maddeler ile bir kauçuk hamur reçetesi oluşturulur. Bu reçetede kauçukların toplam ağırlığı, maddelerin oranlarını hesaplamada temel olarak kabul edilir ve 100 birim olarak ele alınır. Kauçukların haricindeki tüm katkı maddeleri bu 100 birim kauçuğa göre oranlanarak ifade edilir. Bu ifade “yüz birim kauçuk başına düşen parça” yani “parts per hundred of rubber (phr)” olarak adlandırılır (Savran 2001).

Tipik bir kauçuk hamur karışım reçetesi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Kauçuk hamur karışımı reçetesi.

Hammadde	Miktar (phr)
Kauçuk	100
Dolgu Maddeleri	20-100
Vulkanize Edici Maddeler (Pişiriciler)	6-10
Yumuşatıcılar (Aromatik Yağlar)	0-30
Proses Kolaylaştırıcılar	0-10
Yaşlanma Önleyiciler (Antioksidanlar)	0-10

Kauçuk hamuru içerisinde kauçuk haricinde, karışıma kuvvetlendirici etki vermesi için ya da reçeteyi ucuzlatmak amacıyla dolgu maddeleri kullanılır. Kauçuk karışımının nihai ürün haline gelebilmesi için moleküllerin çapraz bağlanması gerekir ve bunun için de karışımda vulkanize edici (pişirici) maddeler kullanılır. Bunlar haricinde, üretim aşamasında hamura karıştırma kolaylığı vermek, maddelerin homojen bir şekilde karışmasını sağlamak ve hamuru yumuşatmak amacıyla yumuşatıcı yağlar

kullanılmaktadır. Ayrıca üretilen ürünün hava şartlarına ve diğer ortam şartlarına dayanımını arttırmak amacıyla yaşlanmayı önleyici antioksidan maddeler de kullanılmaktadır (Öztürk 2008, Boşnak 2010).

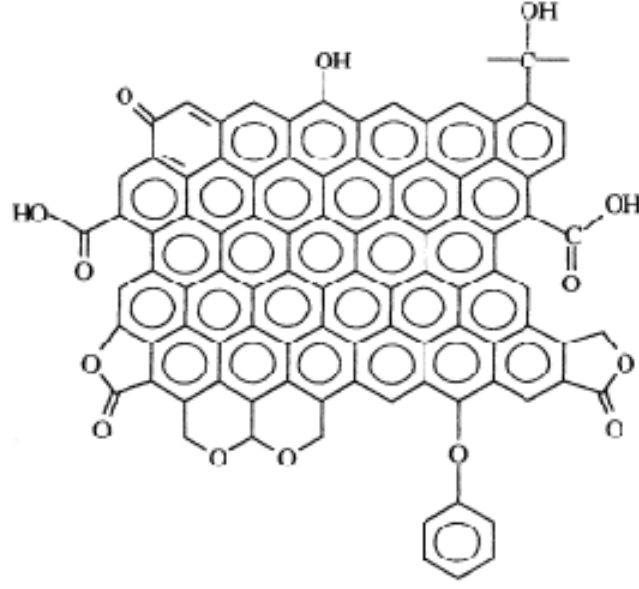
2.3.1 Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri, kauçuk hamur karışımlarına kuru toz halinde katılan ve çok küçük tanecik boyutuna sahip maddelerdir. Dolgu maddeleri, kauçuk hamuruna güçlendirici etki sağlamak gibi bazı özellikleri iyileştirmek amacıyla ya da reçeteyi ucuzlatmak amacıyla kullanılmaktadırlar. Bir kauçuk hamur karışımında, kauçuktan sonra en fazla miktarda kullanılan hammadde dolgu maddeleridir (Savran 2001).

Dolgu maddesinin tanecik boyutu, kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından en önemli parametredir. Tanecik boyutu ne kadar küçük olursa kuvvetlendirici etkisi de o kadar fazla olmaktadır. Dolgu maddesinin tanecik boyutuna bağlı bu özelliği, tanecik boyutunun küçüldükçe yüzey alanının artmasından kaynaklanmaktadır (Savran 2001, Öztürk 2008).

2.3.1.1 Karbon Siyahı

Karbon siyahı, yarı grafitik yapıya sahip amorf yapıda bir karbondur. Sıvı ve gaz halde bulunan hidrokarbonların (genellikle petrol maddelerinin) kısmi yanması veya termik parçalanması sonucunda elde edilir. Yüzey alanı oldukça büyüktür. Karbon siyahı tanecikleri, küre şekline benzer parçacıkların (100-800 Å büyüklüğünde) kolloidal olarak birbirine yapışması sonucu zincir şeklinde bağlanıp yığınlar halinde kümeler oluştururlar (Şekil 2.12). Kauçuk hamur karışımlarında kuvvetlendirici etki vermesi amacıyla kullanılır ve karışıma siyah rengini verir (Edge vd. 1999, Savran 2001, Öztürk 2008).



Şekil 2.12 Karbon siyahının kimyasal yapısı.

Karbon siyahları; fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olmak üzere üretim biçimine göre üçe ayrılmaktadır. Fırın siyahları, petrolden elde edilen hidrokarbonların kısmi yanması ile üretilirler. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan karbon siyahı fırın siyahlarıdır. Bazı fırın siyahı türleri şunlardır:

- SAF - Süper Aşınma Fırın Siyahı
- ISAF - Orta Süper Aşınma Fırın Siyahı
- HAF - Yüksek Aşınma Fırın Siyahı
- HMF - Yüksek Modül Fırın Siyahı
- FEF - Hızlı Ekstrüzyon Fırın Siyahı
- SRF - Yarı-takviye Fırın Siyahı
- GPF - Genel Maksat Fırın Siyahı
- CF - İletken Fırın Siyahı
- FF - İnce Fırın Siyahı

Kanal siyahları, doğalgazın kısmen yakılması ile elde edilen alevin, demir kanallar üzerine çarptırılması ile oluşur. Asidik özelliğe sahiptir. pH değeri yaklaşık 5 civarındadır. Oksijen miktarının artması, parçacık büyüklüğünün küçülmesine ve gözenek büyüklüğünün artmasına sebep olmaktadır. Oksijen, karboksilik gruplar

oluşturduğundan bu yapının suda çözünmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, bu tür karbon siyahları genelde mürekkep yapımında kullanılır (Savran 2001, Boşnak 2010).

Termal siyahlar, gaz halindeki hidrokarbonların termal bozunmaları sonucunda elde edilir. Uygun sıcaklıkta gaz halindeki hidrokarbonların, karbon ve hidrojene parçalanması şeklinde üretilirler.

2.3.1.2 Silika

Silikalar, kauçuk hamur karışımlarına karbon siyahından sonra en fazla güçlendirici etki sağlayan maddelerdir. Bu nedenle kauçuk sektöründe katkı maddesi olarak karbon siyahından sonra en fazla miktarda kullanılan maddelerdir. Kauçuk karışımlarına yüksek yırtılma dayanımı, elastikiyet ve yapışma gibi özellikler sağlarlar. Ancak kauçuk karışımlarının viskozitesini artırır, bu nedenle işlenebilme zorluğuna neden olurlar. Ayrıca vulkanizasyon süresini de arttırırlar (Kişioğlu 2003, Öztürk 2008).

2.3.1.3 Kalsiyum Karbonat (Tebeşir)

Kalsiyum karbonat, doğal olarak kireçli kayalardan elde edilmektedir. Kauçuk sektöründe tebeşir tozu da denilmektedir. Silika gibi beyaz bir dolgu maddesi olmasına rağmen kuvvetlendirici özelliği yoktur. Kauçuk karışımlarına maliyet düşürücü olarak katılmaktadır. Ancak çok kullanılması halinde karışımın fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Kalsiyum karbonatın kullanımı ürünlerin yırtılma ve aşınma dirençlerinde düşüşe neden olur. Elde edilen ürünlerin modül ve sertliği düşüktür (Öztürk 2008, Boşnak 2010).

2.3.1.4 Kaolin

Kaolin, granit kayalardan elde edilen bir kil türüdür. Kısmen güçlendirici özelliğe sahip bir katkı maddesidir. Sertlik, kopma mukavemeti ve aşınma miktarı üzerinde belirli bir etkinliği vardır. Tebeşir tozuna göre daha fazla tercih edilir. Kullanımı silikalar kadar yaygındır. Kalionler, sert kaolinler (hard clay) ve yumuşak kaolinler (soft clay) olmak

üzere iki tipte bulunmaktadır. Sert kaolinler, yumuşak kaolinlere göre daha fazla kopma dayanımı ve sertlik değeri sağlarlar. Kaolinler asidik özelliğe sahip olduğundan vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirirler. Bu nedenle vulkanizasyon süresi de artmış olur. Kaolin, kauçuk karışımlarına kolaylıkla katılabilmekte ancak yüksek yüzey yapışkanlığına neden olduklarından işlenebilme zorluğu oluşturmaktadır (Savran 2001, Öztürk 2008).

2.3.1.5 Talk

Talk, doğal olarak bulunan ve kimyasal bileşimi hidratlanmış magnezyum silikat olan bir mineraldir. Kristal halde ya da blok halinde bulunulabilir. Kauçuk karışımlarında toz halde kullanılır. Sağladığı kopma dayanımı, sertlik ve aşınma değerleri kil ve kaolin gibi dolgu maddelerine göre fazla ancak silikalara göre azdır. İner özelliğe sahiptir. Talk, ayrıca iyi elektriksel özellik sağlar (Savran 2001).

2.3.2 Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler)

Yumuşatıcılar, kauçukların moleküler yapısı ile uyumlu, kısa zincir boyuna sahip makromoleküllerdir. Kauçuk karışımlarının esnekliğini ve kolay işlenebilirlik özelliklerini arttırmak amacı ile eklenen maddelerdir. Kauçuk ile kimyasal bağ yapmaz ve polimer moleküllerinin arasına yerleşirler. Bu sayede moleküller arası boşluğu açar ve polimer zincirleri arasına girerek karışımın yumuşaklığını artırır. Ayrıca kauçuk karışımının esnekliğini, uzama miktarını arttırmaları ve camsı geçiş sıcaklığını düşürürler (Savran 2001, Boşnak 2010).

Yumuşatıcılar, kauçuk sektöründe dolgu maddelerinden sonra miktar olarak en fazla kullanılan maddelerdir. Kauçuk karışımlarında dolgu maddeleri kadar önemli rol oynarlar. Moleküller arası boşluklara girerek hacim artışı sağladığı için karışımın maliyetini düşürürler. Karışımı yumuşatıp işlenebilme kolaylığı sağladığı için mastikasyon işlemlerinde enerji tasarrufu sağlarlar. Dolgu maddelerinin karışım içinde kolayca dağılmasını sağlarlar. Ancak fazla miktarda kullanıldığında bir süre sonra karışımın yüzeyine kuma yapar (Karakaya 2007, Boşnak 2010).

Yumuşatıcılar, petrol türevli mineral yağlar, tabii yağlar ve sentetik yağlar olmak üzere üç sınıfta incelenebilir.

2.3.2.1 Mineral Yağlar

Mineral yağlar, ucuz oldukları ve kauçuk hamur karışımları ile son derece uyumlu oldukları için en çok kullanılan yumuşatıcı türüdür. Mineral yağlar, petrol esaslı sentetik olarak üretilen yağlardır. Aromatik, naftanik ve parafinik yağ olarak üç şekilde bulunurlar. Her mineral yağ, her kauçuk ile kullanılamaz. Polarlık dereceleri karışabilme miktarları açısından önemlidir. Polar yapıdaki yağ, polar kauçuk ile; apolar yapıdaki yağ, apolar kauçuk ile kullanılmalıdır (Savran 2001, Vahapoğlu 2013).

2.3.2.2 Tabii Yağlar

Tabii yağlar, bitkisel ya da hayvansal kaynaklı olarak elde edilen doğal yağ asitleridir. Pamuk yağı, ayçiçek yağı, fındık yağı gibi bitkisel yağlar ile don yağı gibi hayvansal yağlar tabii yağlardır. Tabii yağlar da diğer yumuşatıcılar gibi kauçuk hamur karışımlarında işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılabilirler. Uzun moleküllü yapıya sahip yağ asitlerinden oluşan bileşiklerdir. Tabii yağlar az miktarda kullanıldığında vulkanizasyon reaksiyonu için aktivatör etkisi gösterirler. Aktivatör etkisi gösterdiğinden dolayı en çok kullanılan tabii yağ stearik asittir (Savran 2001).

2.3.2.3 Sentetik Yağlar

Bu tür yumuşatıcılar, sentetik organik bileşiklerdir. Ftalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Fiyatlarının pahalı olması nedeniyle mineral yağlara göre daha az miktarda kullanılır. Genellikle, klorlu parafinin yanmaya karşı göstermiş olduğu direnç gibi istenilen özel durumlar için kullanılırlar. Sentetik yağlar, bunun yanında viskoziteyi düşürürler, dolguların hızlı dağılımını sağlarlar ve düşük karıştırma sıcaklığı sağlarlar (Savran 2001).

2.3.3 Proses Kolaylaştırıcılar

Proses kolaylaştırıcılar, kauçuk karışımlarının üretim aşamasında işlenebilirliğini sağlayan maddelerdir. Farklı amaçlarla kullanılabilirler. Kauçuk hamur karışımlarında kullanılan toz halindeki dolgu maddelerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak, karışımların akış özelliklerini geliştirerek mastikasyon işlemini kolaylaştırmak gibi etkiler sağlarlar. Proses kolaylaştırıcı olarak amaçlanan uygulamaya bağlı olarak dağıtıcılar (dispergatorler), akışkanlık arttırıcılar, mastikasyon yardımcıları (peptizerler), yapışkanlık arttırıcılar, homojene ediciler, kalıp ayırıcılar ve özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar gibi yardımcı malzemeler kullanılır (Savran 2001, Öztürk 2008, Boşnak 2010).

2.3.3.1 Mastikasyon Yardımcıları (Peptizerler)

Peptizerlerin amacı kauçuk hamur karışımlarının mastikasyonu sırasında polimer zincirlerini peptizasyon ile parçalayarak polimerin viskozitesini düşürmektir. Bu sayede mastikasyon işlemi sırasında kauçuk karışımının bağ dokusu gevşeyerek daha yumuşak hale gelir ve daha kolay işlenebilir. Peptizerler, genellikle doğal kauçuk ve yüksek viskoziteli sentetik kauçuk içeren karışımlarda kullanılır (Öztürk 2008, Yalın 2010).

2.3.3.2 Yağlayıcılar

Yağlayıcılar, en çok kullanılan proses kolaylaştırıcı türlerinden biridir. Kauçuk hamur karışımına katıldıktan sonra karışımı yağlama özelliği gösterirler. Yağ asitleri, yağ asidi esterleri, yağ asidi amitleri, yağ alkoller ve yağ asidi tuzları yağlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan yağlayıcı maddeler stearik asit ve çinko stearattır. Yağlayıcılar, kauçuk hamur karışımlarını yumuşattığından dolayı ekstrüzyon ve kalenderleme işlemlerini kolaylaştırır. Aynı zamanda düşük viskoziteli karışımların yapışkanlığını azaltırlar (Savran 2001, Kişioğlu 2003).

2.3.3.3 Homojenleştirici Reçineler

Bir kauçuk hamur karışımında istenilen özelliğin verilebilmesi için birden fazla kauçuk çeşidi kullanılabilir. Bu farklı kauçuklar, farklı polariteye ve farklı viskoziteye sahipse homojen bir karışma sağlanamayabilir. Homojenleştirici reçineler, zor uyum sağlayan kauçukların homojen bir şekilde karıştırılabilmesi için kullanılmaktadır. Ayrıca iyi ıslatma özelliği gösterdiklerinden dolayı kullanılan toz halindeki dolgu maddelerinin karışım içerisinde daha kolay ve homojen şekilde dağılmasını sağlar. Homojenleştirici reçinelerin bir diğer özelliği de kauçuk hamur karışımlarının çığ yapışkanlığını arttırmasıdır (Savran 2001, Öztürk 2008).

Kauçuk sektöründe kullanılan homojenleştirici reçineler doğal ve sentetik reçineler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal reçine olarak genellikle çam ağacından elde edilen kolofon reçine kullanılır. Sentetik olarak kömür katranından elde edilen kumaron reçineler, petrol rafinasyonu sırasında elde edilen petrol reçineleri ve fenol formaldehit reçineler kullanılmaktadır (Savran 2001).

2.3.4 Vulkanizasyon Maddeleri

Kauçuk hamur karışımlarındaki polimer zincirleri ilk başta uzun düz zincirler halindedir. Bu molekül yapılarından dolayı plastik özellik gösterirler. Bu düz zincirler, vulkanizasyon (pişme) işlemi sayesinde birbirine çapraz bağlanarak bağ dokunun sıkılaşmasına ve nihai ürünün sertleşmesine sebep olur. Bu sayede ürüne bir kalıp içerisinde şekil verilebilir. Vulkanizasyondan önce plastik özellik gösteren karışım, vulkanizasyon sürecinden sonra elastik özellik gösterir. Bu elastik özellik geri dönüşümsüz olarak gerçekleşir (Savran 2001, Öztürk 2008).

Vulkanizasyon sürecinde gerçekleşen çapraz bağlanma, kauçuk malzeme üzerinde önemli etkiler gösterir. Düz zincirleri birbirine çapraz olarak bağladığından dolayı polimer zincirlerinin hareketleri kısıtlanır. Ürünün deformasyona olan direnci ve genel mukavemeti artar. Ürün tamamen çözünmez hale gelir. Kauçuk hamur karışımlarındaki

vulkanizasyon sistemleri genellikle çapraz bağlayıcı ajanlar, hızlandırıcılar, aktivatörler ve geciktiricilerden oluşmaktadır (Öztürk 2008, Yalın 2010).

2.3.5 Yaşlanmayı Önleyiciler (Antioksidanlar)

Kauçuktan yapılmış tüm malzemelerin yapısı zamanla bozulur ve deformasyona uğrarlar. Bu bozulma, çalışma koşullarında ürünün hava ile teması sonucunda ozona ve oksijene maruz kalması, sıcaklık, güneş ışınları ve çalışma koşullarından dolayı mekanik gerilmelere uğramalarından dolayı meydana gelmektedir. Bu etkenler sonucunda üründe oluşan olumsuz gelişmelere yaşlanma denmektedir. Kauçuk bir ürünün yaşlanmasıyla gerçekleşen bu değişiklikler çatlama, sertleşme, kırılğan hale gelme, yapışkan hale gelme, yumuşama, kabuk bağlama gibi şekillerde görülebilir (Savran 2001).

Kauçuk malzemenin tüm bu dış şartlara maruz kalmasıyla birlikte oksijen ve ozonun da etkisiyle polimer zincirlerinde serbest radikal reaksiyonları başlar. Oksijen polimer bağlarının parçalanmasına neden olur. Ayrıca polimer zincirlerinin kükürt ile yapmış olduğu vulkanizasyon reaksiyonlarını devam ettirerek malzemenin sertleşmesine sebep olur ve daha kırılğan ve daha gevrek bir yapıya bürünmesini sağlar. Bu nedenle yüzeyde çatlaklar görülebilir (Savran 2001).

Kauçuk ürünlerde bu tür olumsuzlukların yaşanmaması için yaşlanmayı önleyici ajanlar, antioksidanlar (antiozonatlar) ve stabilizatörler kullanılmaktadır. Bu maddelerin hepsine yaşlanmayı önleyici maddeler denmektedir. Yaşlanma önleyici maddeler, polimer ağı arasına girerek burada istenmeyen radikalik kimyasal reaksiyonların oluşmasını engeller. Antioksidanlar ve ışık stabilizatörleri, ışık ve oksijene bağlı yaşlanma süreçlerini geciktirir. Ayrıca bu maddeler çapraz bağlanmayı önleyerek kauçuk malzemenin sertleşmesini önlemekte, ozonun malzeme üzerindeki etkisini en aza indirerek yüzeyde çatlaklar oluşmasını geciktirmektedir (Savran 2001, Öztürk 2008).

2.4 Biyokütle

Biyokütle, bitkisel ve hayvansal kaynaklı biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütleleri olarak tanımlanabilir. Biyokütle genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşan bir hidrokarbondur. Biyoküteller organik madde içeriklerinin yanında az miktarda farklı inorganik maddeler de içerebilir. Biyokütleyle ilgili olarak inorganik madde miktarı %1 ile %15 arasında değişiklik göstermektedir. Bitkisel biyokütle ise lignoselülozik yapıda olan ve yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren bitkisel yapıları ifade etmektedir (Ertaş 2010, Sarıkaya 2018).

Biyokütle kaynakları; hayvansal biyokütle, bitkisel biyokütle ve kentsel biyokütle kaynakları olarak sınıflandırılabilir. Hayvansal biyoküteller; hayvanların derileri, kürkleri (yünleri), dışkıları gibi doğal atıklarıdır. Bitkisel biyoküteller; otsu ve odunsu bitkilerin yaprakları, gövdeleri ve kökleri, ağaç kabukları ve talaş, tarımsal hasattan sonra ortaya çıkan kabukları gibi doğal atıklarıdır. Kentsel biyokütellere ise evsel atıklardan oluşan çöpler örnek verilebilir (Tiftik 2006, Ertaş 2010).

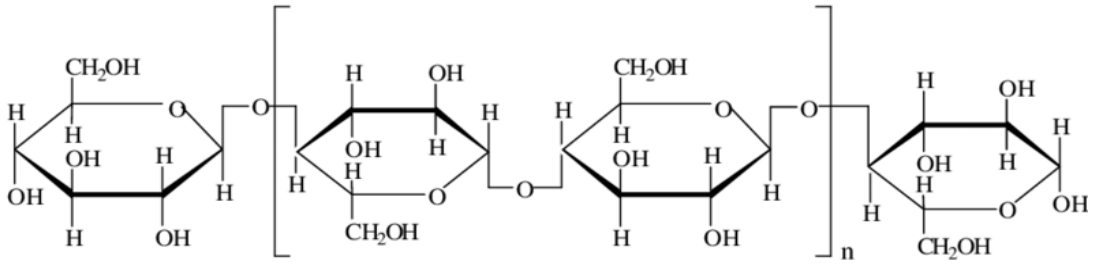
2.4.1 Bitkisel Biyokütlenin Yapısı

Bitkisel biyokütle, genel anlamda bitkisel atıklardan oluşan doğal biyolojik kütlelerdir. Otsu ve odunsu bitkilerin kök, gövde, yaprak ve çiçekleri, ağaç kabukları ve ağaçların endüstride işleme sırasında oluşan talaşları ve bazı bitkilerin tarımsal hasadından sonra ortaya çıkan kabuk ve samanları bitkisel biyokütleyi oluşturur. Bitkisel biyokütlenin içeriğinde, bitkilerin temel yapısını oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunmaktadır. Bu maddelerin miktarları, biyokütleden elde edilen ürünlerin farklı özellik ve içeriğe sahip olmasını sağlamaktadır.

2.4.1.1 Selüloz

Selüloz, bitki hücrelerinin hücre duvarını oluşturan temel yapı maddesidir. Bitkinin tüm organlarında bulunur ve bitkiye sertliğini ve katılığını verir. Birçok biyokütlenin iskelet yapısını oluşturur. Selülozun kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklindedir. Elementel olarak

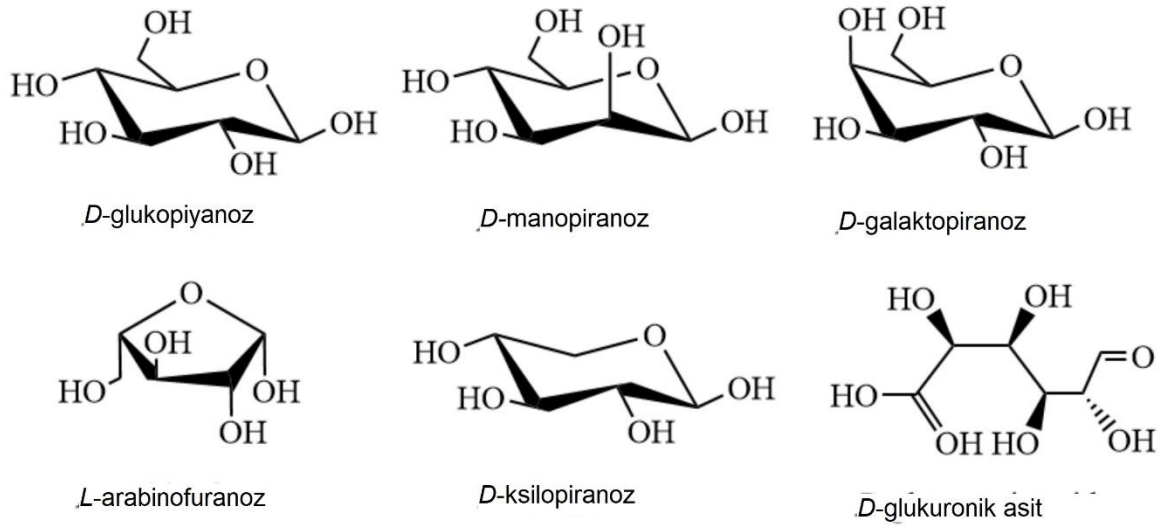
%44,4 C, %6,2 H, %49,4 O'den oluşmaktadır. Selüloz molekülü, 1,4-β-glikozidik bağlarla birleşmiş glukoz anhidrit birimlerinden oluşan bir homopolisakkarittir. Doğal bir polimer olan selüloz doğrusal bir yapıya sahiptir. Düzenli kristal bölümlerden ve düzensiz amorf bölümlerden oluşmaktadır. Selülozun yapısından 320-380°C arasında CO, CO₂ ve H₂O ayrışmakta ve geriye katı çar kalmaktadır. Ayrıca 500°C'ye kadar çıkıldığında ise katran yapıda olan levoglukosan oluşmaktadır (Tophanecioğlu 2009, Ertaş 2010, İnt. Kyn. 10). Selülozun kimyasal yapısı Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13 Selülozun kimyasal yapısı.

2.4.1.2 Hemiselüloz

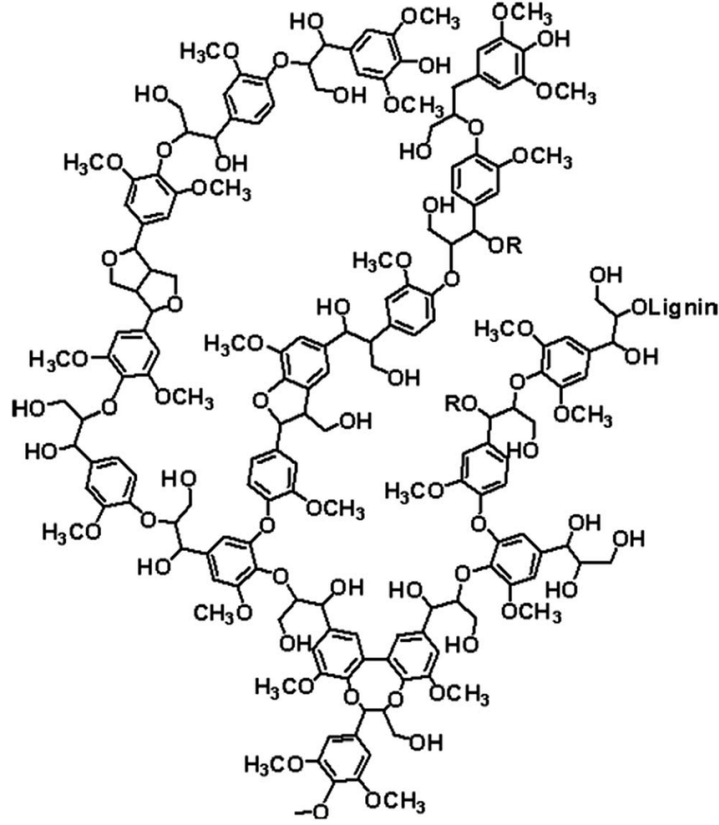
Hemiselüloz, bitkilerde selülozdan sonra en çok bulunan temel yapı maddesidir. Hemiselüloz kelimesi, yarı-selüloz anlamına gelmektedir. Kimyasal formülü (C₅H₈O₄)_n olan hemiselüloz; glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-o-metil glukuronik asit ve galakturonik asit gibi polimerleşmiş monosakkaritlerin karışımından oluşan bir heteropolisakkarittir. Hemiselüloz molekülleri, selüloz ve lignin molekülleri arasında bağlantı kurar. Molekül ağırlığı selülozdan daha düşüktür. Hemiselüloz 200-260°C sıcaklık aralığında kendisini oluşturan maddelere ayrışmaktadır. Bu ayrışma sonucunda selüloza göre daha az katran oluşturur (Atasağun 2017, Kökten 2019, İnt. Kyn. 11). Hemiselülozun kimyasal yapısı Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14 Hemiselülozu oluşturan bazı maddelerin kimyasal yapısı.

2.4.1.3 Lignin

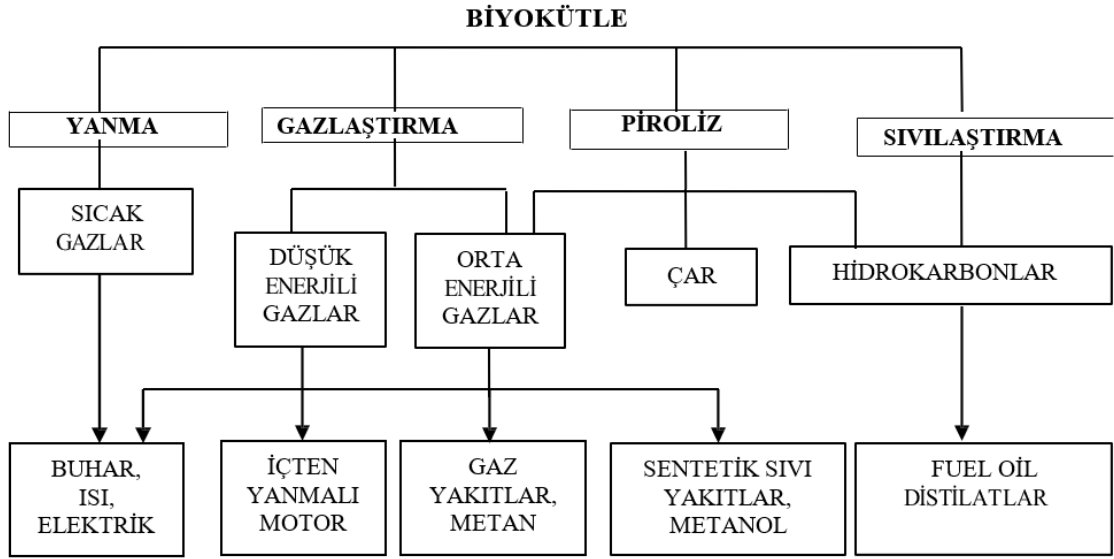
Lignin, bitki hücrelerinde bulunan maddeler arasında en karmaşık ve en az karakterize edilebilen bileşendir. Ligninden elde edilen ürünler son derece reaktif olduğu için bu durum ligninin yapısının aydınlatılmasını zorlaştırmıştır. Lignin molekülleri; guayasil, siringil ve p-hidroksi fenil gibi farklı fenil propan birimlerinin eter ve karbon-karbon bağları ile bağlanması sonucu oluşan üç boyutlu polifenolik yapıda olan bir polimerdir. Oldukça yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve amorf bir yapısı vardır. Lignin 280-500°C sıcaklıkları arasında bozunmaktadır. Bu bozunma sonucunda selüloza göre daha fazla katran oluşmakta ve fenolik bileşikler, su, metanol ve asetik asit gibi maddeler oluşmaktadır (Ertaş 2010, Şenacay 2019, İnt. Kyn. 12). Ligninin kimyasal yapısı Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 Ligninin kimyasal yapısı.

2.4.2 Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü

Bitkisel biyokütle, fiziksel, biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler ile farklı ürünlere dönüştürülebilir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı termokimyasal yöntemdir. Termokimyasal dönüşüm kelime anlamı olarak ısı ile maddenin kimyasal yapısının başkalaştırılması anlamına gelmektedir. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü ise maddenin kimyasal yapısını farklılaştırmak veya modifiye etmek amacıyla genellikle oksijensiz ortamda, katalizörlü ya da katalizörsüz olarak ısı uygulanmasıyla meydana gelmektedir. Bu dönüşümün amacı, biyokütleden yakıt veya kimyasal madde üretiminde kullanılacak yağ, katran, gaz veya katı madde gibi ürünler elde etmektir. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört farklı süreç ile gerçekleştirilebilir. Bu süreçlerin her birinden elde edilen ürünler ve özellikleri değişiklik göstermektedir (Tiftik 2006, Ertaş 2010, Kökten 2019). Şekil 2.16'da termokimyasal dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler verilmiştir.



Şekil 2.16 Biyokütleyle uygulanan termokimyasal yöntemler ve elde edilen ürünler.

2.4.2.1 Yanma

Yanma, yakıt değeri olan bir madde ile havadaki oksijenin arasındaki tepkime sonucu oluşan olaydır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yollarından biri olan yanmada amaç biyokütlenin yakıt değerini açığa çıkarmaktır. Yanma, biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektriğe dönüştürmede kullanılır. Biyokütlelerin hemen hemen büyük bir kısmını yakmak mümkündür. Kütledeki nem oranına bağlı olarak elde edilen ısı değer değişmektedir. Nem miktarı arttıkça kütleden elde edilecek ısı değer de azalmaktadır. Biyokütlelerin ısı değerinin öğrenilmesi amacıyla ve en verimli yakma sıcaklığının bulunması amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) yapılabilir (Akgül 2003, Tophanecioğlu 2009, Kökten 2019).

2.4.2.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütleden gaz ürünler elde etmek amacıyla yüksek sıcaklıklarda (>800 °C) uygulanan bir termokimyasal dönüşüm işlemidir. Süreç olarak piroliz işlemine benzemektedir. Gazlaştırma işleminin, piroliz işleminden en büyük farkı ortamda oksijen bulunmasıdır. Gazlaştırma işleminde, biyokütle yüksek sıcaklıkta hava varlığında bozundurulurken hidrojen ve metan gibi yanıcı gazlar ve bunların yanı sıra karbon

monoksit, karbondioksit ve azot gibi gazlar elde edilmektedir. Elde edilen bu gazların depolanması ve nakliyesi zor ve masraflı olduğundan genellikle elde edildiği gibi kullanılırlar. Üretilen gazlar temizlendikten sonra kazanlarda, motorlarda, türbinlerde ısı ve güç üretmek üzere kullanılmaktadır (Ertaş 2010, Kökten 2019).

2.4.2.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma işlemi diğer termokimyasal işlemlere göre daha farklı bir süreçten oluşmaktadır. Sıvılaştırma işleminde, biyokütle ve elde edilen ürünler işlem boyunca sıvı fazda kalırlar. Bu durumu sağlayabilmek için yüksek basınç veya organik çözelti varlığında atmosferik basınç gerektirmektedir. Sıvılaştırma eğer çözelti varlığında yapılacaksa polihidrik alkoller, fenol, etilen karbonat, dioksan, etanol ve aseton gibi çözücüler kullanılmaktadır. Sıvılaştırma işlemi 200-400°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu işlem sonucunda biyokütleden yüksek değerinde hidrokarbonlar ve fenollerden oluşan ürünler elde edilir (Uzun 2005, Tiftik 2006, Şenacay 2019).

2.4.2.4 Piroliz

Piroliz, oksijensiz ortamda yakma işlemidir. Bitkisel ve hayvansal atıklardan oluşan biyokütlenin pirolizi yapılabileceği gibi ömrünü tamamlamış atık lastikler gibi birçok maddenin pirolizi yapılabilir. Piroliz yapılacak madde inert gaz ortamında yüksek sıcaklıklarda termal (ısı) olarak bozundurulur. Piroliz işlemi sonucunda karbonca zengin katı ürün (çar), aromatik ve fenolik bileşikler gibi birçok kimyasal içerebilen sıvı ürün (biyoyağ) ve gaz ürün (biyogaz) oluşmaktadır. Piroliz ürünlerinin oranları ve bileşimleri uygulanan piroliz koşullarına ve piroliz işlemine tabi tutulan maddeye göre değişiklik göstermektedir. Düşük proses sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi katı ürün üretimi için idealdir. Yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi gaz ürün verimi için uygundur. Orta sıcaklık ve kısa reaksiyon süresi ise sıvı ürün üretimi için optimum şartlardır. Piroliz sürecinde, uçucu olmayan kısım katı çar olarak toplanırken, uçucu kısım ise serbest kalmaktadır. Gaz halindeki uçucu maddelerin bir kısmı geri soğutucu ile yoğunlaştırılarak biyoyağ elde edilir (Tiftik 2006, Ertaş 2010, Kökten 2019).

2.4.3 Piroliz Yöntemleri

Piroliz yöntemleri, piroliz işleminin gerçekleştiği sıcaklıklar ve prosesin süresine bağlı olarak değişmektedir. Biyokütle pirolizi genellikle 350-700°C sıcaklıklar arasında yapılmaktadır. Piroliz sonucunda; değerli yağlar, gazlar ve katı ürünler elde edilebilmektedir. Uygulanan piroliz yöntemine göre elde edilen ürünlerin verimleri değişiklik göstermektedir. Piroliz işlemi; yavaş piroliz, hızlı piroliz, flaş piroliz ve katalitik piroliz olmak üzere dört kısımda incelenebilir (Tiftik 2006, Üçgül ve Akgül 2010).

2.4.3.1 Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz yöntemi, uygulanan en eski piroliz yöntemidir. Geleneksel piroliz olarak da adlandırılmaktadır. Yavaş piroliz, düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızlarında uygulanan bir yöntemdir. Bu piroliz sürecinde, yüksek oranda katı ürün elde edilmektedir. Isıtma hızı genellikle 20-100 °C/dk aralığında değişmektedir. Yavaş piroliz yöntemi uzun yıllardan beri odun kömürü yapımında kullanılan bir yöntemdir (Bridgwater 1991, Ertaş 2010).

2.4.3.2 Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz yöntemini yavaş pirolizden ayıran en önemli özellik ısıtma hızıdır. Bu süreçte yüksek ısıtma hızı ile birlikte yüksek piroliz sıcaklığı da uygulanmaktadır. Hızlı piroliz ile daha yüksek sıvı ürün verimine ulaşılabilir. Isıtma hızı genellikle 300°C/dk'yı bulabilmektedir (Tophanecioğlu 2009, Namal 2018).

2.4.3.3 Flaş Piroliz

Flaş piroliz yönteminde de aynı hızlı pirolizde olduğu gibi yüksek ısıtma hızı uygulanmaktadır. Bu yöntem, ısıtma hızının çok yüksek, reaksiyon süresinin ise çok kısa olduğu piroliz sürecidir. Flaş piroliz yönteminde yüksek oranda sıvı ürün elde edilmektedir. Ancak, piroliz süresinin kısa olması istenildiğinden dolayı diğer piroliz

yöntemlerinde kullanılan reaktörlerden farklı olarak özel reaktörlerin tasarlanması gerekmektedir. Reaksiyon süresini kısa tutmak için maddenin hemen ortamdan uzaklaştırılması gerektiği için bu piroliz yönteminde genellikle akışkan yataklı reaktör tercih edilmektedir. Ayrıca çok yüksek ısıtma hızı ile tüm biyokütlenin hızlıca reaksiyona girmesi istendiği için biyokütle parçalarının olabildiğince küçük parçalar olması gerekir (Keleş 2009, Namal 2018).

2.4.3.4 Katalitik Piroliz

Biyokütleden elde edilen biyoyağın direkt yakıt olarak kullanımı verimsizdir. Yakıt değerleri, hali hazırda kullanılan yakıtlardan oldukça düşüktür. Bu nedenle piroliz yöntemlerinde uygun katalizörler kullanılarak elde edilen biyoyağın O/C ve H/C oranları düşürülerek yüksek yakıt değerine sahip ve kaliteli sıvı ürünler elde edilmektedir. Bu yolla, katalitik piroliz yöntemi oksijenli bileşikleri uzaklaştırarak, moleküler ağırlığı azaltarak ve kimyasal yapıyı petrokimyasal ürünlerinkilere benzer hale getirerek biyoyağın özelliklerini iyileştirebilmektedir. Katalitik pirolizde katalizör olarak saf zeolit, alüminyum oksit ve demir veya krom gibi geçiş metalleri kullanılabilir. Ayrıca Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH, NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi çeşitli alkali katalizörlerin piroliz sürecinde, ligninin ayrışmasında ve biyokütlenin dönüşümünde etkili katalizörler olarak kullanılmaktadır (Ertaş 2010, Aysu vd. 2016, Sarıkaya 2018).

2.4.4 Piroliz Ürünleri

Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır. Bu ürünlerin oranları kullanılan piroliz yöntemine göre değişmektedir ve farklı alanlarda farklı amaçlar için kullanılabilirler (Bridgwater 1991, Tiftik 2006).

2.4.4.1 Katı Ürün (Çar)

Piroliz sürecinde lignin ve hemiselülozun termal bozunması ile birlikte geride gözenekli sert bir amorf yapı oluşur. Piroliz işlemi oksijensiz ortamda gerçekleştiği için klasik yanma reaksiyonu gerçekleşmediğinden, oluşan bu yapı karbonca zengindir.

Biyokütlenin yapısı ve piroliz koşullarına bağlı olarak, %10 ila %35 oranında katı ürün elde edilebilmektedir. Piroliz sonucunda elde edilen çar, aktifleştirilerek aktif karbon veya adsorbent olarak ve bazı kimyasalların üretiminde kullanılabilir (Bridgwater 1991, Üçgül ve Akgül 2010).

2.4.4.2 Sıvı Ürün (Biyoyağ)

Piroliz işleminde özellikle lignin pirolizi sonucu sıvı ürün elde edilmektedir. Piroliz işleminde yüksek sıcaklıklarda gazlaşma olmakta ve bu gazların büyük bir kısmı geri soğutucu ile yoğuşturularak sıvı ürüne dönüştürülmektedir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün su ve organik bileşikler içeren bir karışımdır. Elde edilen biyoyağ genellikle koyu kahve renklidir. Kullanılan hammaddeye ve piroliz tekniğine göre renk siyah, koyu kırmızı-kahverengi ve koyu yeşil olabilmektedir. Biyoyağ, içeriğinde bulunan yüksek molekül ağırlıklı aldehit ve asitlerden dolayı keskin bir kokuya sahiptir. Biyoyağlar birçok kimyasal madde içermektedir. Bu maddeler; su, guaiakoller, katekoller, siringoller, vanilin, furan karboksi aldehitler, izo ojenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitlerin kompleks bir karışımıdır. Aynı zamanda, hidroksi aldehitler, hidroksi ketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenoller biyoyağın büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Piroliz sonucunda elde edilen biyoyağlar; ısı ve güç üretiminde, kimyasal maddeler ve reçine üretiminde, fosil yakıtların ikamesinde, levoglucosan gibi susuz şeker üretiminde, ahşap koruyucu olarak ve yavaş-orta performanstaki dizel motorlarda kullanılabilir (Tiftik 2006, Tophancioğlu 2009, Atasagun 2017).

2.4.4.3 Gaz Ürün (Biyogaz)

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen gaz ürün, biyokütle türü ve piroliz şartlarına bağlı olarak H_2 , CO , CO_2 , su buharı, N_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 gibi yapılardan oluşmaktadır. Bu bileşenler esas olarak oksijenli organik bileşiklerin parçalanmasından meydana gelmektedir. Uygulanan piroliz yöntemine göre elde edilen gazın oranı değişmektedir. Elde edilen bu gaz güç santralleri ve ısıtma sistemlerinde kullanılabilir. Piroliz işleminden sonra oluşan gaz ürünün depolanması ve taşınması hem zor hem de maliyetli

olduğundan elde edildiği sırada kullanılması daha uygun olacaktır (Ertaş 2010, Kökten 2019).

2.4.5 Pirolizi Etkileyen Faktörler

Piroliz reaksiyonunu etkileyen faktörler; biyokütle bileşimi, parçacık boyutu, ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, piroliz ortamı ve katalizördür. Bu faktörler, oluşan ürün cinsi, ürün verimi, ürünün kimyasal içeriği gibi parametreleri etkilemektedir (Üçgül ve Akgül 2010, Namal 2018).

2.4.5.1 Biyokütle Bileşimi

Bitkisel biyoküteller bileşim olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Her bitkinin bileşimi farklı oranlarda olabilmektedir. Selüloz ve hemiselüloz katı ürün verimini etkilerken, lignin ise aromatik ve fenolik bileşik bakımından zengin olan sıvı ürün verimini etkilemektedir. Bu nedenle hangi tür ürünün fazla olması isteniyorsa ona göre biyokütle seçilmelidir (Keleş 2009, Kökten 2019).

2.4.5.2 Parçacık Boyutu

Biyokütlenin parçacık boyutuna bağlı olarak ürün cinsi ve verimi de değişiklik gösterebilmektedir. Parçacık boyutu ne kadar küçük olursa ısıtma o kadar sağlıklı olur ve ısı parçacıklar üzerinde homojen bir şekilde dağılarak piroliz reaksiyonunun verimli olmasını sağlar. Ayrıca parçacık boyutunun küçük olması sıvı ürün verimini, büyük olması ise katı ürün verimini arttırmaktadır (Tiftik 2006, Ertaş 2010).

2.4.5.3 Isıtma Hızı

Piroliz sonucu oluşan ürün cinsi ve verimi açısından ısıtma hızı son derece önemli bir parametredir. Isıtma hızı, sıcaklık ve alıkonma süresi ile birlikte incelenmeli ve bu şekilde piroliz sürecine uygulanmalıdır. Isıtma hızı arttıkça, ürün bileşimi katıdan gaza doğru artış göstermektedir. Yani düşük ısıtma hızlarında katı ürün fazla olurken, yüksek ısıtma

hızlarında gaz ürün fazla oluşmaktadır. Ancak ısıtma süresi fazla olursa birincil reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler, ikincil reaksiyonlar ile ikincil ürünlere dönüşebilir (Tiftik 2006, Atasagun 2017, Kökten 2019).

2.4.5.4 Sıcaklık

Piroliz prosesinde elde edilen ürünlerin verimleri açısından piroliz sıcaklığı önemli bir parametredir. Sıcaklığa bağlı olarak piroliz reaksiyonları gerçekleşmektedir. Piroliz sıcaklığı arttıkça katı üründen gaz ürüne doğru verim miktarı artış göstermektedir. Maksimum sıcaklık olarak 400-650°C’de işlem yapıldığında sıvı ürün verimi artarken, bu sıcaklık altındaki sıcaklarda yapılan pirolizde katı ürün verimi fazla olmakta ve bu sıcaklıkların üzerindeki sıcaklıklarda ise gaz ürün verimi fazla olmaktadır (Tiftik 2006, Aysu vd. 2016).

2.4.5.5 Basınç

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin verimini etkileyen bir diğer faktör de basınçtır. Basınç, piroliz prosesinde parçalanma reaksiyonlarını etkilemektedir. Basınç arttıkça bu reaksiyonlar da artmaktadır. Sonuç olarak basınç artışı katı ürün verimine etki ederek katı ürünün verimini arttırmaktadır. Basınç düşük olduğunda ise sıvı ürün verimi fazla olmaktadır (Mastral vd. 2000, Sarıkaya 2018).

2.5 Pirinç Bitkisi

Pirinç veya çeltik, bilimsel adıyla *Oryza sativa L.* buğdaygiller (*Poaceae*) familyasından mısır ve buğdaydan sonra en fazla ekimi yapılan otsu bir bitki türüdür. Dünyada en çok ekimi yapılan ve insanlar tarafından en çok tüketilen bitkilerden birisidir. Dünya coğrafyasında en çok Muson Asya’sı bölgesinde ekimi yapılmaktadır. Türkiye’de ise daha çok Marmara ve Karadeniz bölgelerinde yetiştirilmektedir. Hasat edilebilir hale gelen çeltik, hasattan sonra pirinç, kabuk ve saman kısımlarına ayrıştırılır. Hasat edilen çeltiğin yaklaşık %20 kadarını kabuk oluşturur. Bu ayrıştırılan kabuk aşındırıcı özelliğe sahip olduğu ve besin değerlerinin düşük olması sebebiyle gıda olarak

kullanılamamaktadır ve maddi değeri olmayan ve kullanım alanı bulunmayan bir atık halini almaktadır (Atukeren 2011, İnt. Kyn. 13). Pirinç kabuğunun yapısında selüloz, hemiselüloz, lignin ve ham lif gibi önemli karbonhidratlar bulunmaktadır. Türkiye’de ve dünyada yapılan çeltik üretim miktarları Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.2 Türkiye çeltik üretimi (İnt. Kyn. 13).

Yıllar	Ekilen Alan (Hektar)	Üretim (Ton)	Pirinç Karşılığı (Ton)
2017	109 505	900 000	540 000
2018	120 137	940 000	564 000
2019	126 419	1 000 000	600 000

Çizelge 2.3 Dünya çeltik üretimi (İnt. Kyn. 13).

Yıllar	Ekilen Alan (Hektar)	Üretim (Ton)	Pirinç Karşılığı (Ton)
2017	163 000 000	739 000 000	494 000 000
2018	163 000 000	745 000 000	500 000 000
2019	161 000 000	741 000 000	499 000 000

Toprak Mahsulleri Ofisi’nin 2019 yılı Hububat Sektör Raporu’na bakıldığında, Türkiye’de 2019 yılında toplam 126 419 hektar alana çeltik ekilmiş ve toplam 1 000 000 ton çeltik elde edilmiştir. Pirincin %20’si kabuk olduğundan üretim miktarı ile oranlandığında ülkemizde sadece 2019 yılında 200 000 ton atık pirinç kabuğu oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte 2019 yılında dünya genelinde toplam 741 milyon ton çeltik üretilmiştir. Aynı şekilde bu üretim miktarı ile oranlandığında yaklaşık 148 200 000 ton atık pirinç kabuğu oluştuğu görülmektedir (İnt. Kyn. 13).

2.6 Konveyör Bant

Günümüzde endüstrinin birçok alanında en çok önem verilen konulardan biri de malzeme iletimidir. İşletmedeki hammaddeler, yarı mamuller ve nihai ürünlerin taşınmasında çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Günümüzde bu sistemler genellikle taşıyıcı

konveyörlerden oluşmaktadır. Taşıyıcı konveyör sisteminde taşıma işini yapan kısım ise bantlardan oluşmaktadır. Sektöre ve kullanım amacına göre değişmekle birlikte bu konveyör bantlar kauçuk ve polivinil klorür (PVC) gibi maddelerden yapılmaktadır. Konveyör bantlar, malzemelerin buldukları yerden istenilen başka bir yere nakledilmesi için kullanılmaktadır. Konveyör bantlar ile insan gücüne ihtiyaç kalmadan, hızlı ve güvenli bir şekilde her çeşit malzeme nakli her türlü ortam içerisinde gerçekleştirilebilmektedir (Aşık 1988, Şimşir 2013).

Malzeme iletimi günümüz endüstrisinde işletme ekonomisine en fazla etki eden parametrelerden biridir. Bantlı konveyörler, sürekli malzeme iletiminde birçok uygulama alanları içinde en verimli sistemi oluştururlar. Bu sistemlerin sahip olduğu yüksek taşıma kapasitesi, kısa veya uzun mesafelerde çalışabilmesi, işletmenin üretim hattına bağlı olarak taşıma yolunun kavisli ya da eğimli olduğu durumlarda bile çalışabilmesi ve güvenli taşıma sağlaması sebebiyle tercih edilmektedir (Aşık 1988, Dedeoğlu 2020). Örnek olarak konveyör bant sistemleri Şekil 2.17, Şekil 2.18, Şekil 2.19 ve Şekil 2.20’de verilmiştir.



Şekil 2.17 Konveyör bant sistemi – I.



Şekil 2.18 Konveyör bant sistemi – II.

Konveyör bantlar, özellikle katı malzemelerin sürekli olarak uzun mesafelere taşınmasında kullanılmaktadır. Yatay veya belirli sınırlar dâhilinde taşıma yapılabilmektedir. Malzeme iletimi, yükleme, boşaltma, stoklama ve stoktan alma gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

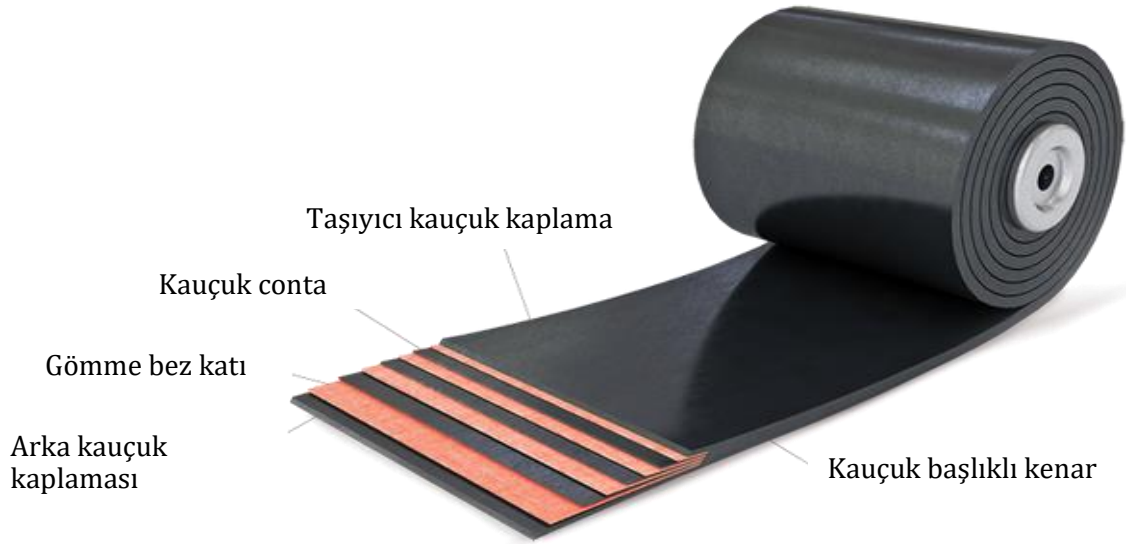


Şekil 2.19 Konveyör bant sistemi – III.



Şekil 2.20 Konveyör bant sistemi – IV.

Konveyör bantlar karkas yapı ve kaplama kauçuğu olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Konveyör bandın yapısı.

Karkas yapı, yükü taşıyan ana kısımdır. Asıl taşıma gücü ve bandın taşıma kapasitesini bu kısım oluşturmaktadır. Bu kısımda genellikle polyester-polyamid yapısında dokunmuş

kord bezi kullanılmaktadır. Bu bezin üstü kauçuk tabakası ile kaplanmaktadır (Mozelius 2009, Şimşir 2013). Kaplama kauçuğu ise karkasın dış kısmında bulunur ve karkası dış etkilere karşı korur.

Konveyör bantlar malzemeyi sağlıklı bir şekilde taşıyabilmek için gerekli çekme kuvvetine, malzemenin ve çevrenin mekanik ve korozif etkilerine, neme, sıcağa ve soğuğa dayanıklı olmalıdır. Düşük özgül ağırlığa sahip, yüksek mukavemetli, az uzayan, tamburlara sarılma ve oluklaşmadan dolayı oluşan etkilere ve gerilmelere karşı dayanıklı olmalıdır (Aşık 1988, Mozelius 2009).

Konveyör bantlar; yer altı ve yer üstü maden ocakları, cevher hazırlama tesisleri, termik santraller, liman yükleme ve boşaltma tesisleri, çimento fabrikaları, beton hazırlama tesisleri, şeker fabrikaları, farklı kimya sektörleri ve büyük inşaatlarda kullanılmaktadır. Konveyör bantlar, kullanım alanına göre ve amacına göre farklı özelliklere sahip olmaktadır (Aşık 1988).

2.7 Literatür Araştırması

Bu çalışmada, biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağ için kullanım alanı araştırılmıştır. Literatüre bakıldığında biyoyağ hakkındaki çalışmaların büyük bir kısmı karakterizasyon ve biyoyağın yakıt olarak kullanımını içermektedir.

Hopa ve Yılmaz (2019)'ın yapmış oldukları çalışmada haşhaş kapsülü küspesini belirlemiş oldukları optimum piroliz koşullarında sabit yataklı reaktörde Na_2CO_3 katalizörü kullanarak sıvı ürün verimini arttırmaya çalışmışlardır. En yüksek verim ile elde edilen biyoyağa FT-IR, GC-MS ve ısıl değer analizleri yapılarak karakterize edilmiş ve kalorifik değeri belirlenmiştir.

Şenacay (2009)'ın yapmış olduğu çalışmada sabit yataklı reaktörde kayın ağacı talaşına azot atmosferinde, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve 500°C sıcaklıkta piroliz uygulanmış ve elde ettiği piroliz sıvı ürünü TG/FT-IR, GC-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sıvı ürün ve farklı oranlarda karıştırılan sıvı ürün-kömür

katranı örneklerine vakum distilasyonu uygulanmış ve biyo-zift elde etmiştir. Sonuç olarak, biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı üründen çevre dostu ve fosil kaynaklara alternatif biyo-zift üretilebileceği belirlemiştir.

Atasağun (2017)'un yaptığı çalışmada tekstil, plastik, deri ve bunların karışımından oluşan atıkları piroliz yöntemi ile ısıl bozundurmaya tabi tutmuştur. Elde ettiği çar ve biyoyağı bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanmıştır. Elde ettiği modifiye bitüm ve normal bitüme çeşitli testler uygulayarak karşılaştırmalarda bulunmuş ve elde ettiği sonuçlara bakarak piroliz sonucu elde edilen ürünlerin bitümlü bağlayıcıların bazı özelliklerini iyileştirdiğini görmüştür.

Yoo vd. (2021)'nin yaptıkları çalışmada bira üretimi sonrasında kalan arpa küspesi 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklarda piroliz yöntemi ile termal bozunmaya uğratılmıştır. Piroliz sonucunda elde edilen çar farklı oranlarda toprağa eklenmiş ve yaprak marulunun (*Lactuca sativa L. var. crispa*) büyüme verimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda verimin arttığı görülmüştür.

Jung vd. (2021)'nin yaptıkları çalışmada süt sığırı gübresi piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz sonucunda elde edilen yüksek azot içerikli hidrokarbon yapıdaki sıvı ürünün ve elde edilen gaz ürünün yakıt olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Yapılan çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağın kauçuk hamur karışımlarında proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine kullanımı araştırılacaktır. Daha önce hiç denenmemiş olması bu çalışmanın önemini arttırmaktadır.

Kauçuk hamur karışımlarında kullanılan proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine, petrolün fraksiyonlara ayrılması sonucunda elde edilmektedir. Kullanılan bu maddelerin kimyasal yapısında aromatik ve fenolik bileşikler oldukça fazladır. Bu nedenle literatür çalışmaları taranmıştır.

Alayont (2019)'un yaptığı çalışmada farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirmiş ve elde ettiği sıvı ürünlere GC-MS analizi uygulayarak sıvı ürünün kimyasal içeriğini tespit etmiştir. Bitkilerde hücre duvarını kuvvetlendirici etkisi olan, amorf yapıya sahip ve metoksil, hidroksil, metilen dioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon grupları içeren ligninin piroliz sonucunda aromatik bileşikler verdiğini görmüştür.

Burhennea vd. (2013)'nin ve Pasangulapati vd. (2012)'nin yaptığı çalışmalarda da piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlere GC-MS analizleri uygulanarak bitkilerin yapısında bulunan ligninin, selüloz ve hemiselüloza göre daha fazla aromatik ve fenolik bileşikler verdiğini görülmüştür.

Atallah vd. (2021)'nin yapmış oldukları çalışmada kullanılmış mantarlara ait kompost atıklarının pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürüne yapılan FT-IR, GC-MS ve elementel analiz sonucunda mantarın yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve özellikle ligninin etkisi ile asetik asit, formik asit, etanol, fenol ve asetaldehit içerikli bileşenlerin olduğu görülmüştür.

Rashid vd. (2021)'nin yaptıkları çalışmada yağ üretimi için kullanılan palmiye atıklarına piroliz uygulanmış ve elde edilen sıvı ürün incelenmiştir. Yapmış oldukları incelemeler sonucunda sıvı üründe ligninden kaynaklı yüksek miktarda fenolik ve aromatik bileşikler olduğu görülmüştür. Ayrıca elde edilen bu sıvı ürüne kalorifik testler de yapılarak yakıt değerine bakılmış ve yakıt olarak kullanılabilceği tahmin edilmiştir.

Literatür taraması sonucunda ülkemizde geniş üretim alanına sahip tarım ürünlerinin içerdiği lignin oranları araştırılmıştır.

Arabacı (2018)'nin yapmış olduğu çalışmada pirinç kabuğu, pancar küspesi ve haşhaş kapsülü küspesine nem, kül, uçucu madde, hemiselüloz, selüloz, lignin ve yağ tayinleri yapılmış ve pirinç kabuğunda %33,43, pancar küspesinde %31,03 ve haşhaş kapsülü küspesinde %4,17 lignin tespit etmiştir.

Işıkdağ (2007)'in yapmış olduğu çalışmada buğday samanı, arpa samanı, yulaf samanı ve mısır koçanına lignin miktarı tayini yapmış ve buğday samanında %18,10, arpa samanında %17,20, yulaf samanında %16,60 ve mısır koçanında %13,10 lignin tespit etmiştir. Daha sonraki aşamada farklı sıcaklıklarda ve katalizör eşliğinde piroliz işlemi gerçekleştirip sıvı ürün verimi üzerine çalışma yapmıştır.

Hopa vd. (2019)'nin yapmış olduğu çalışmada şeker pancarı, pirinç kabuğu ve haşhaş kapsülünden piroliz işlemi sonucu elde edilen biyoyağa yapmış oldukları GC-MS analizi sonucunda fenolik bileşik miktarları, şeker pancarı için %15, pirinç kabuğu için %45 ve haşhaş kapsülü için %18 olarak tespit edilmiştir.

Yukarıdaki bilgiler ışığında yapılacak olan bu çalışma için hammadde olarak ülkemizde üretimi önemli ölçüde yüksek olan bu tür tarımsal ürünler içerisinde lignin miktarı yüksek olan ve dolayısıyla fenolik ve aromatik bileşik verme oranı yüksek olan pirinç kabuğu seçilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada piroliz aşamasında pirinç kabuğu ve çözücü olarak dikloro metan (Merck) kullanılmıştır. Pirinç kabuğu Erdoğanlar Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Kauçuk hamur karışımlarında tabii kauçuk (SVR 10, Atabek Kimya); sentetik kauçuk (SBR 1502, Sibur International); dolgu maddesi olarak karbon siyahı (HAF N 330, OMSK Carbon Group) ve silika (Ege Kimya); aktivatör olarak aktif çinko (Melos Kimya) ve stearin (Bazkim Kimya); yumuşatıcı olarak aromatik yağ (Hakan Kimya); proses kolaylaştırıcı olarak reçine (Werba Blend), kolofan reçine (Hakan Kimya) ve zift (Hakan Kimya); hızlandırıcı olarak N-Sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid (CZ, Kim-Paz Kimya); pişirici olarak kükürt (Düzey Kimya) kullanılmıştır. Piroliz işlemleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarı imkanlarından yararlanılmıştır. Kauçuk hamurunun hazırlanması, karkas yapımı ve testlerin yapılması aşamasında Özer Konveyör Band Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş.'nin sağladığı imkanlardan yararlanılmıştır.

3.2 Piroliz İşlemi

Piroliz işlemi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında yer alan sabit yataklı yavaş piroliz cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz reaktörü 50 cm uzunluğunda ve 5 cm çapındadır. Reaktöre bağlı gaz girişi bulunmaktadır. Reaktör çıkışında paslanmaz çelikten imal edilmiş spiral yoğunlaştırıcı sayesinde gaz üründen sıvı ürüne geçiş yapılabilmektedir ve dönüştürülemeyen gaz ise fan yardımı ile dışarı atılmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sabit yataklı yavaş piroliz cihazı.

Piroliz işlemi için 125 g pirinç kabuğu tartılmış ve reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Cihazın tüm bağlantıları yapıldıktan sonra çalıştırılmıştır. Isıtma başlatılmadan önce soğutma suyu açılmış ve itici inert gaz olarak kullanılan azot gazı 1 L/dk debi ile cihaza verilmiştir. Cihaz 10 °C/dk ısıtma hızı ile 50 dakikada 500 °C'ye çıkacak ve 500 °C'ye ulaşıldıktan sonra 20 dk boyunca bu sıcaklıkta sabit kalacak ve sonrasında ısıtma durup sıcaklık tekrar oda sıcaklığına düşecek şekilde ayarlanmıştır. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır. Katı ürün reaktör içerisinde kalmakta (Şekil 3.2), sıvı ürün yoğuşturucu vasıtası ile toplama kabında toplanmakta (Şekil 3.3) ve gaz ürün ise havalandırma fanı ile dışarı atılmaktadır.



Şekil 3.2 Biyoçar (katı ürün).



Şekil 3.3 Biyoyağ (sıvı ürün).

Piroliz işlemi bittikten sonra reaktördeki katı ürün alınıp diğer piroliz işlemi için temizlenmektedir. Reaktörden yoğuşturucuya giden borudan ve yoğuşturucu içerisinden boru çeperlerinde biriken biyoyağı almak için birkaç defa dikloro metan geçirilmiş ve toplama kabında toplanmıştır. Piroliz işlemi bitiminde toplama kabında en son biyoyağ, işlem sırasında oluşan sulu faz ve dikloro metan karışımı bulunmaktadır. Bu karışım ayırma hunisi yardımı ile sulu fazdan ayrılmıştır. Geriye kalan biyoyağ-dikloro metan karışımı ise önce adi süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Sonrasında 50 °C'ye ayarlanmış rotary evaporatörde dikloro metanın tamamı uzaklaşmaya kadar damıtma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Damıtma işlemi sonrasında biyoyağ kullanıma hazır hale gelmiştir.



Şekil 3.4 Rotary evaparator.

3.3 Kauçuk Hamur Karışımlarının Hazırlanması

Kauçuk hamur karışımlarının hazırlanmasında kullanılan reçete Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kauçuk hamur reçetesi.

Hammadde	Türü	Miktar (phr)
Tabii Kauçuk	SVR 10	30,00
Sentetik Kauçuk	Stiren Bütadien Kauçuk (SBR, 1502)	70,00
Dolgu Maddeleri	HAF (High Abrasion Furnace) (HAF N 330)	40,00
	Silika	16,00
Aktivatörler	Aktif Çinko	4,00
	Stearik Asit	1,50
Yumuşatıcılar	Aromatik Yağ	16,00

Çizelge 3.1 (Devam) Kauçuk hamur reçetesi.

Proses Kolaylaştırıcılar	Reçine (CK-500)	3,00
	Kolofan Reçine	3,00
	Zift	6,00
Hızlandırıcı	N-Sikloheksil-2- benzotiyazol sülfenamid (CZ, CBS)	1,50
	Piştirici	Kükürt

Oluşturulan bu reçete, konveyör bandın taşıyıcı kısmını oluşturan karkas kısmında bez katları arasında bulunan ve kalenderleme işlemi ile bez üzerine kaplanan triko kauçuğu için kullanılmıştır. Bu çalışmada elde edilen biyoyağ, ilk aşamada %25, %50, %75 ve %100 oranlarında proses kolaylaştırıcı olarak kullanılan reçine yerine kullanılmıştır. İkinci aşamada ise yine %25, %50, %75 ve %100 oranlarında yumuşatıcı olarak kullanılan aromatik yağ yerine kullanılmıştır.

Kauçuk hamur karışımlarının hazırlanmasında laboratuvar tipi Farrel markalı banbury ve iki silindirli açık mil kullanılmıştır (Şekil 3.5). Bu aşamada ilk olarak banburyde reçeteye uygun olarak kauçuk ve piştiriciler hariç diğer gerekli kimyasal maddeler 25 dk süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra kauçuğun bağ yapısının gevşemesi ve yumuşamasında iki silindirli açık mil kullanılmıştır. Son karışım aşamasında, ön karışım elde edilen hamura piştiriciler katılmıştır. Bu aşamada kauçuk hamuru mil ile 5 dk boyunca mastikasyon işlemine tabi tutulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 3.5 Laboratuvar tipi banbury (a) ve iki silindirli açık mil (b).

Elde edilen kauçuk hamur karışımları oranlarına göre orijinal reçete karışımı, OK (%100 reçine ve %100 aromatik yağ); hiç reçine ve biyoyağ kullanılmadan yapılan karışım RK-0; biyoyağın reçine yerine kullanılmış olduğu karışımlar, RK-1 (%25 biyoyağ, %75 reçine), RK-2 (%50 biyoyağ, %50 reçine), RK-3 (%75 biyoyağ, %25 reçine), RK-4 (%100 biyoyağ, %0 reçine); hiç aromatik yağ ve biyoyağ kullanılmadan yapılan karışım YK-0; biyoyağın aromatik yağ yerine kullanılmış olduğu karışımlar, YK-1 (%25 biyoyağ, %75 aromatik yağ), YK-2 (%50 biyoyağ, %50 aromatik yağ), YK-3 (%75 biyoyağ, %25 aromatik yağ), YK-4 (%100 biyoyağ, %0 aromatik yağ) olarak adlandırılmıştır. Adlandırılmalar ve karışım oranları ayrıca Çizelge 3.2’de de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Reçete karışım oranları.

Karışım Adı	Biyoyağ (%)	Reçine (%)	Aromatik Yağ (%)
OK	-	100	100
RK-0	-	-	100
RK-1	25	75	100
RK-2	50	50	100
RK-3	75	25	100
RK-4	100	-	100
YK-0	-	100	-
YK-1	25	100	75

Çizelge 3.2 (Devam) Reçete karışım oranları.

YK-2	50	100	50
YK-3	75	100	25
YK-4	100	100	-

3.4 Karkas Hazırlanması

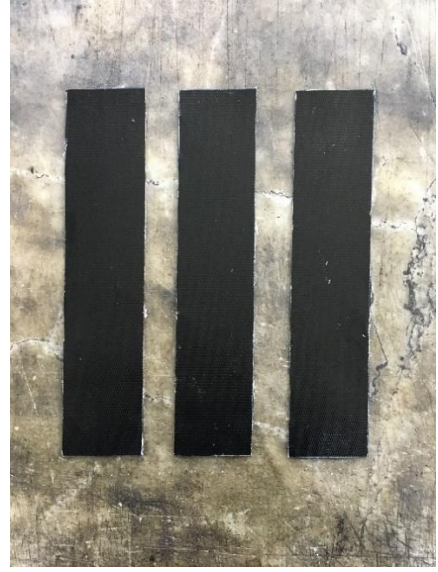
Elde edilen kauçuk hamur karışımları sırasıyla kalenderleme işlemi ile kord bezi üzerine kaplanmıştır. Konveyör bant yapımında kullanılan latekslenmiş polyester-poliamid bez kullanılmıştır. Kalender ünitesinde, kauçuk hamur karışımı kalenderde bulunan silindirlere verilmiş ve sonrasında kord bezi silindirlerin arasından geçirilerek bezin bir tarafı kauçuk hamuru ile kaplanmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Kalenderleme ünitesi.

Kauçuk hamuru ile kaplanan kord bezi standartlara uygun şekilde (Ana Elemanlar Arasındaki Yapışma – Deney Metotları, TS EN ISO 252) 33 cm uzunluğunda ve 7 cm genişliğinde olacak şekilde 3 parçaya ayrılmıştır (Şekil 3.7) ve bu parçalar üst üste yerleştirilip karkas yapısı oluşturulmuştur (Şekil 3.8). Elde edilen karkasın üst kısmına 6

mm kalınlığında, alt kısmına ise 4 mm kalınlığında formülasyonu farklı olan dış kaplama kauçuğu konulmuştur (Şekil 3.9).



Şekil 3.7 Kauçuk hamuru ile kaplanmış kord bezinin uygun boyutlarda kesilmesi.



Şekil 3.8 Kord bezlerinin üst üste yerleştirilerek karkasın oluşturulması.



Şekil 3.9 Karkasın kaplama kauçuğu ile kaplanması.

3.5 Bant Numunesi Hazırlanması

Elde edilen ürünler vulkanize edilmeden önce reometre test cihazında her hamur reçetesinin pişme süreleri tespit edilmiştir. Belirlenen pişme sürelerine göre ürünler laboratuvar tipi L. Vender C Milano markalı preste numune kalıbında 150 °C sıcaklık ve 200 atm basınç altında pişirilmiştir (Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12).



Şekil 3.10 Laboratuvar tipi pres.



Şekil 3.11 Yapışma mukavemeti deneyi için pişirme kalıbı.



Şekil 3.12 Vulkanize olmuş bant numuneleri.

Laboratuvar tipi preste uygun şarlar altında vulkanize edilmiş bant numuneleri standartlara uygun olarak (Ana Elemanlar Arasındaki Yapışma – Deney Metotları, TS EN ISO 252) numunenin orta kısmından 25 cm uzunluğunda ve 2,5 cm genişliğinde yapışma mukavemeti deney numunesi kesilmiştir. Kesilen numunelerin katları ayrılarak teste hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Yapışma mukavemeti testi için hazırlanan bant numuneleri.

3.6 Biyoyağa Uygulanan Analizler

3.6.1 Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Piroliz sonucunda pirinç kabuğundan elde edilen biyoyağın içerisinde bulunan alifatik ve aromatik bileşenlerin belirlenmesi ve yağın kimyasal yapısının aydınlatılması amacıyla GC-MS analizinin yapılması son derece uygun bir yöntemdir. Hopa vd.'nin yapmış oldukları çalışmada pirinç kabuğunun aynı koşullardaki pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağa GC-MS analizi yapılmıştır. Piroliz koşulları ve kullanılan malzeme aynı olduğu için sonuçlar bu çalışmadan alınmıştır.

3.7 Kauçuk Hamur Karışımlarına Yapılan Testler

3.7.1 Reometre Testi

Farklı reçetelerde hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hareketli kalıp reometre cihazı (Mon Tech, 3000 Basic MDR, Moving Die Rheometer) kullanılmıştır (Şekil 3.14). Numunelere ASTM D 1646 standardına uygun olarak 150°C sıcaklık ve yüksek basınç altında salınım gerilimi uygulanmış ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Böylece farklı reçetelere göre hazırlanan kauçuk hamurlarının tork-zaman grafiklerinden reolojik parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler; minimum tork (M_L), scorch süresi (t_{s2}), optimum pişme süresi (t_{c90}) ve maksimum torktur (M_H). M_L değeri, camsı geçiş sıcaklığının başladığı andır. Kauçuk hamur karışımının akış değerini gösterir. Doğru bir tabir olmamakla birlikte viskozite olarak değerlendirilebilir. t_{s2} değeri, kauçuk hamur karışımının pişmeye başladığı süreyi gösterir. Bu andan itibaren çapraz bağlar, kükürt bağları ve karbon-karbon bağları oluşmaya başlar. M_L ve t_{s2} değerleri arası kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı bölgesini göstermektedir. t_{c90} değeri, kauçuk hamur karışımının %90 oranında vulkanize olduğu anı gösterir. M_H değerinde ise kauçuk hamur karışımı maksimum yoğunluğa sahiptir. Çapraz bağlanmanın en çok olduğu anı gösterir ve ürünün sertliği hakkında yorum yapılmasını sağlayabilir.



Şekil 3.14 Reometre test cihazı.

3.8 Bant Numunelerine Yapılan Testler

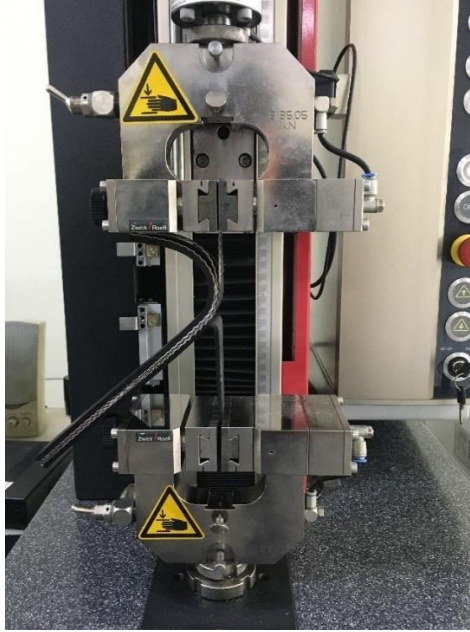
3.8.1 Yapışma Mukavemeti Testi

Farklı reçetelerde hazırlanan kauçuk hamurlarından bant karkası hazırlanmış ve daha sonra laboratuvar tipi preste vulkanize edilmiştir. Vulkanize edilen bant numuneleri laboratuvar koşullarında 24 saat bekletilerek şartlandırılmıştır. Bant numuneleri standartlara uygun olarak (Ana Elemanlar Arasındaki Yapışma – Deney Metotları, TS EN ISO 252) numunenin orta kısmından 25 cm uzunluğunda ve 2,5 cm genişliğinde yapışma deney numunesi kesilmiştir. Kesilen numunelerin katları ayrılarak teste hazır hale getirilmiştir. Ana elemanlar arasındaki yapışma mukavemetinin belirlenmesi amacıyla güç tahrikli çekme cihazı (Zwick Roel, Z05 TH) kullanılmıştır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 Yapışma mukavemeti test cihazı.

Hazırlanan boyuna deney numunelerinin katları ikiye ayrılarak cihaza tutturulmuş ve 100 mm/dk sabit çekme hızı ile 150 mm'lik ayırma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.16). Bu işlem sırasında ölçülen yapışma kuvveti grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 3.16 Bant numunesinin yapışma mukavemetinin belirlenmesi.

3.8.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü

Hazırlanan farklı reçetelere sahip kauçuk numunelerinin yüzey morfolojilerinin anlaşılması ve karışımlarda proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine biyoyağ kullanımının yüzeydeki görünüm ve dağılımı nasıl etkilediğinin gözlenebilmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Analiz, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nde LEO 1430 VP model SEM cihazında vakum ortamında altınla kaplanarak yapılmıştır. SEM görüntüleri bant numunelerinin iki bez dokusu arasındaki kauçuk tabakalarından alınmıştır.

4. BULGULAR

Bu çalışmada pirinç kabuğunun pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağın, konveyör bant yapımında kullanılan ve bandın taşıyıcı kısmını oluşturan karkas yapısında bez katlarının birbirine yapışmasını sağlayan triko hamurunda proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine kullanımını araştırılmıştır. Elde edilen biyoyağ, kauçuk hamur karışımlarında hem proses kolaylaştırıcı yağ hem de bağlayıcı reçine yerine %25, %50, %75 ve %100 oranlarında yer değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelere uygun bant numuneleri hazırlanmış ve gerekli testler yapılmıştır.

4.1 Biyoyağa Uygulanan Analizler

4.1.1 Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Piroliz sonucunda pirinç kabuğundan elde edilen biyoyağın içerisinde bulunan alifatik ve aromatik bileşenlerin belirlenmesi ve yağın kimyasal yapısının aydınlatılması amacıyla yapılan GC-MS analizinin sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 GC-MS analiz sonucu.

Bileşikler	Molekül Formülleri	% Bileşen Değerleri
4,4'-(1-Metil etiliden) bis-fenol	C ₁₅ H ₁₆ O	3,45
o-Metoksifenol	C ₇ H ₈ O ₂	2,54
Hekzadekanoik asit/Pamititik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2,21
Fenol	C ₆ H ₆ O	2,05
Oleik asit	C ₁₈ H ₃₄ O	1,98
2,6-Dimetil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	1,60
2,3-Dimetil-2-siklopentanon	C ₇ H ₁₀ O	1,58
2-Metilfenol (o-Kresol)	C ₇ H ₈ O	1,51
2,6-Dietoksi-fenol/Siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	1,48
3-Etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	1,47
Linoleik asit	C ₁₈ H ₃₂ O	1,43
4-Metilfenol (p-Kresol)	C ₇ H ₈ O	1,31
2-Metoksi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	1,27
(E)-İzoöjenol/trans-izoöjenol	C ₁₀ H ₁₂ O	1,24
4-Etil-2-metoksifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1,14

Çizelge 4.1 (Devam) GC-MS analiz sonucu.

3-Metil-1H-indol	C ₉ H ₉ N	0,86
2-Siklopentanon	C ₅ H ₆ O	0,73
2-Metoksi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,72
2-Metil-2-siklopentanon	C ₆ H ₈ O	0,66
Stearik asit	C ₁₈ H ₃₆ O	0,61
İndol	C ₈ H ₇ N	0,60
Metil palmitat	C ₁₇ H ₃₄ O	0,56
7,8-Dimetilbenzosiklookten	C ₈ H ₁₄	0,55
n-Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	0,51
Naftalin	C ₁₀ H ₈	0,50
1-Metil-1H-inden	C ₁₀ H ₁₀	0,49
Metil ester elaidik asit	C ₁₉ H ₃₆ O	0,48
2-Nonadekanon	C ₁₉ H ₃₈ O	0,47
(E.E)-Metil ester-9,12- oktadekadienoik asit	C ₁₉ H ₃₄ O	0,47
Mekonin	C ₁₀ H ₁₀ O	0,44
2-Heptadekanon	C ₁₇ H ₃₄ O	0,42
Metoksiöjenol/ 2,6-dimetoksi-4- alilfenol	C ₁₁ H ₁₄ O	0,42
n-Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	0,41
1-Bütinil-benzen	C ₁₀ H ₁₀	0,41
3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,38
Neofitadien	C ₂₀ H ₃₈	0,37
2-Metilnaftalin	C ₁₁ H ₁₀	0,37
1,3-Dimetil-1H-inden	C ₁₁ H ₁₂	0,37
Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	0,36
1,6-Dimetil-naftalin	C ₁₂ H ₁₂	0,34
1-Metilnaftalin	C ₁₁ H ₁₀	0,33
o-Etiltoluen	C ₉ H ₁₂	0,33
Hekzadekanoik asit/Pamitnik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,32
3-Metil-1-naftalenol.	C ₁₁ H ₁₀ O	0,29
1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	0,26
n-Heptadekan/Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	0,26
3-Etil-2-siklopentanon	C ₇ H ₁₀ O	0,26
Fitol	C ₂₀ H ₄₀ O	0,24
5,7-Dikloro-2,1,3-benzotiazol-4-ol	C ₆ H ₂ Cl ₂	0,24
(1-Metilbüta-1,3-dienil) benzen	C ₁₁ H ₁₂	0,24
İnden	C ₉ H ₈	0,24

Çizelge 4.1 (Devam) GC-MS analiz sonucu.

1,2-Dihidro-4-metil-naftalin	C ₁₁ H ₁₂	0,23
2,4-Dimetilanisol	C ₉ H ₁₂ O	0,23
2,3-Dihidro-5-metil-1H-inden	C ₁₀ H ₁₂	0,23
Stiren	C ₈ H ₈	0,23
1-Pentadeken	C ₁₅ H ₃₀	0,22
2-Asetilfuran	C ₆ H ₆ O ₂	0,22
Metil ester - oktadekanoik asit	C ₁₉ H ₃₈ O	0,21
1-Eikosen	C ₂₀ H ₄₀	0,19
1,2,3-Trimetilbenzen	C ₉ H ₁₂	0,19
Eikosen	C ₂₀ H ₄₂	0,18
2,5-Dimetil-2-siklopentanon	C ₇ H ₁₀ O	0,18
3,4-Dimetil-2-hidroksi-2-siklopentanon	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,17
Benzonitril	C ₇ H ₅ N	0,17
Z-11-Tetradeken-1-ol-trifloroasetat	C ₁₆ H ₂₇ F ₃	0,16
Gama-bütürolakton	C ₄ H ₆ O ₂	0,16
8-Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄	0,14
1,3-Dimetil-1H-inden	C ₁₁ H ₁₂	0,14
1,2,4-Trimetibenzen	C ₉ H ₁₂	0,14
Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	0,13
1-Trideken	C ₁₃ H ₂₆	0,13
Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	0,12
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	0,12
1-Fenil-1-büten	C ₁₀ H ₁₂	0,12
2-Etilpridin	C ₇ H ₉ N	0,12
Siklopentadekan	C ₁₅ H ₃₀	0,11
2,5-Dimetilindolizin	C ₁₀ H ₁₁ N	0,11
o-Ksilen	C ₈ H ₁₀	0,11

Pirinç kabuğu pirolizinden elde edilen biyoyağın kimyasal bileşimine bakıldığında 79 farklı bileşikten oluştuğu tespit edilmiştir. GC-MS analiz grafiğindeki piklerin alan yüzdeleri dikkate alınarak biyoyağ içeriğinin yüzdece en fazla 4,4'-(1-Metil etiliden) bis-fenol, o-Metoksifenol, hegzadekanoik asit ve fenol olduğu tespit edilmiştir. Tüm bileşenlere bakıldığında ise kütlece yüzde olarak %19,22 oran ile en fazla fenol içerikli bileşiklerin olduğu görülmektedir.

4.2 Kauçuk Hamur Karışımlarına Yapılan Testler

4.2.1 Reometre Testi

Reolojik özelliklerin incelenmesinde, hareketli kalıp reometre cihazı ile numunelere, uygun standartlarda 150°C sıcaklık ve yüksek basınç altında salınım gerilimi uygulanmış ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış zamanının bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Elde edilen parametreler aşağıda verilmiştir. Bu parametreler; minimum tork (M_L), scorch süresi (t_{s2}), yarı pişme süresi (t_{c50}), optimum pişme süresi (t_{c90}) ve maksimum tork (M_H)'tur.

Hazırlanan farklı reçetelere uygun bir şekilde elde edilen kauçuk hamur karışımlarının reometre testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu parametrelerin bağlı olduğu reolojik tork-zaman grafikleri EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Reometre test sonuçları.

Formülasyon	M_L (lb.in)	M_H (lb.in)	t_{s2} (min)	t_{c50} (min)	t_{c90} (min)
OK	0,89	5,46	4,28	4,12	9,38
RK-0	1,14	6,68	3,92	4,98	8,72
RK-1	0,90	5,56	4,23	4,24	9,27
RK-2	0,92	5,82	4,18	4,42	9,19
RK-3	1,04	6,31	4,07	4,74	9,01
RK-4	1,12	6,52	3,98	4,86	8,88
YK-1	1,42	5,22	3,16	3,04	8,73
YK-2	1,37	5,68	3,12	3,24	8,53
YK-3	1,29	6,68	3,09	3,41	8,33
YK-4	1,13	6,69	2,99	3,58	8,16

İlk aşamada orijinal triko hamuru reçetesi (OK) ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar referans olarak alınmış ve diğer reçetelerin sonuçları buna göre değerlendirilmiştir.

Daha sonrasında kauçuk hamur karışımlarında kullanılan reçinenin nasıl bir etki yarattığının anlaşılması için orijinal reçetede bulunan reçinenin tümü çıkartılmış ve reçine içermeyen bir karışım (RK-0) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında M_L ve M_H değerlerinin arttığı görülmüştür. M_L değerinin artmasıyla reçine yokluğunda karışımın akışkanlığının azaldığı söylenebilir. Akışkanlığın artmasıyla birlikte daha kolay kalıplama yapılabildiğinden reçinenin kalıplamaya olumlu yönde etki ettiği söylenebilir. M_H değerinin artmasıyla ise reçine yokluğunda daha fazla çapraz bağlanma oluşarak, elde edilen ürünün sertliğinin artacağı söylenebilir. t_{s2} ve t_{c90} değerleri ise azalmıştır. Bu da reçinenin vulkanizasyon süresini uzattığını göstermektedir.

Sonraki aşamada, triko hamuru için kullanılan reçetede reçine miktarının %25, %50, %75 ve %100 oranlarında yer değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. Sırası ile reometre testi yapılmış ve elde edilen vulkanizasyon parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar referans karışım olan OK'nın vulkanizasyon parametreleri ile karşılaştırıldığında reçine yerine biyoyağ kullanımı arttıkça M_L ve M_H değerlerinin de arttığı görülmüştür. Bununla birlikte biyoyağ miktarının artmasıyla akışkanlığın azaldığı ve maksimum çapraz bağ yoğunluğunun ise arttığı tespit edilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte biyoyağ kullanımı arttıkça elde edilen ürünün sertliğinin artacağı söylenebilir. t_{s2} ve t_{c90} değerlerine bakıldığında ise reçine yerine biyoyağ kullanımının vulkanizasyon süresini düşürdüğü görülmüştür. Ancak büyük miktarlarda bir değişim söz konusu olmadığı için reolojik olarak biyoyağın reçine yerine kullanılabileceği görülmüştür.

Daha sonrasında proses kolaylaştırıcı yağ olarak kullanılan aromatik yağın etkisinin anlaşılabilmesi için orijinal reçetede bulunan aromatik yağın tümü çıkartılmış ve aromatik yağ içermeyen bir karışım (YK-0) yapılmaya çalışılmıştır. Ancak aromatik yağ, kauçuk hamur karışımlarında yumuşatıcı ve karıştırmayı kolaylaştırıcı etki sağladığından dolayı bu maddenin yokluğu durumunda reçetede bulunan diğer maddeler tam olarak karıştırılamamış ve bir hamur hazırlanamamıştır. Bu nedenle YK-0 karışımına ait testler yapılamamıştır.

Sonraki aşamada, triko hamuru için kullanılan reçetede aromatik yağ miktarının %25, %50, %75 ve %100 oranlarında yer değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. Sırası ile

reometre testi yapılmış ve elde edilen vulkanizasyon parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar referans karışım olan OK'nın vulkanizasyon parametreleri ile karşılaştırıldığında aromatik yağ yerine biyoyağ kullanımı sonucunda M_L ve M_H değerlerinin referans değerlerin üzerinde olduğu görülmüştür. Ancak aromatik yağ yerine biyoyağ kullanımının artmasıyla birlikte M_L değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu değer azalmasına rağmen yine de OK'nın referans değerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Yani kauçuk karışımlarında biyoyağın, aromatik yağa göre daha fazla akışkanlık sağladığı görülmüştür. Proses kolaylaştırıcı yağlar polimerlerin zincirleri arasına girerek karışıma yumuşaklık ve işleme kolaylığı sağlamaktadır. Bu durumda biyoyağın, aromatik yağa bakarak daha fazla yumuşatıcı özelliğe sahip olduğu söylenebilir. M_H değerlerine bakıldığında ise aromatik yağ yerine biyoyağ kullanımının bu değerleri arttırdığı görülmüştür. Yani biyoyağ miktarı arttıkça çapraz bağlanma miktarı artmaktadır. t_{s2} ve t_{c90} değerleri ise azalmıştır.

4.3 Bant Numunelerine Yapılan Testler

4.3.1 Yapışma Mukavemeti Testi

Kauçuk karışımlarında reçine ve aromatik yağ yerine biyoyağ kullanılan numuneler hazırlanmıştır. Standartlara uygun şekilde hazırlanan test numunelerinin katları ikiye ayrılarak cihaz çenesine tutturulmuş ve sabit çekme hızında sabit bir mesafe alarak yapışma kuvveti belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu değerlerin bağlı olduğu yapışma mukavemeti grafikleri EK-2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Yapışma mukavemeti test sonuçları.

	OK	RK-0	RK-1	RK-2	RK-3	RK-4	YK-1	YK-2	YK-3	YK-4
Lastik-Doku										
F av_{max} (N/mm)	10,79	3,35	9,29	8,63	8,04	7,15	9,01	7,51	6,56	5,45
Doku-Doku										
F av_{max} (N/mm)	12,25	3,89	10,64	8,86	8,62	8,44	11,73	9,16	7,92	5,97

İlk aşamada orijinal triko hamuru (OK) ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar referans olarak alınmış ve diğer reçetelerin sonuçları buna göre değerlendirilmiştir.

Daha sonrasında kauçuk hamur karışımlarında kullanılan reçinenin nasıl bir etki yarattığının anlaşılması için orijinal reçetede bulunan reçinenin tümü çıkartılmış ve reçine içermeyen bir karışım (RK-0) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında hem üst kaplama kauçuğu ile bez arasındaki hem de iki bez dokusu arasındaki yapışma mukavemetinin çok önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Yaşanan bu düşüşle birlikte elde edilen değerler standartlarda geçen değerleri de sağlamamaktadır. Bununla birlikte reçinenin yapışma mukavemetinde çok önemli bir rol aldığı görülmüştür.

Sonraki aşamada, triko hamuru için kullanılan reçetede reçine miktarının %25, %50, %75 ve %100 oranlarında yer değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. Sırası ile yapışma mukavemeti testi yapılmış ve elde edilen değerler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar referans karışım olan OK'nın yapışma mukavemeti değerleri ile karşılaştırıldığında reçine yerine biyoyağ kullanımı arttıkça yapışma mukavemetinin düştüğü görülmüştür. Bu durumda biyoyağın, kullanılan reçine kadar bağlayıcılık özelliği göstermediği anlaşılmıştır.

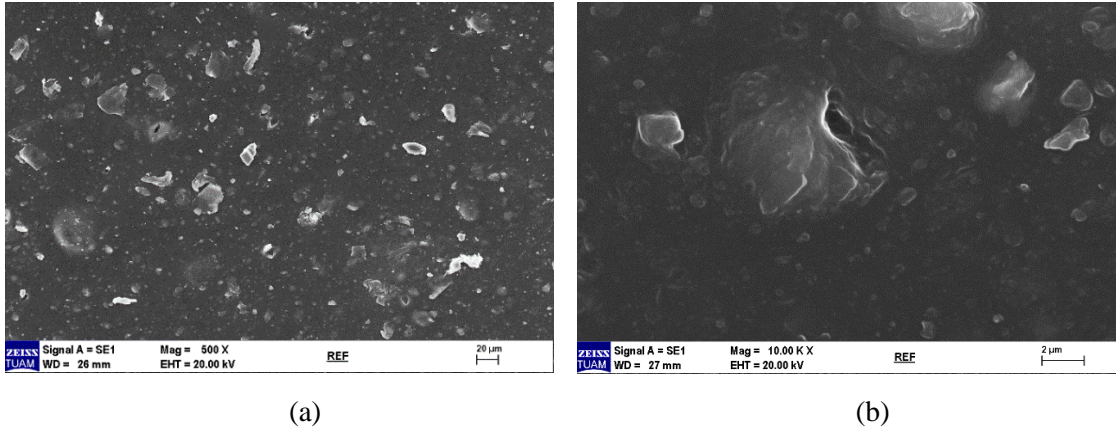
Daha sonrasında proses kolaylaştırıcı yağ olarak kullanılan aromatik yağın etkisinin anlaşılabilmesi için orijinal reçetede bulunan aromatik yağın tümü çıkartılmış ve aromatik yağ içermeyen bir karışım (YK-0) yapılmaya çalışılmıştır. Ancak aromatik yağ, kauçuk hamur karışımlarında yumuşatıcı ve karıştırmayı kolaylaştırıcı etki sağladığından dolayı bu maddenin yokluğu durumunda reçetede bulunan diğer maddeler tam olarak karıştırılamamış ve bir hamur hazırlanamamıştır. Bu nedenle YK-0 karışımına ait testler yapılamamıştır.

Sonraki aşamada, triko hamuru için kullanılan reçetede aromatik yağ miktarının %25, %50, %75 ve %100 oranlarında yer değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. Sırası ile yapışma mukavemeti testi yapılmış ve elde edilen değerler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar referans karışım olan OK'nın yapışma mukavemeti değerleri ile

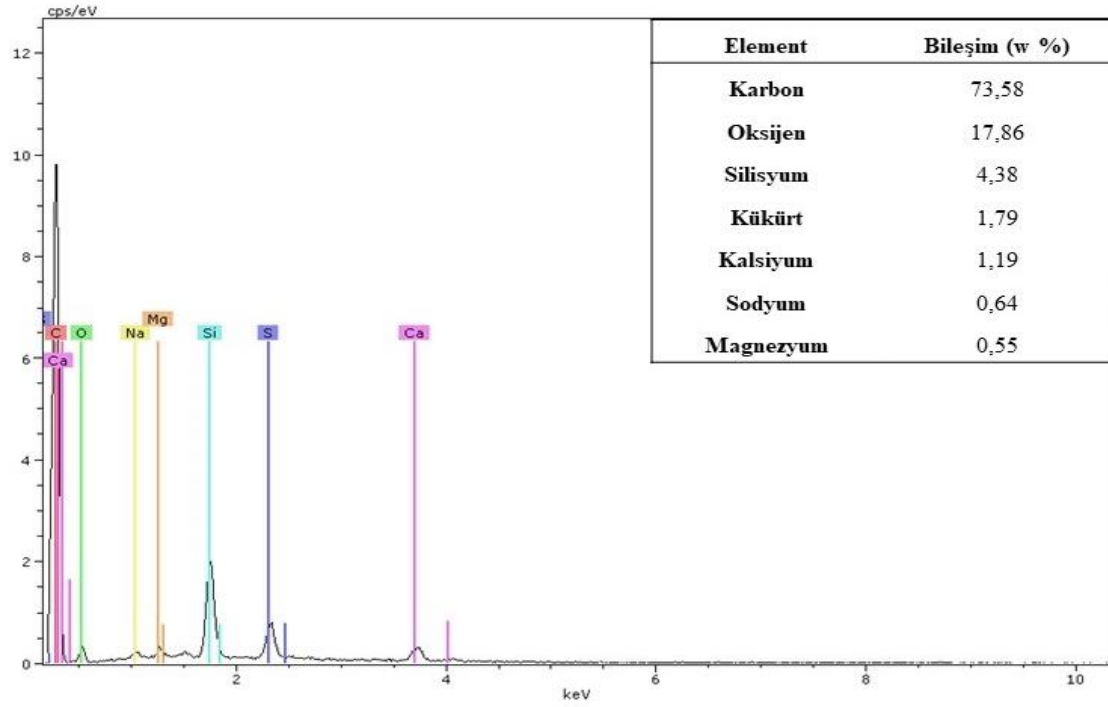
karşılaştırıldığında aromatik yağ yerine biyoyağ kullanımı arttıkça yapışma mukavemetinin düştüğü görülmüştür. Bu durumda biyoyağın, kullanılan aromatik yağ kadar bağlayıcılık özelliği göstermediği anlaşılmıştır.

4.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü

Hazırlanan farklı reçetelere sahip bant numunelerinin iki bez dokusu arasındaki kauçuk tabakalarından SEM görüntüleri alınmıştır. Orijinal reçetede kullanılan reçine ve aromatik yağın yerine biyoyağın kullanılmasının etkilerinin karşılaştırılması amacıyla OK, RK-2 ve YK-2 reçetelerine ait bant numunelerinin SEM görüntüleri alınmıştır. Orijinal reçeteye ait SEM görüntüleri Şekil 4.1’de ve görüntülerden elde edilen EDX sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir.

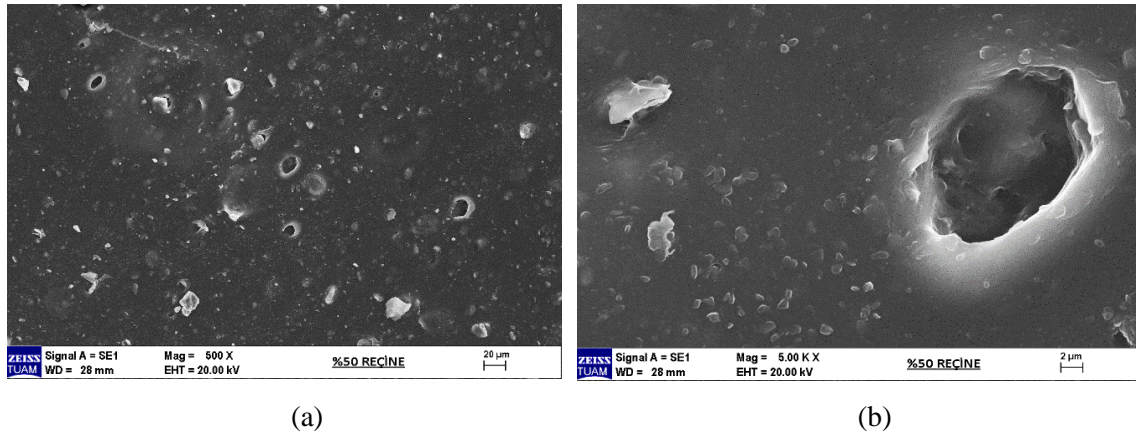


Şekil 4.1 Orijinal reçeteye ait SEM görüntüleri (a) 500 büyütme (b) 10000 büyütme.

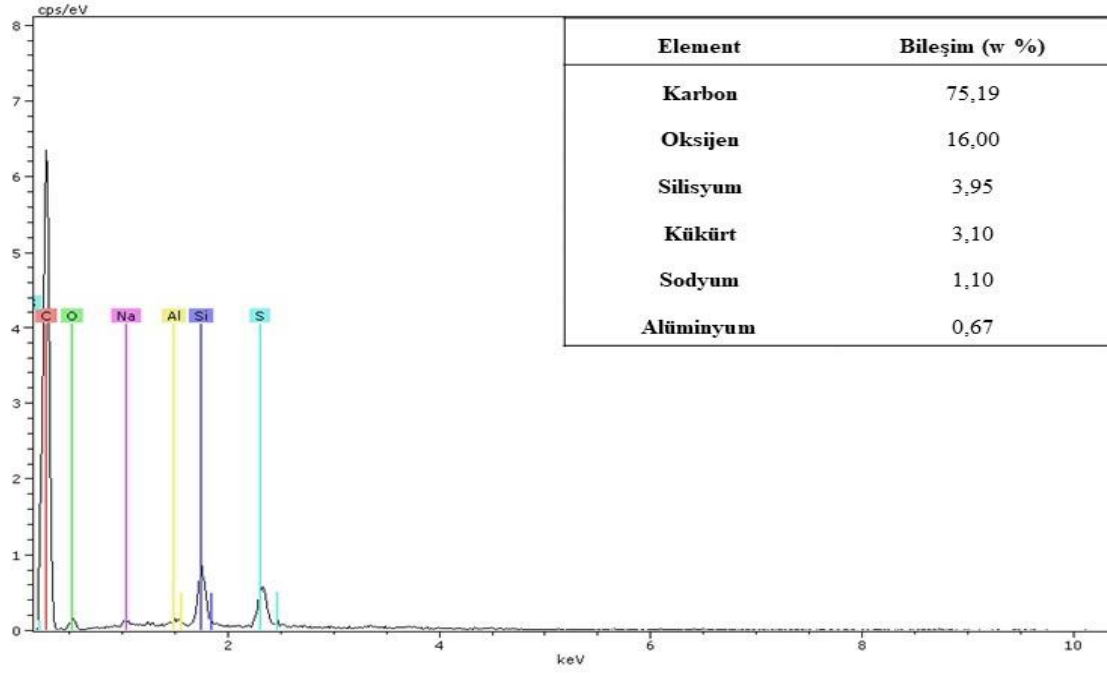


Şekil 4.2 Orijinal reçeteye ait EDX sonuçları.

Reçine kullanılarak hazırlanmış orijinal reçeteye ait SEM görüntüleri incelendiğinde dolgu maddelerinin taneciklerinin homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. EDX sonuçlarına bakıldığında ise kütlece yüzde olarak en fazla karbon, oksijen ve silisyum elementleri olduğu belirlenmiştir. Daha sonrasında reçine yerine biyoyağ kullanımının etkilerinin gözlenmesi amacıyla RK-2 reçetesine ait numunenin SEM görüntüsü çekilmiş ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Elde edilen EDX sonuçları ise Şekil 4.4'te verilmiştir.

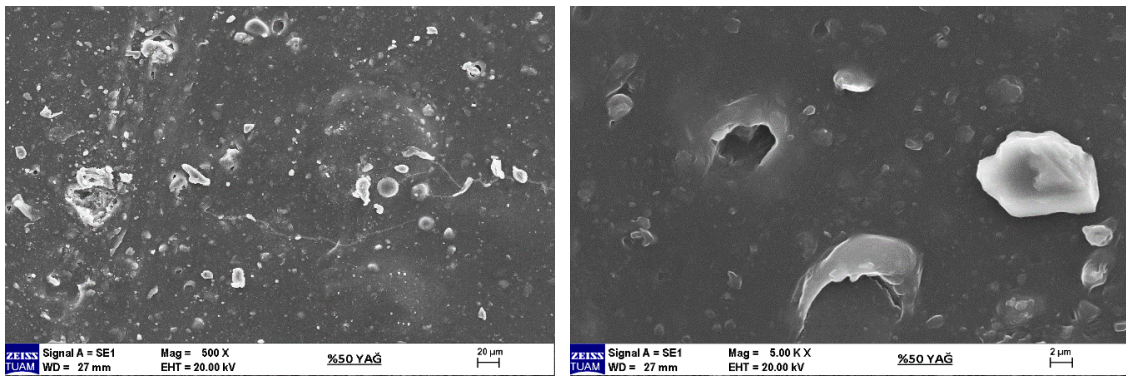


Şekil 4.3 RK-2'ye ait SEM görüntüleri (a) 500 büyütme (b) 5000 büyütme.



Şekil 4.4 RK-2'ye ait EDX sonuçları.

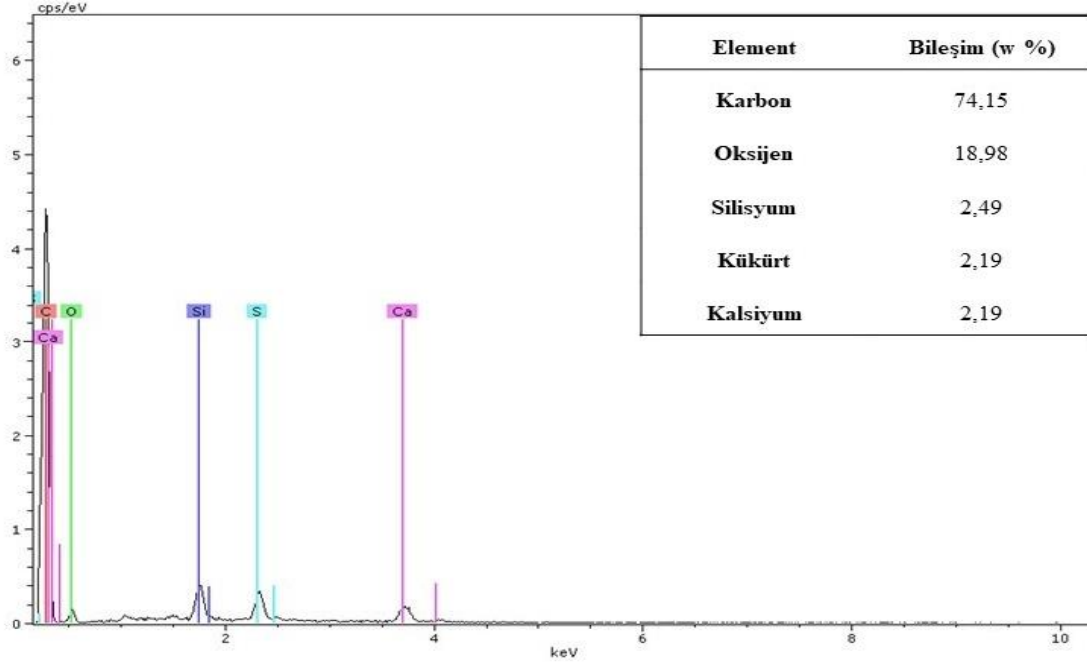
Reçine yerine %50 oranında biyoyağ kullanılarak hazırlanmış reçeteye ait SEM görüntüleri incelendiğinde dolgu maddelerinin tanecik boyut ve dağılımında homojenlikte azalma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yer yer çukurların oluştuğu tespit edilmiştir. EDX sonuçlarına bakıldığında ise kütlece yüzde olarak en fazla karbon, oksijen, silisyum ve kükürt elementlerinin olduğu belirlenmiştir. Daha sonrasında aromatik yağ yerine biyoyağ kullanımının etkilerinin gözlenmesi amacıyla YK-2 reçetesine ait numunenin SEM görüntüsü çekilmiş ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Elde edilen EDX sonuçları ise Şekil 4.6'da verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 4.5 YK-2'ye ait SEM görüntüleri (a) 500 büyütme (b) 5000 büyütme.



Şekil 4.6 YK-2'ye ait EDX sonuçları.

Aromatik yağ yerine %50 oranında biyoyağ kullanılarak hazırlanmış reçeteye ait SEM görüntüleri incelendiğinde dolgu maddelerinin tanecik boyut ve dağılımında homojenlikte azalma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yer yer çukurların olduğu tespit edilmiştir EDX sonuçlarına bakıldığında ise kütlece yüzde olarak en fazla karbon, oksijen, silisyum, kükürt ve kalsiyum elementlerinin olduğu belirlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yapılan literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgiler ışığında ülkemizde üretimi gerçekleştirilen tarım ürünleri içerisinde yüksek oranda lignin içermesi nedeniyle pirinç kabuğu kullanılmıştır. Pirinç kabuğu, sabit yataklı piroliz cihazında 1 L/dk'lık debiye sahip azot gazı atmosferinde 500 °C sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz sonucunda elde edilen biyoyağın konveyör bant yapımında kullanılan kauçuk hamur karışımında proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine kullanımı araştırılmıştır. Orijinal reçetede önce reçine, sonrasında ise aromatik yağ yerine sırası ile bu maddelerin miktarlarına oranla %25, %50, %75 ve %100 olarak bu maddeler çıkartılmış ve aynı miktarda biyoyağ ilave edilerek yeni reçeteler hazırlanmıştır. Ayrıca hem reçinenin hem de aromatik yağın kauçuk hamur karışımlarına reolojik olarak nasıl etki ettiğinin incelenmesi ve hazırlanan bant numunelerinde yapışma mukavemetine nasıl etki ettiğinin incelenmesi amacıyla hem reçine içermeyen hem de aromatik yağ içermeyen karışımlar hazırlanmıştır. Ancak aromatik yağ içermeyen hamur karışımı hazırlanırken aromatik yağın yumuşatıcı özelliği olması ve karıştırmayı kolaylaştırıcı bir etkisi olmasından dolayı bu maddenin yokluğu durumunda karışım tam olarak hazırlanamamıştır. Belirlenen tüm bu reçetelere göre yeni kauçuk hamur karışımları hazırlanmış ve ilk aşamada pişme süreleri ve vulkanizasyon davranışlarının incelenmesi amacıyla reometre testleri yapılmıştır. Daha sonrasında bant numuneleri hazırlanmış ve vulkanize edilmiştir. Vulkanize edilen bu bant numunelerinin kauçuk-bez (lastik-doku) ve bez-bez (doku-doku) arasındaki yapışma mukavemetleri test edilerek karşılaştırılmıştır.

Elde edilen reometre test sonuçlarına bakıldığında orijinal reçeteye ait kauçuk hamur karışımının pişme süresinin 9,38 dk olduğu ve hiç reçine içermeyen karışımın pişme süresinin ise 8,72 dk olduğu görülmüştür. Bu durumda reçine varlığının pişme süresini gözle görülür bir miktarda arttırdığı gözlenmiştir. Pişme süresi az olduğunda hem vulkanizasyon prosesi hızlanmakta hem de dolaylı yoldan enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Bir diğer vulkanizasyon parametresi olan tork değerlerine bakıldığında ise reçinenin bu değerleri düşürdüğü görülmüştür. Yani kauçuk hamur karışımlarında reçinenin varlığı malzemenin akışkanlığını arttırmakta ve daha kolay kalıplama

yapılmasını sağlamaktadır. Kauçuk hamur karışımında reçine yerine biyoyağın kullanıldığı reçetelerin reometre sonuçlarına bakıldığında pişme sürelerinin; RK-1 için 9,27 dk, RK-2 için 9,19 dk, RK-3 için 9,01 dk ve RK-4 için 8,88 dk olduğu görülmüştür. Yani reçine yerine biyoyağ kullanılmasının pişme sürelerini düşürdüğü görülmüştür ve farklı oranlarda hazırlanan reçetelerde biyoyağ miktarı arttıkça pişme süresinin düştüğü görülmüştür. Tork değerleri incelendiğinde ise biyoyağ miktarının artmasıyla birlikte tork değerleri de artmıştır. Bu durumda hamur karışımının akışkanlığının azaldığı fakat daha fazla maksimum çapraz bağ sayısına ulaştığı söylenebilir. Çapraz bağ sayısının artmasıyla birlikte kauçuk ürünün dış etkenlere karşı olan direnci de artmaktadır. Ayrıca kopma mukavemetinin ve sertliğinin de artmasını sağlamaktadır. Kauçuk hamur karışımında aromatik yağ yerine biyoyağın kullanıldığı reçetelerin reometre sonuçlarına bakıldığında ise pişme sürelerinin; YK-1 için 8,73 dk, YK-2 için 8,53 dk, YK-3 için 8,33 dk ve YK-4 için 8,16 dk olduğu görülmüştür. Aynı şekilde aromatik yağ yerine biyoyağ kullanımının da pişme süresini düşürdüğü görülmüştür. Farklı oranlarda hazırlanan reçetelerin sonuçlarına bakıldığında ise biyoyağ miktarının artmasının pişme süresini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Vulkanizasyon süresi kauçuk sektörü için önemli bir parametredir. Vulkanizasyon süresinin düşük olması hem vulkanizasyon prosesinin daha hızlı olması hem de enerji tasarrufunun sağlanabileceği anlamına gelmektedir. Çünkü vulkanizasyon süresi düşük olursa bandın preslenme süresi düşük olacağından aynı sürede daha fazla iş yapılması anlamına gelir ve bu da aynı enerji ile daha fazla iş yapmak demektir. Tork değerleri karşılaştırıldığında ise biyoyağ miktarı arttıkça bu değerlerin azaldığı görülmüştür. Ancak tüm aromatik yağ-biyoyağ karışımı olan reçetelere bakıldığında orijinal reçeteye göre tork değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumda da kauçuk hamur karışımının akışkanlık değerinin azaldığı fakat maksimum çapraz bağ yoğunluğunun arttığı söylenebilir.

Yapışma mukavemeti test sonuçları, TS 547 EN ISO 14890 Konveyör Bantları – Genel Amaçlar İçin – Kauçuk ve Plastik Kaplanmış Tekstil Karkaslı Konveyör Bantların Özellikleri standardı kapsamında incelendiğinde ise kaplamalar ve karkas arasındaki en düşük yapışma değeri 3,5 N/mm ve bitişik katlar arasındaki en düşük yapışma mukavemetinin ise 4,5 N/mm olması gerekmektedir. Yapışma mukavemeti test sonuçları F_{Vmax} değerine göre yorumlanmaktadır. Orijinal reçeteye ait kauçuk hamur karışımının

yapışma mukavemeti değerlerine bakıldığında lastik-doku yapışmasının 10,79 N/mm ve doku-doku yapışmasının ortalama 12,25 N/mm olduğu görülmüştür. Hiç reçine kullanılmayan karışımda ise lastik-doku yapışmasının 3,35 N/mm ve doku-doku yapışmasının ortalama 3,89 N/mm olduğu görülmüştür. Hiç reçine kullanılmadığında istenilen miktarda yapışma mukavemeti sağlanamamaktadır. Bu durumda reçinenin yapışma mukavemetine çok önemli bir etkisi olduğu anlaşılmıştır. Kauçuk hamur karışımında reçine yerine biyoyağın kullanıldığı reçetelerin yapışma mukavemeti test sonuçlarına bakıldığında ise yapışma mukavemetlerinin; RK-1 için lastik-doku yapışmasının 9,29 N/mm ve doku-doku yapışmasının 10,64 N/mm, RK-2 için lastik-doku yapışmasının 8,63 N/mm ve doku-doku yapışmasının 8,86 N/mm, RK-3 için lastik-doku yapışmasının 8,04 N/mm ve doku-doku yapışmasının 8,62 N/mm, RK-4 için lastik-doku yapışmasının 7,15 N/mm ve doku-doku yapışmasının 8,44 N/mm olduğu görülmüştür. Yani reçine yerine biyoyağ kullanımının yapışma mukavemetini düşürdüğü görülmüştür. Ancak elde edilen değerler gerekli standardı sağladığı için sonuçlar uygun bulunmuştur. Kauçuk hamur karışımında aromatik yağ yerine biyoyağın kullanıldığı reçetelerin yapışma mukavemeti test sonuçlarına bakıldığında ise yapışma mukavemetlerinin; YK-1 için lastik-doku yapışmasının 9,01 N/mm ve doku-doku yapışmasının 11,73 N/mm, YK-2 için lastik-doku yapışmasının 7,51 N/mm ve doku-doku yapışmasının 9,16 N/mm, YK-3 için lastik-doku yapışmasının 6,56 N/mm ve doku-doku yapışmasının 7,92 N/mm, YK-4 için lastik-doku yapışmasının 5,45 N/mm ve doku-doku yapışmasının 5,97 N/mm olduğu görülmüştür. Yani aromatik yağ yerine biyoyağ kullanımının yapışma mukavemetini düşürdüğü görülmüştür. Ancak elde edilen değerler gerekli standardı sağladığı için sonuçlar uygun bulunmuştur.

Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçların karşılaştırılması sonucunda konveyör bandın asıl taşıyıcı kısmı olan karkas yapısını oluşturan kord bezlerinin birbirine yapışmasını ve en üstteki bez dokusu ile kaplama kauçuğunun birbirine yapışmasını sağlayan triko hamuru reçetesinde kullanılan proses kolaylaştırıcı yağ ve bağlayıcı reçine yerine pirinç kabuğu pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağın kullanılabilirliği araştırılmış, gerekli testler yapılmış ve elde edilen sonuçlar neticesinde kullanılabileceği öngörülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Abnisa F, Daud W M A W, 2014, A Review on Co-Pyrolysis of Biomass: An Optional Technique to Obtain A High-Grade Pyrolysis Oil, *Energy Conversion and Management*, 87, 71-85.
- Akgül M, 2003, Biyokütlenin Yakıt Potansiyeli Olarak Değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB, 281-283, Kayseri.
- Alayont Ş, 2019, Biyokütle Uygulanan Ön İşlemlerin Piroliz Ürünleri Üzerine Etkisi, *Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 80s, Aksaray.
- Arabacı G, 2018, Şeker Pancarı, Haşhaş Küşesi ve Pirinç Kabuğu Biyokütlelerinden Piroliz ve Kopyoliz Yöntemleri ile Biyoyağ Eldesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 82s, Afyonkarahisar.
- ASTM D 1646, 2019, Standard Test Methods for Rubber – Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), ASTM, Philadelphia.
- Aşık E, 1988, Bantlı Konveyörler Hesap ve Konstrüksiyon Esasları, *TMMOB Makine Mühendisleri Odası*, 355s, Ankara.
- Atallah E, Zeaiter J, Ahmad M N, Leahy J J, Kwapinski W, 2021, Hydrothermal Carbonization of Spent Mushroom Compost Waste Compared Against Torrefaction and Pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 216, Article Number 106795.
- Atasağun N, 2017, Piroliz Yöntemi Kullanılarak Sıvılaştırılmış Atıklar ile Modifiye Edilen Bitümlü Bağlayıcıların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 162s, Konya.
- Atukeren E Z, 2011, Pirinç Kabuğu Külü ve Çamaltı Tuzlası Atık Tuz Çözeltileri Kullanılarak Magnezyum Silikat Üretimi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 153s, İstanbul.

- Aysu T, Durak H, Güner S, Bengü A S, Esim N, 2016, Bio-Oil Production Via Catalytic Pyrolysis of Anchusa Azurea: Effects of Operating Conditions on Product Yields and Chromatographic Characterization, *Bioresour Technol*, 205, 7-14.
- Boşnak B, 2010, Kauçuktan Yarı Mamül Üretim Teknolojileri, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 117s, İstanbul.
- Bridgwater A V, Grassi G, 1991, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Applied Science, 377p, London and New York.
- Burhenne L, Messmer J, Aicher T, Laborie M P, 2013, The Effect of the Biomass Components Lignin, Cellulose and Hemicellulose on TGA and Fixed Bed Pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177-184.
- Dayıoğlu A K, 2018, Vulkanizasyon Parametrelerinin Doğal Kauçukların Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Malzeme Ömrü Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 120s, Bursa.
- Dedeoğlu S, 2020, Magnezyum ve Kalsiyum Boratların Sentezi ve Konveyör Bantlarda Yanma Geciktirici Özelliklerinin Araştırılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Afyonkarahisar.
- Edge M, Allen N S, Gonzalez-Sanchez R, Liauw C M, Read S J, Whitehouse R B, 1999, The Influence of Cure and Carbon Black on the High Temperature Oxidation of Natural Rubber I. Correlation of Physico-Chemical Changes, *Polymer Degradation and Stability*, 64 (2), 197-205.
- Ertaş M, 2010, Bazı Artık Biyokütlelerin Yavaş Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin Karakterizasyonu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 213s, Kahramanmaraş.
- Hanhi K, Poikelispää M, Tirila H M, 2007, Elastomeric Materials. Tampere University of Technology, 84p, Tampere.
- Hopa D Y, Alagöz O, Yılmaz N, Dilek M, Arabacı G, Mutlu T, 2019, Biomass Co-Pyrolysis: Effects of Blending Three Different Biomasses on Oil Yield and Quality, *Waste Management & Research*, 37 (9), 925-933.

- Hopa D Y, Yılmaz N, 2019, Haşhaş Kapsülü Küspesinin Sabit Yataklı Reaktörde Katalitik Pirolyz, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 17, 581-588.
- Işıkdağ M A, 2007, Değişik Biyokütle Kaynaklarından Pirolyz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi ve Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 131s, Eskişehir.
- Jung S, Kim J H, Lee D J, Lin K Y A, Tsang Y F, Yoon M H, Kwon E E, 2021, Virtuous Utilization of Biochar and Carbon Dioxide in the Thermochemical Process of Dairy Cattle Manure, Chemical Engineering Journal, 416, Article Number 129110.
- Karakaya N, 2007, Farklı Dolgu Maddelerinin Termoplastik Elastomer Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerine Etkileri, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 122s, Kocaeli.
- Keleş S, 2009, Hızlı Pirolyz Yöntemi ile Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyz ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 166s, Trabzon.
- Kişioğlu İ O, 2003, Tank Paletlerinde Kullanılan Kauçukların İmalatı ve Uygulamaları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 123s, İstanbul.
- Kohjiya S, Tosaka M, Furutani M, Ikeda Y, Toki S, Hsiao B S, 2007, Role of Stearic Acid in the Strain-Induced Crystallization of Crosslinked Natural Rubber Synthetic Cis-1,4-Polyisoprene, Polymer, 48, 3801-3808.
- Kökten E S, 2019, Biyoyağ Verimliliğinin Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi: Endüstriyel Reçine Sentezinde Bir Uygulama, Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Karabük.
- MEGEP, 2008, Kimya Teknolojisi, Polimer Kavramları ve Özellikleri, Ankara.
- Mohammadian M, Haghi A K, 2013, A Study on Application of Recycled Therosetting Plasticin Concrete, Romainan Journal of Materials, 43 (2), 223-226.

- Mozelius P, Hatakka M, 2009, Conveyor Belt Production of Course Material—a Case Study in Sri Lanka, In 8th European conference on e-Learning, ECEL 2009, 29-30 October, Bari, Italy, 406-412.
- Namal C E, 2018, Organik Atıkların Hızlı Pirolyzi ile Biyoyağ Üretilmesi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Antalya.
- Öztürk E, 2008, Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 93s, Sakarya.
- Pasangulapati V, Ramachandriya K D, Kumar A, Wilkins M R, Jones C L, Huhnke R L, 2012, Effects of Cellulose, Hemicellulose and Lignin on Thermochemical Conversion Characteristics of the Selected Biomass, Bioresource Technology, 114, 663-669.
- Rashid T, Sher F, Khan A S, Khalid U, Rasheed T, Iqbal H M N, Murugesan T, 2021, Effect of Protic Ionic Liquid Treatment on the Pyrolysis Products of Lignin Extracted from Oil Palm Biomass, Fuel, 291, Article Number 120133.
- Rattanasom N, Prasertsri S, Ruangritnumchai T, 2008, Comparison of the Mechanical Properties at Similar Hardness Level of Natural Rubber Filled with Various Reinforcing-Fillers, Polymer Testing, 28, 8-12.
- Sarıkaya A, 2018, Atık Lastik ve Pirinç Kabuğu Pirolyzinde Pirinç Kabuğunun Ürün Verimine Etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, Afyonkarahisar.
- Savran H Ö, 2001, Elastomer Teknolojisi I, Kauçuk Derneği, 158s, İstanbul.
- Schweitzer P A, 2006, Corrosion of Polymers and Elastomers, Corrosion Engineering Handbook, CRC Press, New York.
- Şenacay N, 2019, Pirolyz Sıvı Ürünüden Biyo-zift Eldesi ve Karakterizasyonu, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70s, Eskişehir.
- Şimşir A, 2013, Bantlı Konveyörler ve Tahrik Mekanizmalarının İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, 123s, İstanbul.

- Tiftik B E, 2006, Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 137s, Ankara.
- Tophanecioğlu S Ö, 2009, Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerinin Etkisi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 118s, Eskişehir.
- TS 547 EN ISO 14890, 2014, Konveyör Bantları – Genel Amaçlar İçin – Kauçuk ve Plastik Kaplanmış Tekstil Karkaslı Konveyör Bantların Özellikleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TSE EN ISO 252, 2008, Ana Elemanlar Arasındaki Yapışma – Deney Metotları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Uzun B B, 2005, Pirinanın İki Kademeli Pirolizi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 174s, Eskişehir.
- Üçgül İ, Akgül G, 2010, Biyokütle Teknolojisi, Yekarum Dergi, 1: 3-11.
- Vahapoğlu V, 2013, Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 4 (1), 25-34.
- Yalın N, 2010, Polipropilen (PP) / Etilen-Propilen-Dien-Monomer (EPDM) Termoplastik Vulkanizatlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 102s, İstanbul.
- Yoo J H, Luyima D, Lee J H, Park S Y, Yang J W, An J Y, Yun Y U, Oh T K, 2021, Effects of Brewer's Spent Grain Biochar on the Growth and Quality of Leaf Lettuce (*Lactuca sativa* L. Var. *Crispa.*), The Korean Society for Applied Biological Chemistry, 64, Article Number 10.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://ecoterrabeds.com/blogs/eco-terras-healthy-sleep-blog/all-about-hevea-brasiliensis>, 13.02.2021
- 2- https://www.researchgate.net/publication/322998206_Effects_of_alcanolamide_and_epoxidation_in_natural_rubber_and_epoxidized_natural_rubbers_compounds, 13.02.2021
- 3- <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Cis-Trans.html>, 13.02.2021
- 4- <http://polymerdatabase.com/Elastomers/SBR.html>, 13.02.2021
- 5- <https://polymerdatabase.com/Elastomers/BR.html>, 13.02.2021
- 6- <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/Butyl.html>, 13.02.2021
- 7- https://www.researchgate.net/publication/321634490_Influence_of_oxidation_on_the_dynamics_in_amorphous_ethylene-propylene-diene-monomer_copolymer_A_molecular_dynamics_simulation, 15.02.2021
- 8- <https://polymerdatabase.com/Elastomers/NBR.html>, 15.02.2021
- 9- <https://polymerdatabase.com/Elastomers/Chloroprene.html>, 15.02.2021
- 10- https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-cellulose_fig2_321756571, 27.02.2021
- 11- <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1775/htm>, 27.02.2021
- 12- https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-lignin-source-lignoworks_fig1_315348668, 27.02.2021
- 13- <https://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/sektorraporlari/hububat2019.pdf>, 11.03.2021

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyincan GÜRER
Doğum Yeri ve Tarihi : Turhal/Tokat – 21.06.1997
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon / e-posta) : huseyincangurer@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Arnavutköy Anadolu Lisesi (2012 – 2015)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü (2015 – 2019)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği ABD (2019 – 2021)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

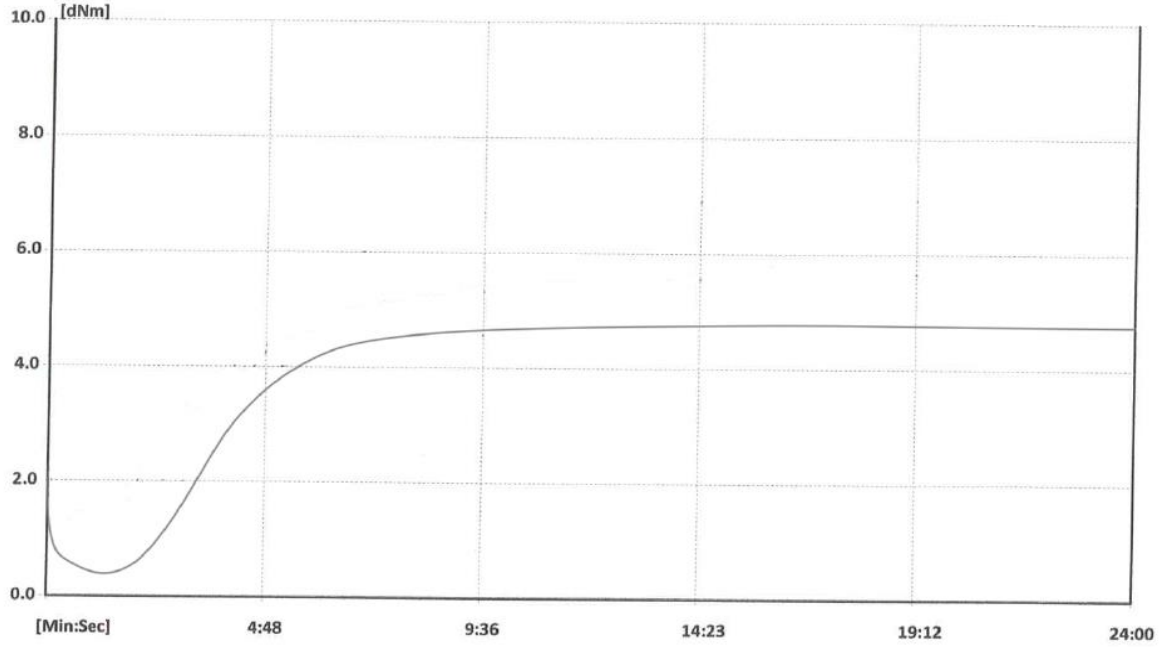
: Özer Konveyör Bant (Haziran 2019 – Ağustos 2021)
: Kale Konveyör (Ağustos 2021 – Halen Devam Ediyor)

Yayımları (SCI ve diğer) : A. Ö. ÖZDEMİR, H. GÜRER, D. A. ŞAHBAZ, E.
GÖKSU, A. T. DÖNMEZ, Uluslararası Bor Sempozyumu,
17-19 Nisan 2019, Nevşehir, 919 – 925.

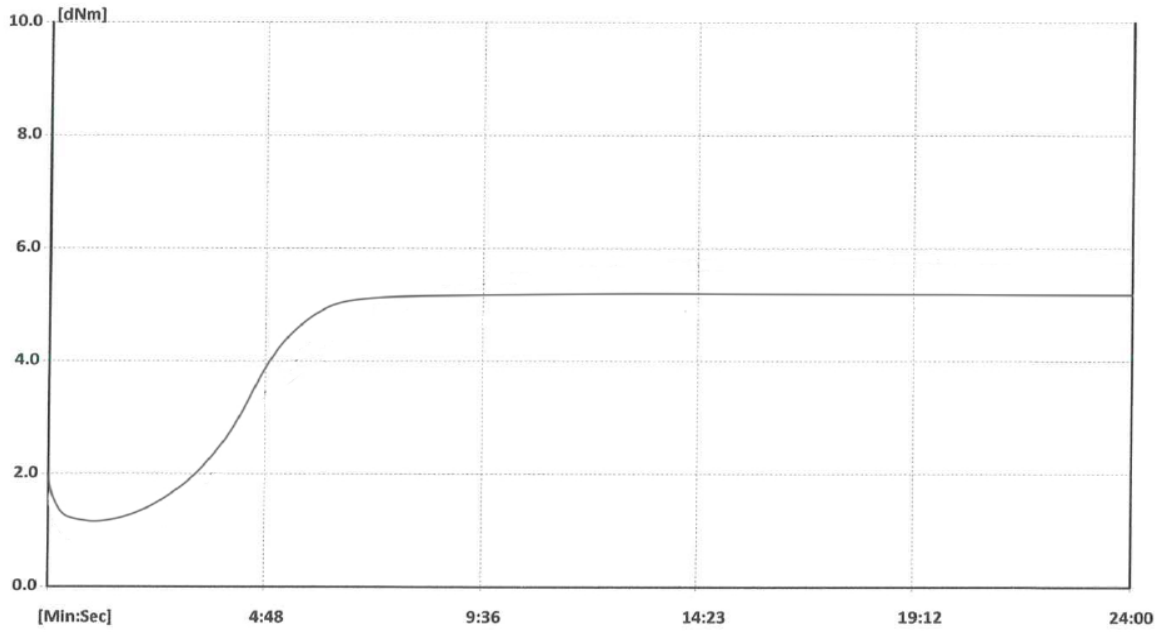
EKLER

EK-1: Reometre Test Sonuçları

OK ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

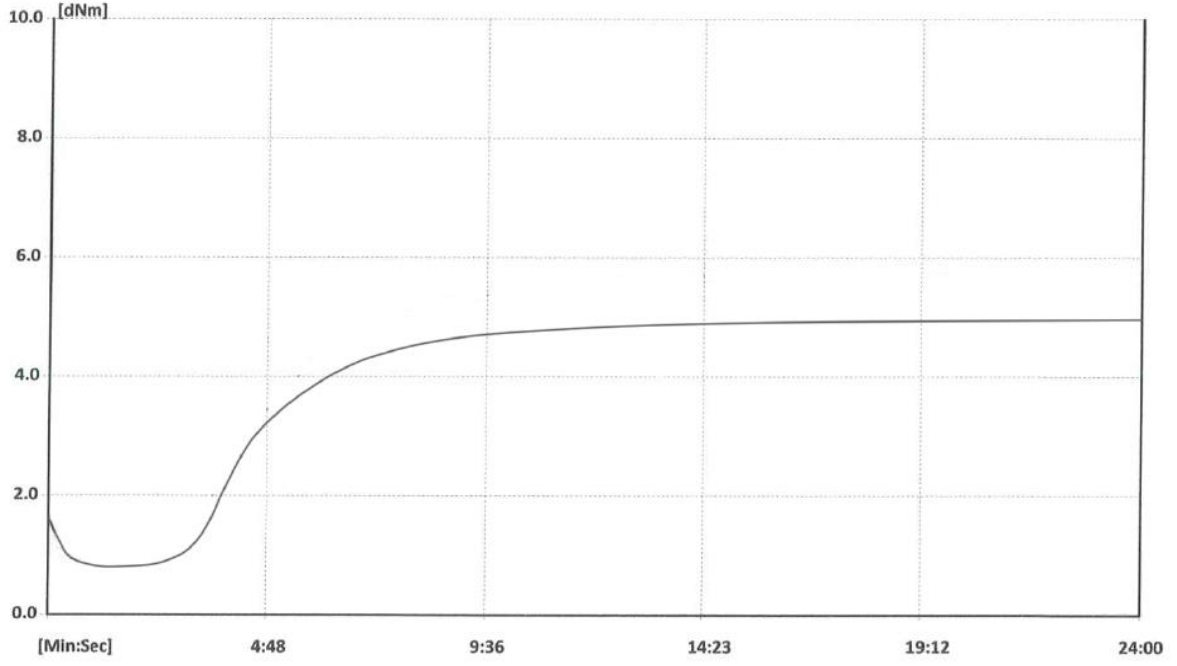


RK-0 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

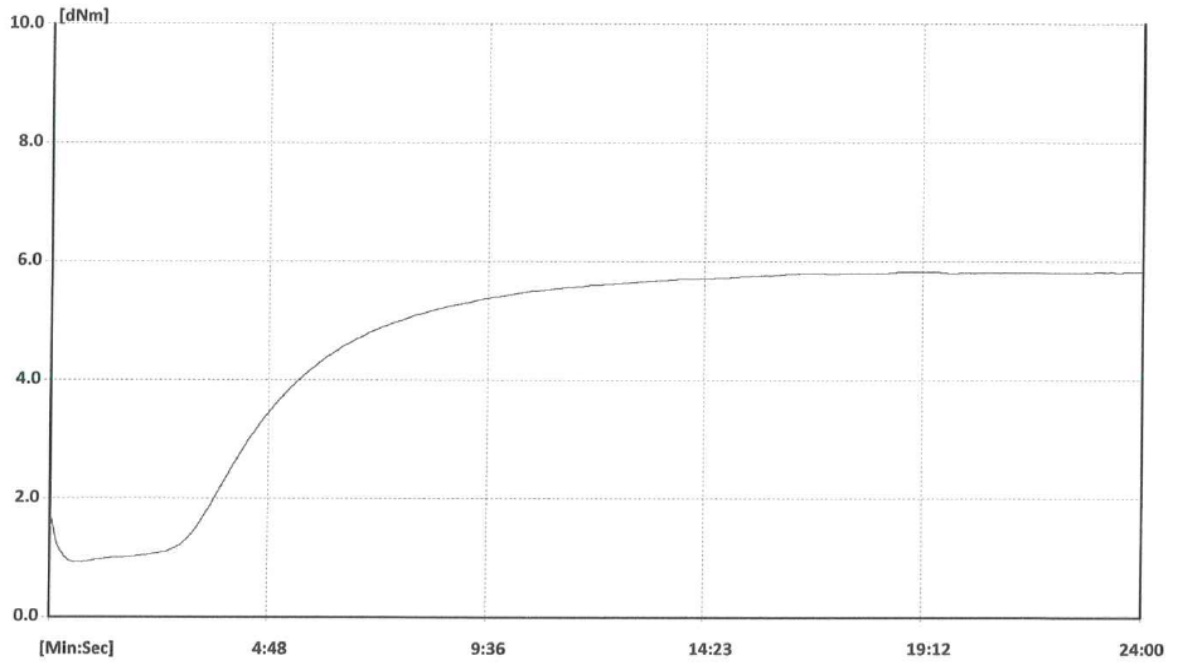


EK-1 (Devam): Reometre Test Sonuçları

RK-1 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

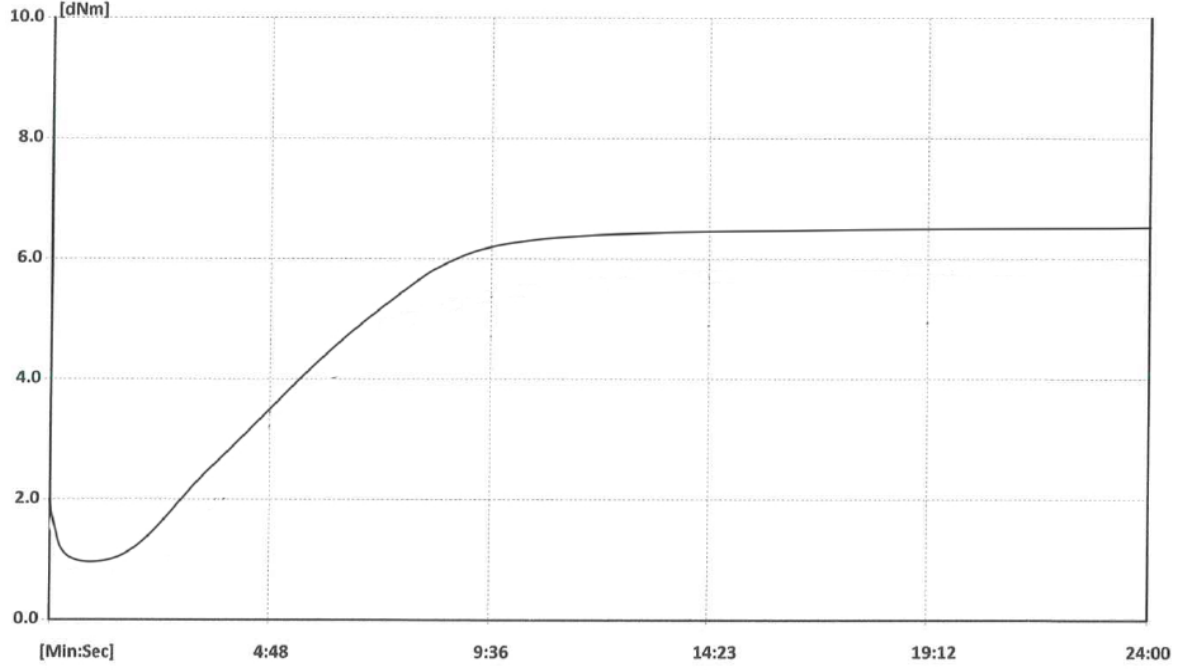


RK-2 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

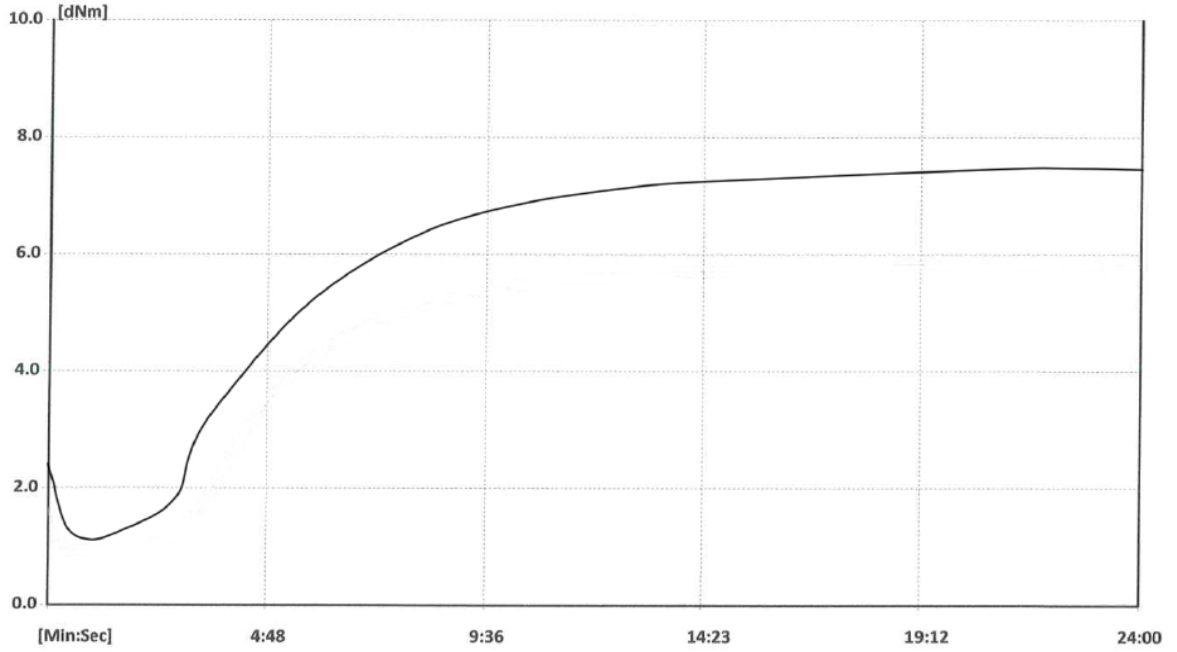


EK-1 (Devam): Reometre Test Sonuçları

RK-3 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

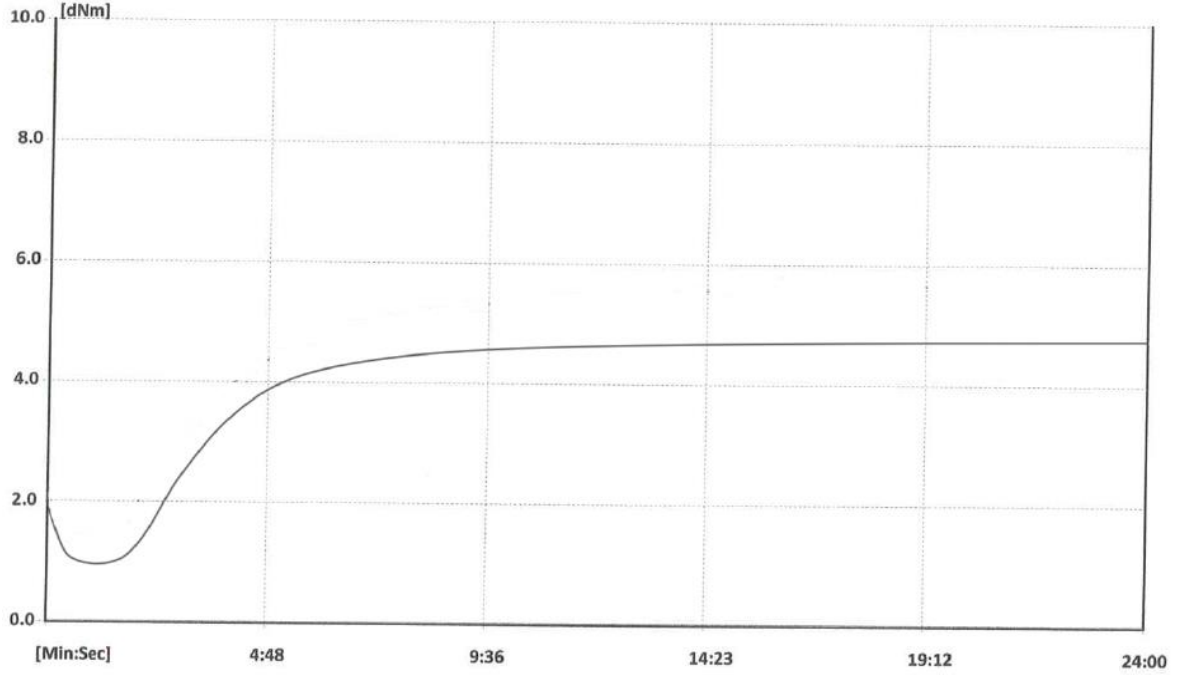


RK-4 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

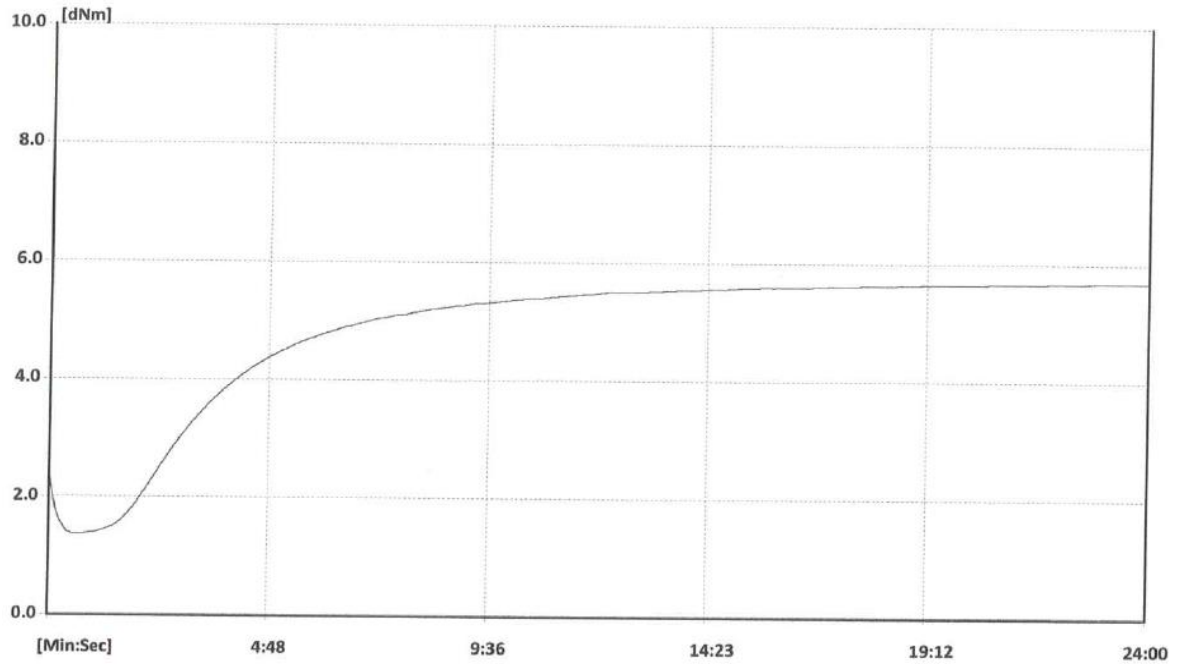


EK-1 (Devam): Reometre Test Sonuçları

YK-1 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

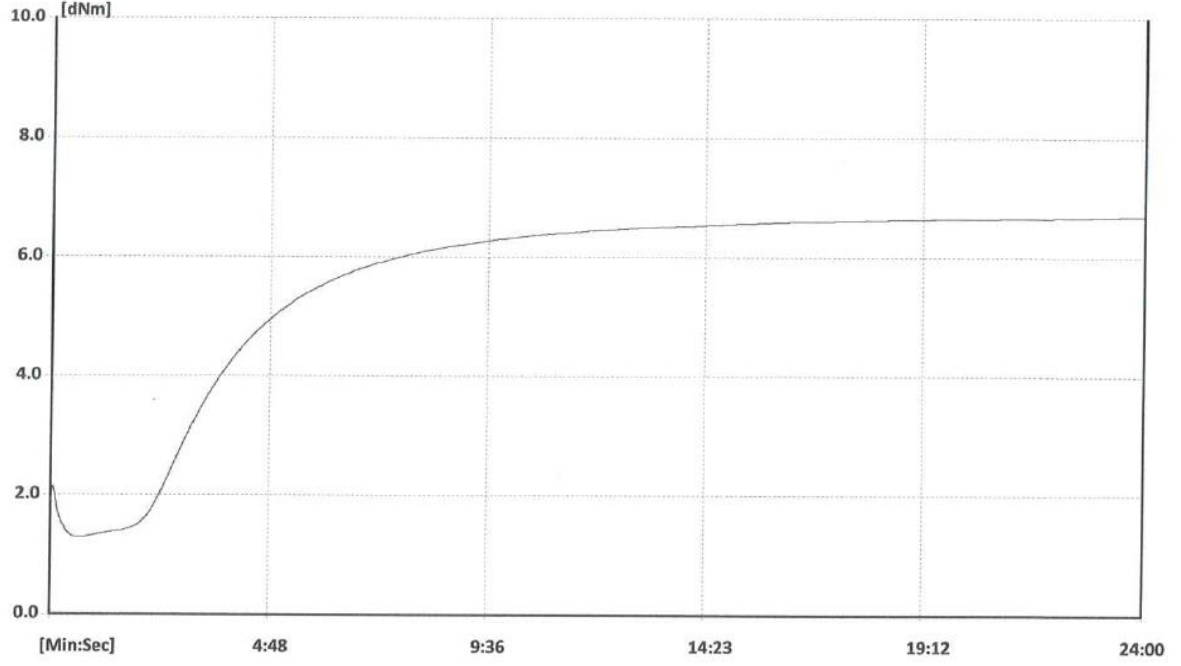


YK-2 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

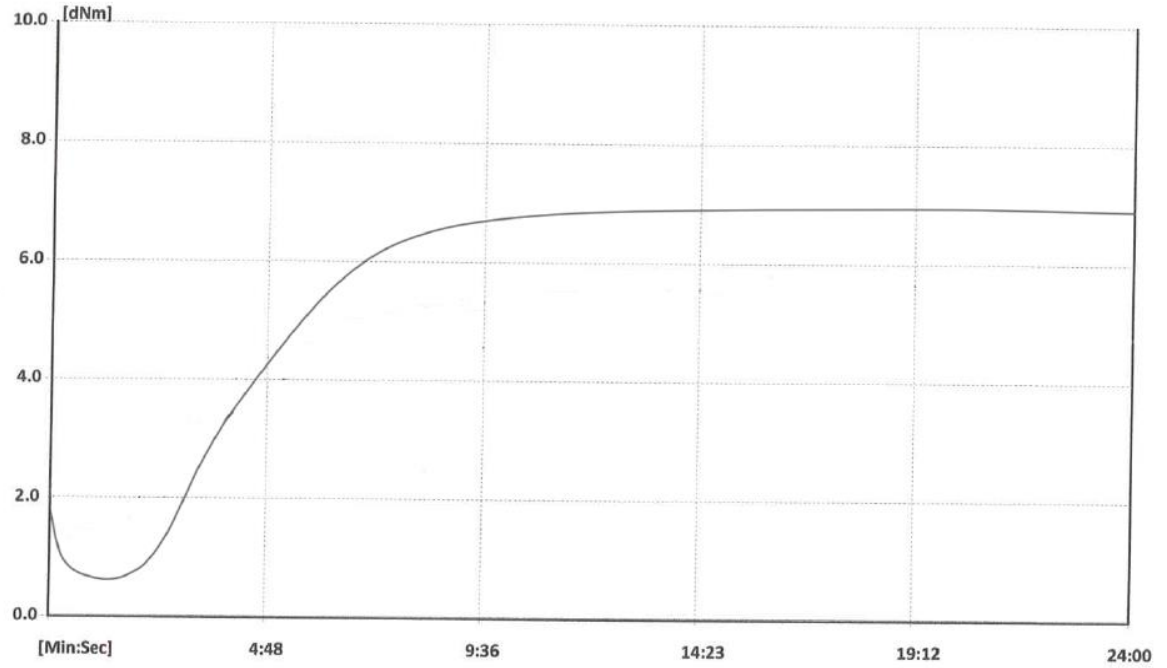


EK-1 (Devam): Reometre Test Sonuçları

YK-3 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

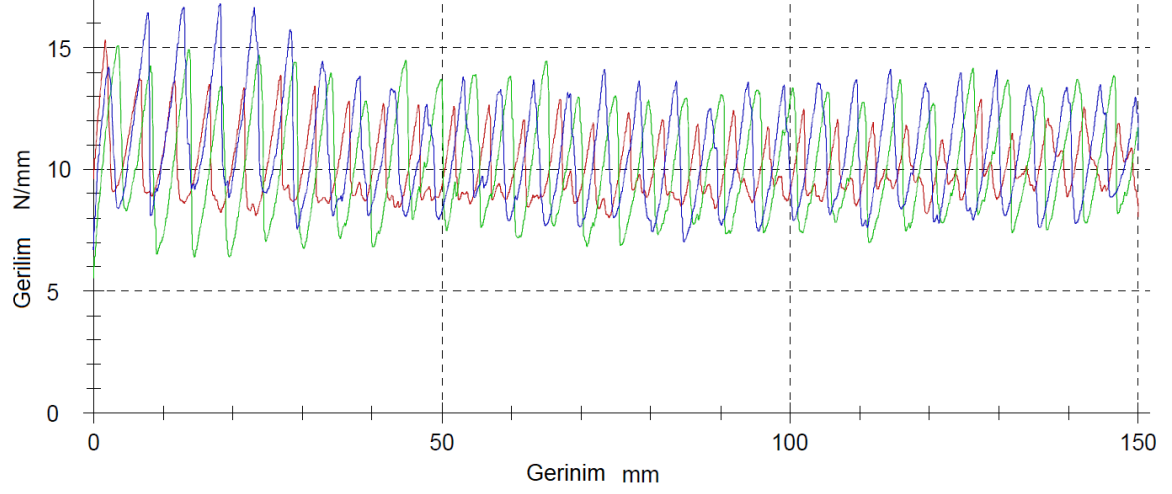


YK-4 ile hazırlanan kauçuk hamur karışımının reometre grafiği.

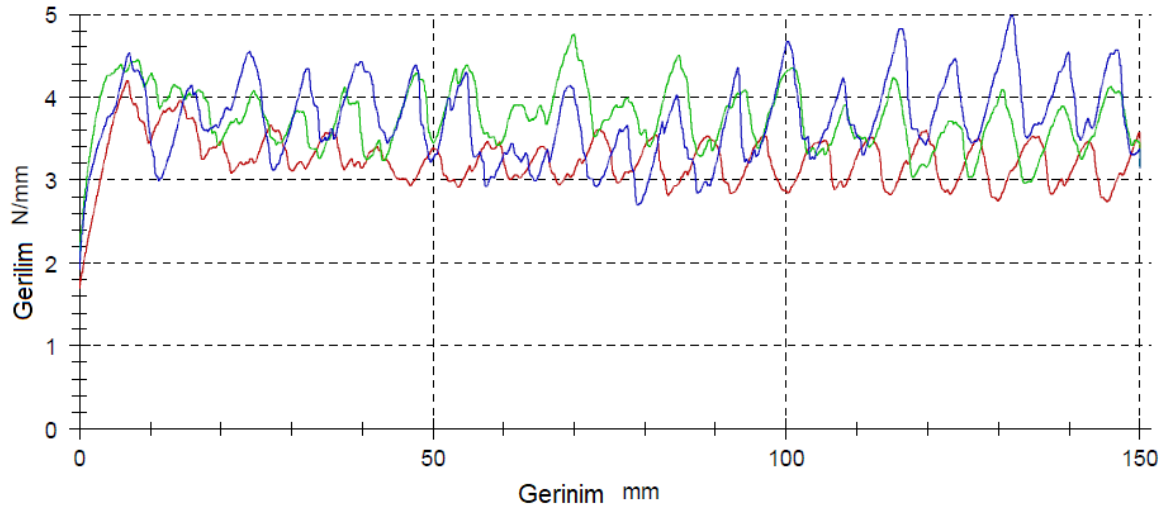


EK-2: Yapışma mukavemeti test sonuçları

OK ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

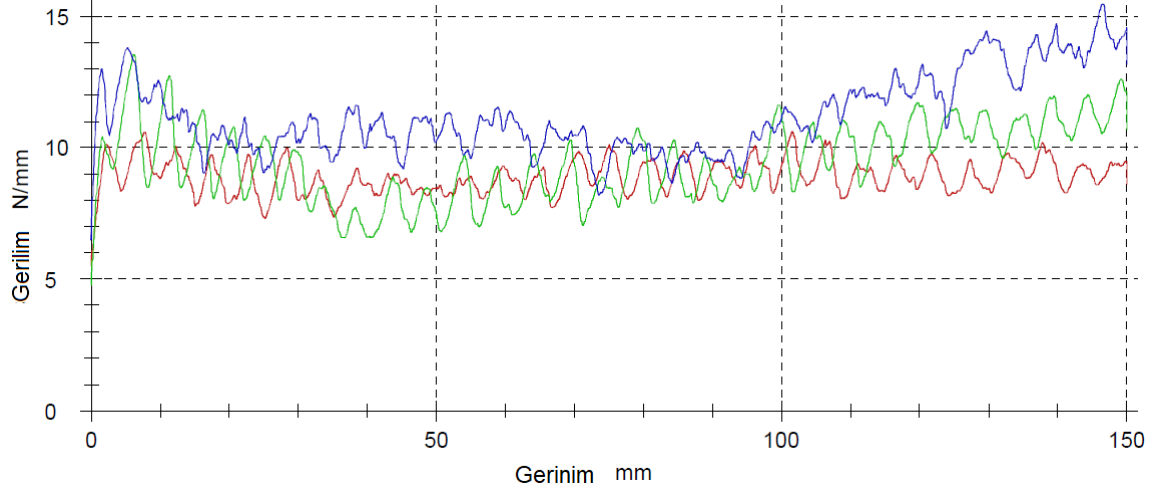


RK-0 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

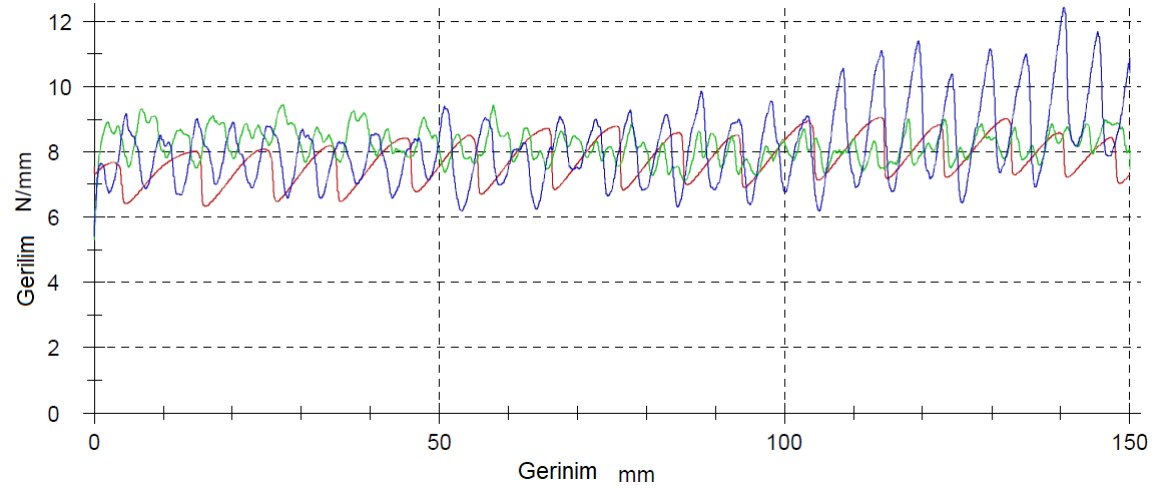


EK-2 (Devam): Yapışma mukavemeti test sonuçları

RK-1 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

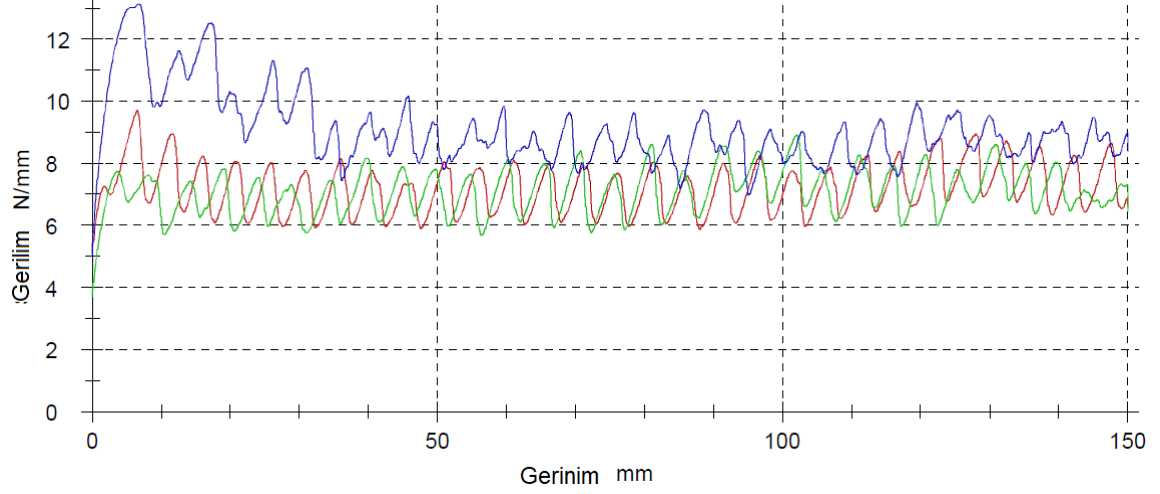


RK-2 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

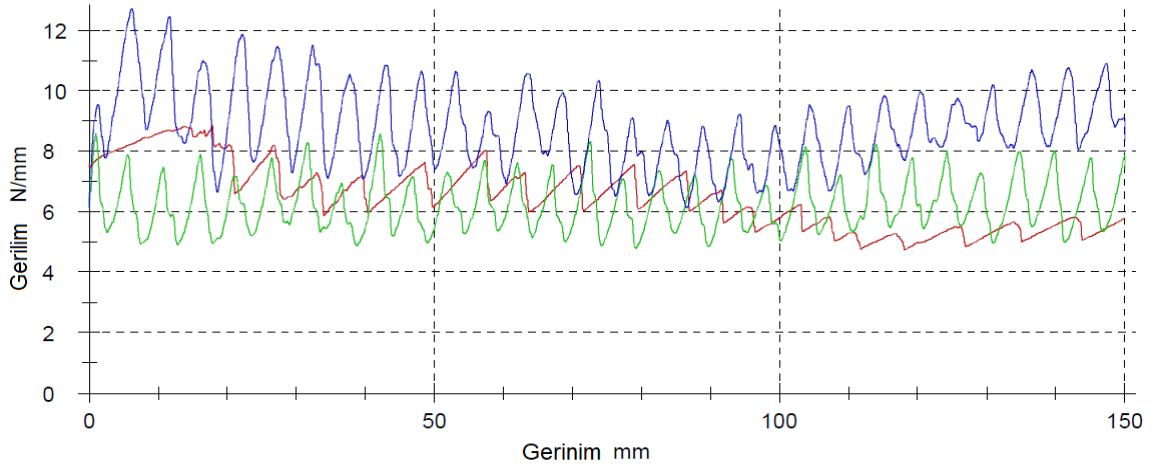


EK-2 (Devam): Yapışma mukavemeti test sonuçları

RK-3 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

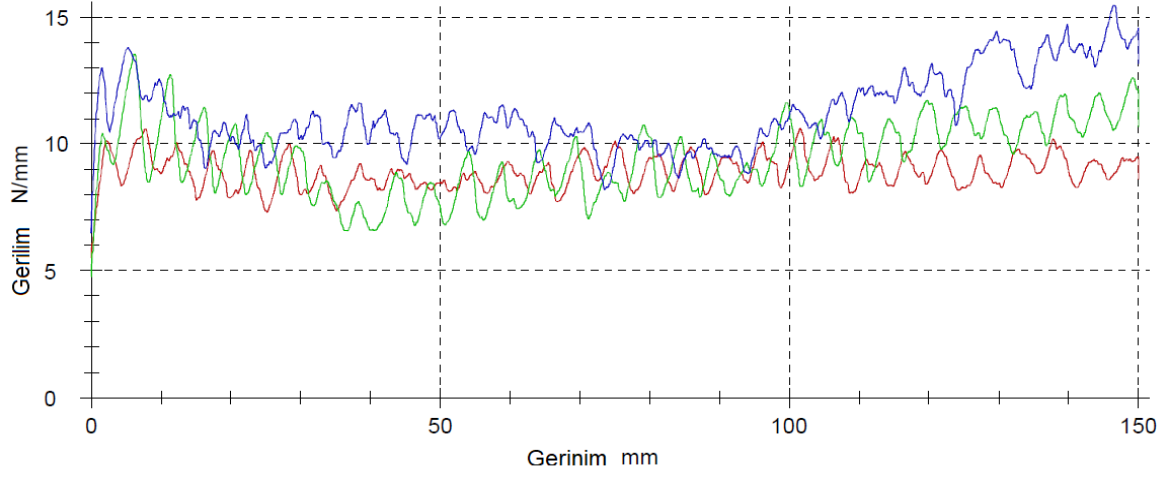


RK-4 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

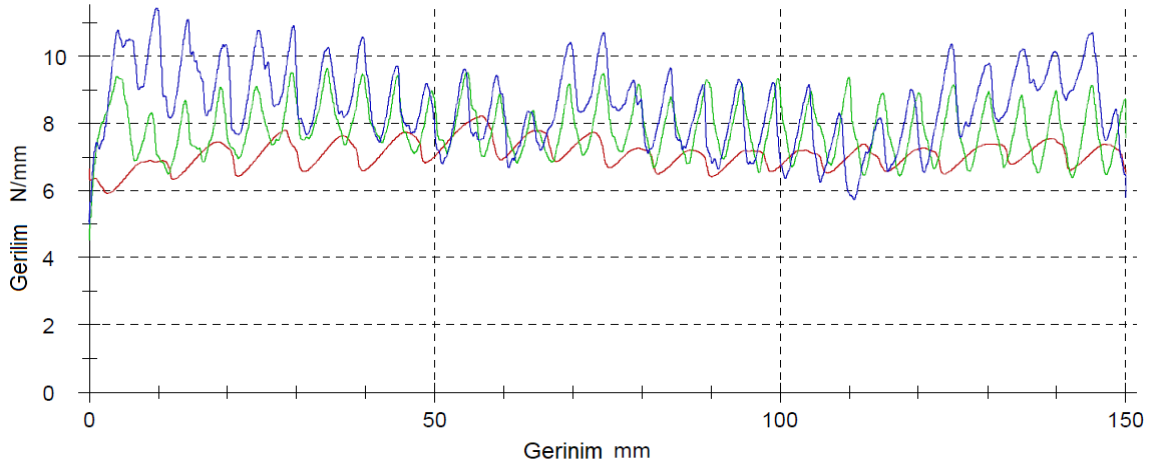


EK-2 (Devam): Yapışma mukavemeti test sonuçları

YK-1 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

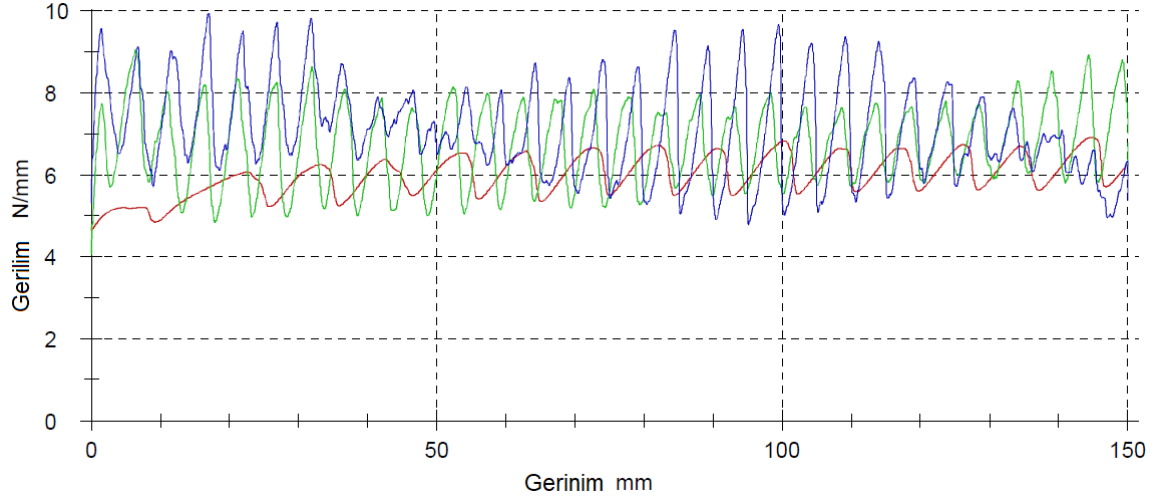


YK-2 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.



EK-2 (Devam): Yapışma mukavemeti test sonuçları

YK-3 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.



YK-4 ile hazırlanan bant numunesinin yapışma mukavemeti grafiği.

