

Araştırma Makalesi / Research Article

Pirolitik Karbon Siyahının Rafinasyonu ve Kauçuk Sektöründe Kullanımı

Ufuk Sancar VURAL

*Seda Kauçuk, Plastik, Maden, Kimya, Enerji İhr.İth. San. Tic. Ltd. Şti. Yeni Mh. Emirdağ Bulvarı, 358/B, Emirdağ, Afyonkarahisar*e-posta: usvural@gmail.com ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8510-9616>

Geliş Tarihi: 30.08.2019; Kabul Tarihi: 03.12.2019

Anahtar kelimelerPiroliz;
Karbon Siyahı;
Lastik;
Geri Kazanım**Öz**

Bu çalışmada hurda lastiklerin pirolizinden elde edilen pirolitik karbon siyahının (CBp) rafinasyonu ve kauçuk endüstrisinde kullanımı araştırılmıştır. Pirolitik karbon siyahındaki kül miktarının piroliz sıcaklığı ve lastik çeşidine göre değiştiği gözlenmiştir. Karbon siyahının rafinasyonu işlemleri tanecik boyutunun düşürülmesi, metal oksitlerin asidik ve bazik ortamda uzaklaştırılması, nötrleştirme ve kurutma kademelerinden meydana gelir. Pirolitik karbon siyahı rafine edilerek kauçuk endüstrisinde yoğun olarak kullanılan N330 standartlarına yakın değerlerde karbon siyahı elde edilmiştir.

Refining of Pyrolytic Carbon Black and Using in Rubber Industry

KeywordsPyrolysis;
Carbon black;
Tyre;
Recycling**Abstract**

In this study, pyrolytic carbon black (CBp) obtained from pyrolysis of scrap tires was refined and its use in the rubber industry was investigated. It has been observed that the amount of ash in the pyrolytic carbon black changes with respect to the pyrolysis temperature and the tire fineside. The refining process of carbon black comes down to the reduction of the particle size, the removal of metal oxides in acidic and basic media, the neutralization and drying stages. Pyrolytic carbon black has been refined to achieve carbon black values close to the N330 standards used extensively in the rubber industry.

1. Giriş

Otomobil ve taşımacılık sektöründe kullanılan araç lastikleri kullanım ömrünü tamamladıktan sonra çeşitli yöntemler ile bertaraf edilmekte veya geri kazanılmaktadır. Hurda lastiklerin geri dönüşümü mekanik (malzeme olarak), termal ve doğrudan yakıt olarak geri kazanım olmak üzere üç şekilde göze çarpmaktadır (Williams and Brindle 2003, Yakaboğlu 2010, Sugözü ve Mutlu 2009, Int.Kyn 1). Mekanik geri kazanım yönteminde hurda lastikler topuk telleri çıkarılarak 1 mm civarında tanecik boyutuna kadar parçalanarak ufaltılmaktadır. Elde edilen ürünler halı saha, yol yapımı vb. alanlarda kullanılmaktadır. Yine mekanik geri kazanım yöntemi olarak nitelendirilebilecek diğer bir yöntemde kaplama işlemidir. Özellikle kamyon/otobüs lastiklerinin sırt ve yanak kısımları

tekrar orijinal kauçuk ile kaplanarak lastik sektöründe kullanılmaktadır. Termal geri kazanım yönteminde ise oksijensiz ortamda hurda lastikler 400-600 C'de piroliz işlemine tabi tutulmaktadır (Williams and Brindle 2003). Piroliz işlemi sonucunda pirolitik karbon siyahı (CBp, pyrolytic carbon black) ve pirolitik yağ (TDO, tire derived oil) elde edilmektedir. Pirolitik yağ yakıt (enerji) olarak değerlendirilirken, pirolitik karbon siyahı ayakkabı tabanı, konveyör bant imalatı ve daha çok merdiven altı diye tabir edilen plastik geri dönüşüm firmaları tarafından tüketilmektedir. Hurda lastiklerin yakma yöntemi ile geri kazanımı bir bakıma bertaraf işlemi olarak da tanımlanabilir. Hurda lastikler çimento fabrikaları, kâğıt fabrikaları, kireç ocaklarında doğrudan ek yakıt olarak kullanılmaktadır (Sallevelt et al. 2016, Williams et al. 1988, Pilusa and Muzenda

2016). Hurda lastiklerin ek yakıt olarak kullanılması içerdiği kükürt ve ağır metaller nedeniyle çeşitli çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle ek yakıt olarak ancak yüksek maliyetli filtreler ile kullanılabilir. Gerek proses maliyeti ve gerekse işletme maliyetleri açısından oldukça pahalı olan yakma işlemi ancak çimento fabrikaları gibi yüksek enerji ihtiyacı olan fabrikalarda zaman zaman tercih edilmektedir.

Günümüzde mekanik geri kazanım yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Fosil yakıtların artan fiyatları karşısında alternatif enerji arayışlarına bir çözüm olarak hurda lastiklerin termal yöntemler ile geri kazanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Hurda lastiklerin termal yöntemlerle geri kazanımında ortaya çıkan en büyük problem karbon siyahının standartlara uygun bir şekilde elde edilememesi nedeniyle ticari olarak geniş bir yelpazede değerlendirilememesidir. Bunun nedeni lastiklerin piroliz sonucunda elde edilen karbon siyahının içeriğinde kül olarak tanımlanan ve lastik imalatı sırasında eklenen kükürt, çinko oksit, kil, silikat gibi çeşitli inorganik bileşiklerden oluşan katkıların piroliz sonucunda karbon siyahı içinde kalmasıdır.

Bu çalışmada hurda lastiklerin termal yöntemlerle (piroliz) geri kazanımı sonucu elde edilen karbon siyahının standart karbon siyahlarından farklı olmasının nedenleri açıklanmaya çalışılmış ve ayrıca pirolitik karbon siyahının fizikokimyasal yöntemlerle rafinasyonu gerçekleştirilerek, kauçuk sektöründe kullanılabilirliği araştırılmış ve böylece ticari değeri yüksek ürün şekline dönüştürülmüştür.

2. Materyal ve Metot

Hurda lastikler granül formunda geri dönüşüm firmalarından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan HCl, H₂SO₄ ve diğer kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiş olup, %98 saflıktadır.

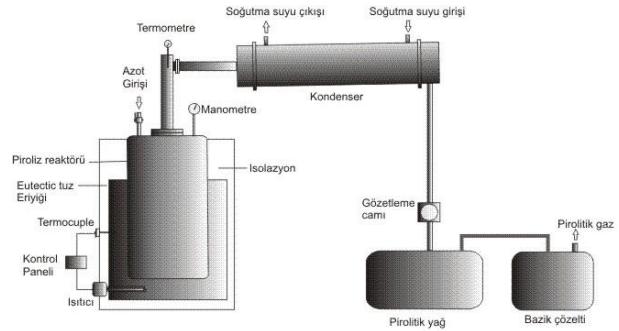
Deneyler karbon siyahı elde etmek üzere piroliz işlemi, piroliz sonucu elde edilen karbon siyahının

rafinasyonu, kauçuk testleri ve analizlerinden oluşmaktadır.

2.1. Piroliz yöntemi ile karbon siyahı geri kazanımı

Piroliz işlemi için 0.4 m yüksekliğinde, 20 cm çapında, 2 mm paslanmaz çelik (316 L) dikey reaktör kullanılmıştır (Şekil 1).

Piroliz deneyleri inert gaz (azot) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Pirolitik gazlar 1 m boyunda, 15 cm çapında boru demetli ısı değiştiricide kondense edilmiştir. Bu amaçla ısı değiştiricide soğuk akışkan olarak musluk suyu kullanılmıştır. Reaktörü etkin ve homojen bir şekilde ısıtmak için reaktör içinde ötektik (eutectic) karışımı (tuz eriyiği, molten salt) bulunan bir ceket silindir içine yerleştirilmiştir. Ötektik karışım NaNO₃-NaNO₂-KNO₃ (%7: %40: %53) karışımı olup (Paniagua et al. 2012, Int.Kyn. 7), donma noktası 142°C, yoğunluğu 1790 kg.m⁻³, spesifik ısı 1560 J.kg⁻¹.K⁻¹ ve termal iletkenlik 0.51-0.605 W.m⁻¹.K⁻¹ şeklindedir. Tuz eriyiği bir termokuple yardımıyla sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Sistem basıncını izlemek için manometre ve emniyet valfi reaktöre monte edilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan piroliz düzeneği. Reaktör Ø200 mm, L: 600 mm. 3 mm, 316 L paslanmaz krom reaktör. Destilat tankları 3 litre hacminde, 2 mm, 304 L paslanmaz çelik. Kondenserler 1 m² yüzey alanlı, 14 mm, 304 L paslanmaz çelik boru demetli.

Lastikler toz ve granül formunda (<10 mm), 4 kg olarak piroliz reaktörüne doldurularak ağzı kapatılmıştır. Reaktör elektrikli ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Bunun için 2.5 kw paslanmaz çelik rezistans tuz banyosuna daldırılmıştır. Reaktör ısı kaybını engellemek için seramik yün ile izole edilmiştir.

Piroliz işlemi $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{dakika}^{-1}$ ısı artışı ile 400 ve 500°C 'de, iki ayrı sıcaklıkta, azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Pirolitik gazlar kondense edilmiş, kondense olmayan gazlar desülfirizasyon işleminden sonra açık bek alevinde yakılarak bertaraf edilmiştir. İşlem sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulan reaktör içerisinden karbon siyahı boşaltılmış, her bir karbon siyahı rafinasyonu işlemine tabi tutulmuştur. Her iki sıcaklıkta granül formundaki lastiklerin piroliz deneylerine ait veriler Çizelge 1'de verilmiştir.

2.2. Karbon siyahı rafinasyonu

Piroliz deneylerinden elde edilen karbon siyahları, laboratuvar ölçekli bilyalı değirmen ile $d_{50} 2.19 \mu\text{m}$ tanecik boyutuna kadar öğütülmüştür. Öğütülen karbon siyahı 600°C 'de 4 saat ısıtılarak, karbon siyahı bünyesinde kalan ve termal parçalanamamış organik ve uçucu bileşenler uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 1. Granül formda karbon siyahının piroliz şartları.

Sıcaklık* ($^{\circ}\text{C}$)	Süre, (dakika)	Sıvı faz, (%ağırlıkça)	Gaz faz, (%ağırlıkça)	CBp, (%ağırlıkça)
400	120	42	22	36
500	120	46	21	33

* 10°C^{-1} artış hızı

Öğütülerek uçucu bileşenleri uzaklaştırılmış karbon siyahı öncelikle farklı konsantrasyonlarda NaOH ile muamele edilerek ZnS ve silikatlar karbon siyahından ayrıştırılmış, daha sonra oda sıcaklığı ve 70°C 'de, çeşitli konsantrasyonlarda HCl ve H_2SO_4 kullanılarak diğer metalik bileşikler karbon siyahından uzaklaştırılmıştır. İşlemler sonunda karbon siyahı pH=7 olana kadar su ile yıkanmış, 120°C 'de 4 saat etüvde kurutulmuştur. Elde edilen karbon siyahı numuneleri desikatörde saklanarak analiz edilmiştir. Çizelge 2'de Karbon siyahı rafinasyonunda kullanılan asit, baz konsantrasyonları ve oranları verilmiştir.

2.3. Karbon siyahı kauçuk uygulamaları

Rafine edilmiş pirolitik karbon siyahı (r-CBp) ve pirolitik karbon siyahının (CBp) sitiren butadien kauçuğunda (SBR) dolgu maddesi olarak kullanılmış,

orijinal karbon siyahı (CB, N330) ile karşılaştırılmıştır. SBR ile yapılan deneylere ait karışım oranları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 2. Farklı lastik türlerinden elde edilen karbon siyahının oda sıcaklığında ve 70°C 'de rafinasyonunda kullanılan asit ve baz konsantrasyonları.

Çözelti	Çözelti: CBp Oranı	Sıcaklık, ($^{\circ}\text{C}$)	Süre, (dakika)
1 M H_2SO_4	3	Oda sıc 70	60
1 M H_2SO_4	3	Oda sıc 70	240
1 M HCl	3	Oda Sıc. 70	60
1 M HCl	3	Oda Sıc. 70	60
1 M HCl	3	Oda Sıc. 70	240
1 M NaOH	3	Oda Sıc. 70	60
1 M H_2SO_4	3	Oda Sıc. 70	60

Çizelge 3. SBR kauçuğunun orijinal, pirolitik ve rafine edilmiş pirolitik karbon siyahı ile yapılmış karışımın formülasyonları.

Materyal	Bileşim (PHR)	Bileşim (PHR)	Bileşim (PHR)
SBR	100	100	100
CB (N330)	50	0	0
CBp	0	50	0
r-CBp	0	0	50
Çinko oksit	5	5	5
Stearik asit	3	3	3
Kükürt	2.5	2.5	2.5
Yağ (naftanik)	6	6	6
Diğerleri	2	2	2

2.4. Karbon siyahı analizleri

Karbon siyahının fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için bir dizi analizler yapılmıştır. Analizlerde kül tayini (ASTM D 1506), DBP absorpsiyonu (ASTM D 2414 ve ASTM D 3493), İyot Sayısı (ASTM D 1510), ısıtma kaybı (ASTM D 1509) gibi karbon siyahının fizikokimyasal özelliklerini belirleyen önemli parametreler tayin edilmiştir.

2.4.1. Kül tayini

125°C 'de 1 saat kurutulan karbon siyahı, 16 saat 550°C 'de fırında bekletilir. Bakiye kül olarak tartılmaktadır.

Kuartz kroze 550°C'de 1 saat ısıtılarak, desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karbon siyahı 1 cm yüksekliği geçmeyecek şekilde saat camına konularak fırında 125°C'de 1 saat ısıtıldı ve oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutuldu. 2 g karbon siyahı desikatörde bekletilen krozeye +/-0.1 hassasiyetle tartılarak fırına konuldu. 550°C'de 1.5 saat bekletildi. Fırından alınan kroze desikatöre konularak oda sıcaklığına kadar soğutulup tartıldı. Tekrar desikatöre konularak yarım saat daha bekletilerek tekrar tartıldı. İki tartım ortalaması alındı.

$$A = \frac{D-B}{C-B} 100 \quad (1)$$

A=Kül (%)

B=Boş kroze ağırlığı (g)

C=Boş kroze + Numune ağırlığı (g)

D=Boş kroze + kül ağırlığı (g)

2.4.2. İyot sayısı tayini

Aşağıdaki çözeltiler hazırlanmıştır:

- 0.04728 N İyot çözeltisi: önce 0.1 M iyot çözeltisi hazırlandı. Bunun için 12.7 g iyot ve 25.1 g KI bir erlende bir miktar su ile çözünerek 1000 mL'ye tamamlandı. Daha sonra bu çözeltilen seyreltme yöntemi ile 0.02364 M=0.04728 N iyot çözeltisi hazırlandı.
- KI Çözeltisi: 10 g KI, su ile 90 mL su eklenerek balon jodede çözüldü. Kapaklı renkli şişede saklandı.
- 0.0394 N Potasyumiyodat çözeltisi: 45 g 200 mL su ile hazırlanmış KI çözeltisine, 1.4054 g, 125 C'de 1 saat kurutulmuş KIO₃ eklenerek, 1 L'lik balon jodede çözeltisi hazırlandı (0.00657 M=0.0394 N).
- 0.0394 N Potasyumdikromat çözeltisi: Kullanmadan önce 1 saat 125°C'de kurutulmuş desikatörde bekletildi. 0.9660 g K₂CrO₇ üzerine 500 mL su eklenerek çözeltisi hazırlandı. 1.932 g K₂CrO₇ 1 litre suda çözeltisi (0.006567 M=0.0394 N).
- 0.0394 N Sodyumtiyosülfat çözeltisi: 15.65 g Sodyumtiyosülfat (Na₂S₂O₃.5H₂O), 8 mL n-amil alkol 1.6 L suda kristaller kayboluncaya kadar 1-2

- saat karıştırılır. 1-2 gün sonra kullanmadan önce yarım saat daha karıştırılır. (0.0394 M=0.0394 N).
- %10 sülfürik asit çözeltisi: 90 mL su içerisine 7 mL konsantre sülfürik asit konularak hazırlandı.
- %1 nişasta Çözeltisi: 100 mL behere 1 g çözünür nişasta ve 0.002 g salisilik asit eklenerek pasta oluncaya kadar karıştırıldı. Pasta üzerine 100 mL su sıcak su ilave edilerek iyice karıştırılmaya devam edildi.

125°C'de 1 saat ısıtılarak kurutulmuş karbon siyahı desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sırayla 0.500 g, 0.250 g, 0.125 g ve 0.0625 g karbon siyahı numuneleri cam kapaklı numune şişelerine konuldu. Her bir şişeye 25 mL 0.04728 N iyot çözeltisi eklendi. Shakerde (sallayıcıda) 240 stroke.dakika⁻¹ hızla 1 dakika karıştırıldı. Şişe içindeki çözeltisi 3 dakika süre ile santrifüj edilir. Çözelti hızla dikkatli bir şekilde numune şişelerine boşaltıldı. Bu numunelerden manyetik karıştırıcı üzerindeki erlene 20 mL konuldu. Renk soluk sarı oluncaya kadar büretten 0.0394 N Sodyumtiyosülfat çözeltisi eklendi. 5 damla nişasta çözeltisi damlatıldı. Mavi renk kayboluncaya kadar tiyosülfat ilave edilmeye devam edildi.

Aynı deney karbon siyahı olmadan iyot çözeltisi ile tekrarlanarak kör deneme yapıldı. İyot sayısı hesaplanışı denklem (2)'de verilmiştir.

$$I = \frac{(B-S).V}{B.W} . N . 126.91 \quad (2)$$

- I = İyot adsorpsiyon sayısı (g iyot.kg karbon siyahı⁻¹)
B = Kör deneyde Sodyumtiyosülfat sarfiyatı (mL)
S = Numune deneyinde Sodyumtiyosülfat sarfiyatı (mL)
V = Kalibre edilmiş 25 mL iyot mezür hacmi (mL)
W = numune ağırlığı (g)
N = İyot çözeltisinin normalitesi (meg.mL⁻¹)

2.4.3. Isıtma kaybı tayini

125°C'de 30 dakika süreyle kurutulmuş desikatördeki karbon siyahından hassas tartım ile 2 g alınarak, fırında 1 saat 125°C'de bekletilir.

Desikatörde soğuyuncaya kadar bekletilir. Isıtma kaybı denklem (3) kullanılarak hesaplanır.

$$H = \frac{B-C}{B-A} 100 \quad (2)$$

H = Isıtma kaybı (%)

A = Kroze ağırlığı (g)

B = Numune ve krozenin ısıtmadan önceki ağırlığı (g)

C = Numune ve krozenin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

2.4.4. Yüzey alanı ve tanecik boyutu

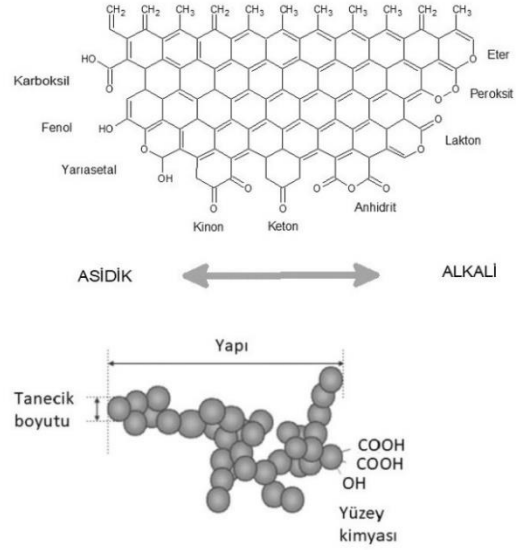
Karbon siyahı yüzey alanı Micromeritics TriStar II PLUS cihaz ile ölçülmüştür. Karbon siyahı tanecik boyutu ölçümü Sympatec Helos (H2590) ile yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Karbon siyahı başta kauçuk, plastik ve boya sektörü olmak üzere çok geniş bir uygulama alanı olan, asetilen gazı, doğal gaz veya yağların düşük oksijenli ortamda yakılması sonucu elde edilen karbonlar olup, yanma sıcaklığı, tanecik boyutu, yakılan maddenin cinsine göre çok farklı niteliklerde elde edilen, ticari değeri yüksek pigment ve dolgu maddesidir (DPT, 2001)

Şekil 2'de Karbon siyahının kimyasal yapısına baktığımızda kömüre çok benzemekle birlikte karboksil, fenol, eter, keton, peroksit gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerdiği görülmektedir (Int.Kyn. 2, Int.Kyn.3).

Piroliz işlemi sırasında, bu fonksiyonel gruplar lastikte mevcut metalik bileşenler ve lastiğin termal parçalanma ürünleri olan çeşitli radikallik gruplar ile reaksiyona girebilir, metalik kompleksler yapabilir, ayrıca hidrokarbonları ve metalik bileşikleri adsorbe edebilir. Bunun sonucu olarak lastiklerin pirolizinden elde edilen karbon siyahı miktarı, araç lastiklerinde kullanım oranının (%30) altında olması gerekirken (Evans, 2006), %30-40 arasında değişmektedir.



Şekil 2. Karbon siyahının kimyasal yapısı

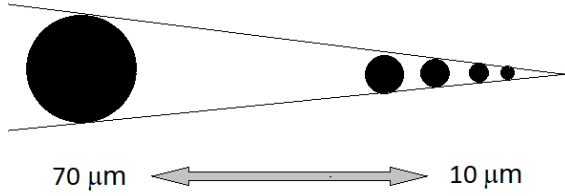
Karbon siyahının fizikokimyasal özelliklerinden tanecik boyutu, yapısı ve yüzey kimyası karbon siyahının kullanım alanını belirleyici en önemli kriterlerdir. Piroliz sonucu elde edilen karbon siyahları genel olarak pirolitik karbon siyahı (CBp) olarak, pirolitik karbon siyahı içerisinde kalan inorganik katkıları ve bileşenleri kül olarak adlandırılmaktadır. Pirolitik karbon siyahında kül oranı %10-20 arasında değişmektedir (Du et al. 2008). Bu oran piroliz işlem sıcaklığı, piroliz süresi ve kullanılan inorganik katalizör miktarları (zeolit vb.) ile de ilişkilidir (Hita et al. 2016.). Çizelge 4'te piroliz deneylerinden elde edilen karbon siyahlarının analiz sonucu verilmiştir.

Çizelge 4. Piroliz deneylerinden elde edilen karbon siyahı analiz sonuçları

Parametre	400 (°C)	500 (°C)
Karbon (%)	82.85	89
Isıtma Kaybı (%)	1.78	1.45
Kül (%)	15.70	14.58
Yüzey alanı, (m ² .g ⁻¹)	137	121
İyot Sayısı, (mg.g ⁻¹)	168	162
DPA (ml.100 g ⁻¹)	118	124
Tanecik boyutu, d50 (µm)	186	175
pH	7.6	7.4

Tanecik Boyutu ve Yapısı: Polimer endüstrisinde kullanılan karbon siyahı tanecik boyutu Şekil 3'te görüldüğü gibi genel olarak 14-90 µm arasında

değişmektedir (Int.Kyn. 4). Tanecik boyutu küçüldükçe boyama şiddeti artar, ancak polimer dispersiyonu güçleşir. Benzer şekilde yapısının büyümesi dispersiyonu kolaylaştırırken, boyama şiddetini azaltır.

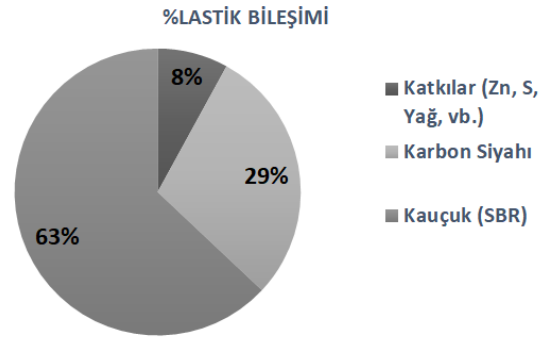


Şekil 3. Karbon siyahı tanecik boyutu

Pirolitik karbon siyahının tanecik boyutu, d₅₀ 200-250 µm civarındadır. Bunun sebebi piroliz sırasında karbon siyahı yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, adsorbe edilen metal oksitler ve karbon siyahı taneciklerinin aglomerasyonu sonucu yapısal olarak kümeleşmesidir. Bunun sonucu pirolitik karbon siyahının polimer içinde dispersiyonunun orijinal karbon siyahından daha iyi olması beklenir. Ancak, polimer mukavemetini azaltır. Tanecik boyutunun büyümesi boyama şiddetini azaltacaktır. Karbon siyahının polimerde pigment veya dolgu maddesi olarak kullanılırken beklenti iyi bir dispersiyon ve yüksek boyama şiddetidir. Mukavemet, aşınma direnci ve elastikiyet gibi özellikler karbon siyahının türüne bağlı olup, uygulama alanına göre belirlenmektedir.

Polimer endüstrisinde kullanılan karbon siyahlarının çeşitleri Çizelge 5'te verilmektedir (Rahaman et. Al. 2019). Çizelgeden görüldüğü gibi lastik yapısında mukavemet, elastikiyet, aşınma direncine bağlı olarak farklı karbon siyahları kullanılmaktadır (Nakao et al. 2002, Int.Kyn. 5, Int.Kyn. 6). Karbon siyahları ASTM standart sınıflandırma biçiminde N100-N900 arasında kodlandırılmıştır. Bu kodlamada N, normal karbonlaşma oranına sahip olduğunu, sonraki rakamlar tanecik boyutunu göstermektedir. Son rakamlar ne kadar düşük ise karbon siyahı o kadar güçlüdür. Rakamlar küçüldükçe boyama şiddeti artar, dispersiyon azalır. Otomobil, kamyon, otobüs, ağır vasıta, tarım makinası gibi farklı araçlarda kullanılan lastiklerin bileşenleri birbirinden farklıdır (Çizelge 6. ve Şekil 4).

Genel olarak lastiklerin sırt dişlerinde ve yanak kısmında N330, sırt kısmında N550 ve iç yüzeyinde N660 karbon siyahı kullanılır (Int.Kyn. 6). Lastik bileşiminde farklı karbon siyahlarının kullanılması, piroliz yöntemi ile geri kazanım sonucu elde edilen pirolitik karbon siyahının da aynı cins olmadığı, N330, N550, N660 veya bunlara yakın özelliklerdeki karbon siyahlarının karışımı şeklinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. Lastiğin bileşenleri

Genel olarak lastiklerin sırt dişlerinde ve yanak kısmında N330, sırt kısmında N550 ve iç yüzeyinde N660 karbon siyahı kullanılır (Int.Kyn. 6). Lastik bileşiminde farklı karbon siyahlarının kullanılması, piroliz yöntemi ile geri kazanım sonucu elde edilen pirolitik karbon siyahının da aynı cins olmadığı, N330, N550, N660 veya bunlara yakın özelliklerdeki karbon siyahlarının karışımı şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Farklı karbon siyahlarının karışımı ancak tanecik boyutu, yüzey alanı gibi karbon siyahının bazı önemli parametreleri bir takım fizikokimyasal yöntemlerle, standart karbon siyahına eşdeğer veya yakın özelliklerde karbon siyahı haline dönüştürülebilir.

Lastik bileşiminde farklı karbon siyahlarının kullanılması, piroliz yöntemi ile geri kazanım sonucu elde edilen pirolitik karbon siyahının da aynı cins olmadığı, N330, N550, N660 veya bunlara yakın özelliklerdeki karbon siyahlarının karışımı şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Farklı karbon siyahlarının karışımı ancak tanecik boyutu, yüzey alanı gibi karbon siyahının bazı önemli parametreleri bir takım fizikokimyasal yöntemlerle, standart karbon

siyahına eşdeğer veya yakın özelliklerde karbon siyahı haline dönüştürülebilir.

Tüm bu bilgiler ışığında hurda lastiklerin pirolizi sonucu elde edilen karbon siyahının tanecik boyutu, yapısı, yüzey kimyasının farklılıklar gösterebileceği bunun sebebinin de farklı firmaların lastik yapısında farklı karbon siyahlarını kullanması, piroliz sonucu

bu karbon siyahı türlerinin karışım halinde elde edilmesi, karbon siyahı içinde lastik imalatı sırasında farklı oranlarda eklenen dolgu malzemeleri (kil, silis vb.), kükürt bileşikleri, çinko oksit gibi piroliz olmayan maddeleri içermesidir.

Çizelge 5. Karbon siyahı türleri

Karbon Siyahı Tipi	Kısa ismi	ASTM kod	Ortalama Partikül boyutu (µm)	İyot adsorbsiyon sayısı (g.kg ⁻¹)	Kauçukta kullanımı
Superabrasion furnace black	SAF	N110	17	145	Yüksek takviye; aşınma direnci yüksektir.
Intermediate superabrasion furnace black	ISAF	N220	21	121	Yüksek takviye ve yırtılma mukavemeti, iyi işlenme. Aşınma direnci yüksektir.
High-abrasion furnace black	HAF	N330	31	82	Orta-yüksek takviye, düşük modül, esnek, lastik sırtında, karkas ve yanak bileşikleri, bisiklet lastikleri
Fast-extruding furnace black	FF	N550	53	43	Orta-yüksek takviye, yüksek modül ve sertlik, düşük kalıp
General purpose furnace black	GPF	N660	63	36	Şişirilir iç astarlarında, karkaslarda, Yanaklar. İyi esneklik ve yorulma direnci, düşük ısı birikimi; lastik gövdesi, iç astar ve yan duvarlar,
Semireinforcing furnace black	SRF	N762	110	27	Yüksek uzama ve esneklik, düşük sıkıştırma kümesi; mekanik ürünler,
Medium thermal black	MT	N990	320	9	Düşük takviye, sertlik ve gerilme mukavemet, yüksek uzama ve yükleme kapasitesi; tel izolasyon.

Çizelge 6. Çeşitli lastik türlerinin bileşimi

Bileşen	Ağır vasıta (%)	Radyal, ağır vasıta (%)	Binek (%)	Radyal, binek (%)	Tarım makinası (%)
Kauçuk	40-55	40-50	30-55	35-55	35-55
Karbon	15-30	15-30	20-35	20-30	20-35
Kükürt	0.5-1.5	0.5-1.5	0.5-1.5	0.5-3	0.5-1
Yağ vb.	2-10	1-5	7-20	3-12	8-24
Çinko oksit	1-2.5	0.5-2.6	1-1.5	1-4	1-2
Katkılar	2-13	3-10	2-8	1-7	1-15
Poliester, naylon	7-15	0-4	5-18	2-10	0-2
Çelik	3-10	15-40	2-10	5-16	0

Piroliz sıcaklığı ve ısıtma süresine bağlı olarak tam piroliz olamayan bileşenlerinde karbon siyahı bünyesinde kalması olduğu anlaşılmıştır. Pirolitik karbon siyahı ile ilgili bir standardizasyon çalışması henüz mevcut değildir. Ayrıca pirolitik karbon siyahının değişken fizikokimyasal parametreleri, ger kazanım yöntemi ile elde edilen karbon siyahının kauçuk ve plastik sektöründe kullanımını güçleştirmektedir. Örneğin polimerde dispersiyonu kolaylaştırırken, boyama şiddetinin düşeceği ve

polimeri zayıflatılacağı çok açıktır. Bu nedenle halen karbon siyahı tüketicileri orijinal, standartlara uygun karbon siyahını kullanmaya devam etmektedir. Bu çalışmada karbon siyahının rafinasyonu işlemi gerçekleştirilirken pirolitik karbon siyahının içeriğindeki kül ve uçucu maddelerin uzaklaştırılarak saflaştırılması, tanecik boyutunun standart karbon siyahlarına eşdeğer hale getirilerek boyama gücünün artırılması hedeflenmiştir. Rafinasyon ayrıca karbon siyahı yüzeyindeki oksijen içeren

fonksiyonel grupların da serbest kalmasını sağlayarak boyama gücünü artırmada önemli rol oynayacağı düşünülmüştür. Aşağıda pirolitik karbon siyahının sırasıyla rafinasyon kademeleri verilmiştir.

Öğütme: Pirolitik karbon siyahı tanecik boyutu, $d_{50}=2.175 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Bu değer polimer endüstrisinde kullanılan karbon siyahları tanecik boyutundan daha yüksektir. Karbon siyahının tanecik boyutunun yüksek olması polimer ile kolay etkileşime girmesini sağlarken polimerin mukavemetini azaltır. Boyama şiddetini düşürür. Bu nedenle pirolitik karbon siyahı $d_{50}=2.19 \mu\text{m}$ olacak şekilde öğütülmüştür.

Reaktivasyon (Isıtma): Pirolitik karbon siyahı içindeki uçucu bileşenler lastiğin ana bileşeni olan kauçuğun polimer katkı bileşenlerinden olan yağların termal parçalanma sırasında karbon siyahında adsorbe olmasından, karbon siyahının kimyasal yapısında yer alan oksijen yapıları ile etkileşimlerden kaynaklanabilir. Bunun nedeni piroliz işleminin tüm reaktör yüzeyinde eşit ısıtılmaması ve homojen olarak karıştırılmaması, her bir karbon siyahı taneciğinin eşdeğer şartlarda tam piroliz işlemine tabi tutulamamış olması olabilir. Uçucu bileşenlerden kaynaklanan organik maddeleri ve kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak için karbon

siyahı 600°C 'de 120 dak. ısıtılmıştır. Pirolitik karbon siyahının ısıtılması sonucu karbon siyahı yüzey kimyasını oluşturan fonksiyonel gruplara bağlanmış kükürt ve metalik bileşikler, organik bileşenler uzaklaştırılarak, fonksiyonel gruplarda oksijen oranı artırılmış, orijinal haline dönüştürülmüş olacaktır. Bunu iyot sayısı ve DBP adsorpsiyonu, tanecik boyutundaki düşen değerlerden de anlamak mümkündür. Rafine edilmemiş karbon siyahında iyot sayısı, DBP adsorpsiyon değeri ve yüzey alanı pirolitik karbon siyahından daha düşüktür.

Rafinasyon işlemi şematik olarak Şekil 5'de görüldüğü gibi tanecik boyutunu küçültme (öğütme), reaktivasyon (uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması), asit/baz reaksiyonları ile katı fazdaki metal oksitlerin sıvı faza geçirilmesi, nötralizasyon ve kurutma kademelerinden oluşmuştur. Rafinasyon işlemi sonucu elde edilen karbon siyahının fizikokimyasal özellikleri Çizelge 7'de verilmiştir. Çizelge 7'den görüldüğü gibi rafinasyon işlemi sonucu karbon siyahının tanecik boyutu ve yüzey alanı, kül miktarı belirgin bir şekilde değişmiştir. Standartlara daha yakın değerler içermektedir. Rafine edilmiş karbon siyahı polimer sektöründe kullanılabilir hale getirilmiştir.

Çizelge 7. Pirolitik karbon siyahının asit/baz etkileşimiyle değişen kül miktarları.

Kompozisyon (Çözelti:CBp, 3:1)	Süre (Dakika)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Nuune-1 Kül* (% ağırlıkça)	Giderilen Kül (% ağırlıkça)	Numune-2 Kül** (% ağırlıkça)	Giderilen Kül (% ağırlıkça)
1 M H_2SO_4	60	Oda sic.	8.40	42.39	9.20	41.40
		70	4.90	66.39	4.90	68.79
1 M H_2SO_4	240	Oda sic.	7.80	46.50	8.10	48.41
		70	3.90	73.25	4.60	70.70
1 M HCl	60	Oda sic.	8.10	44.44	8.80	43.95
		70	4.40	69.82	5.30	66.24
1 M HCl	60	Oda sic.	6.70	54.05	7.50	52.23
		70	3.60	75.31	4.20	73.25
1 M HCl	240	Oda sic.	2.80	80.80	3.20	79.62
		70	2.60	82.17	2.90	81.53
1 M H_2SO_4	60	Oda sic.	3.20	78.05	3.20	79.62
		70	2.90	80.11	3.00	80.89

*Numune-1: 500°C , başlangıç kül miktarı= %14.58.

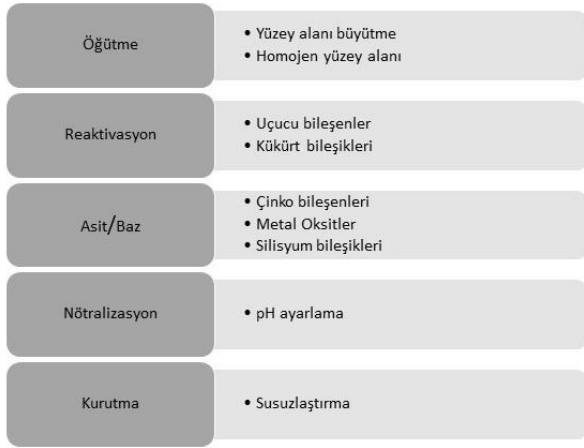
**Numune-2: 400°C başlangıç kül miktarı =%15,70.

Asit/Baz ile Muamele: Kükürt ve uçucu madde oranı düşürülen karbon siyahı içindeki çinko ve diğer metalik bileşikler asidik ortamda sulu faza geçmiştir.

Asit ile sulu faza geçmeyen diğer silikatlar ise bazik ortamda sulu fazda ayrıştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 7'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi kül miktarı 1 M HCl ve 1 M NaOH ile 70°C 'de 4 saat işlem

sonunda %82 oranında giderilmiştir. Rafinasyon maliyetlerini dikkate alındığında 1 M HCl, 70°C ve 4 saat işlem süresinde %80 kül oranının düşmesi de yeterlidir. Rafinasyon sonucunda kül oranlarının %2.60 ve %2.90 değerlerine düştüğü gözlenmiştir.

Diğer dikkat çekici bir parametre de piroliz sıcaklığının kül oranlarına etkisidir. Piroliz sıcaklığı arttıkça kül oranı da düşmektedir. 1 M HCl ile 70°C'de 4 saat karıştırma sonucunda külü giderilmiş karbon siyahı 120°C'de 4 saat kurutulduktan sonra kurutulduktan sonra elde edilen rafine edilmiş pirolitik karbon siyahının (r-CBp) analiz sonuçları Çizelge 8'de verilmiştir.



Şekil 5. Karbon siyahı rafinasyon kademeleri

Çizelge 8'den görüldüğü gibi rafinasyonu işlemi sonucu karbon siyahı fizikokimyasal özellikler bakımından N330 karbon siyahına yakın sonuçlar elde edilmiştir. Rafine edilen karbon siyahı SBR kauçuk üzerinde dolgu katkısı olarak denenmiştir. Rafine edilmemiş karbon siyahı ve rafine edilmiş karbon siyahının SBR kauçuğa ilavesinde fizikokimyasal özelliklerin çok belirgin bir şekilde değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 9).

Rafine edilmemiş karbon siyahı kullanıldığında kauçuğun uzama, kopma değerleri standartlardan çok uzak iken, rafine edilmiş karbon siyahı eklendiğinde SBR kauçuk standart değerlere yakın fizikokimyasal özellikler göstermektedir. Sertlik değerleri dikkate alındığında orijinal karbon siyahında 68 shore sertlik gözlenirken, rafine edilmiş karbon siyahında 60 shore sertlik görülmüştür. Oysa

pirolitik karbon siyahı ile elde edilen sertlik değeri 50 shore altındadır. Pirolitik karbon siyahındaki yüksek kül miktarı ve safsızlıkların sertlik, uzama, kopma, aşınma ve yoğunluk değerleri bakımından kauçuğun fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilediği bu verilerden açıkça görülmektedir. Pirolitik karbon siyahındaki külün yapısında yer alan başta çinko olmak üzere, silikatlar ve kükürt bileşenleri, kauçuk formülasyonlarında kullanılan bu tür katkıların oranlarını değiştirdiği için bu olumsuz sapmaların görülmesi beklenen bir durumdur. Ayrıca, pirolitik karbon siyahı içerisinde yer alan organik safsızlıklar kauçuğun pişmesi sırasında kauçuğun elastikiyet ve yoğunluk değerini değiştiren önemli bir parametredir. Lastiklerin termal parçalanması sırasında karbon siyahlarının yüksek sıcaklıkta adsorbe ettiği pirolitik gazların karbon siyahı üzerinde kondense olması sonucu, kauçuk imalatı sırasında kauçuk ve bileşenleri ile tekrar etkileşmesi kauçuk ürünlerin fizikokimyasal değerlerini oynatacaktır.

Çizelge 8. Rafine edilmiş pirolitik karbon siyahının fizikokimyasal özellikleri

Parametre	CB, N330	CBp	r-CBp
İyot adsorpsiyon sayısı (g.kg ⁻¹)	76	81.4	78
N ₂ yüzey alan (m ² .g ⁻¹)	74.9	126.9	96
DBP (mL.100 g ⁻¹)	100.4	110.3	102
pH	6.5	5.2	6.8
Kül (% ağırlıkça)	-	15.70	2.90

Çizelge 9. Rafine pirolitik karbon siyahı (r-CBp) ve pirolitik karbon siyahı ile elde edilmiş SBR kauçuğunun fizikokimyasal özellikleri

Parametre	CB (N330)	CBp	r-CBp
Sertlik, shore (A)	68	49	64
Yoğunluk (g.cm ³)	1.19	1.16	1.17
Aşınma (mm ³)	126	97,3	112
Kopma Mukavemeti (kg)	160	122	144
Uzama Yüzdesi (%)	96	84	92

Endüstriyel piroliz işlemlerinde lastiklerin farklı boyutta olması homojen olarak ısıtılması ve karıştırılmasını engellemektedir. Bu nedenle endüstriyel fırınlarda homojen sıcaklık kontrolü, tekrarlanabilir sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirmek mümkün görünmemektedir. Ayrıca farklı karbon siyahı türleri ve farklı karbon siyahı

miktarı içeren lastiklerin piroliz işlemine tabi tutulduğu dikkate alındığında, endüstriyel proseslerde aynı kompozisyona sahip standart pirolitik karbon siyahı elde etmek mümkün değildir. Bu nedenle her prostesten farklı kompozisyonlarda karbon siyahı elde edilecektir. Pirolitik karbon siyahı içerisindeki kül oranları daima değişik olacaktır. Benzer şekilde termal parçalanma sıcaklığına doğrudan bağlı olan hidrokarbon safsızlıkları da farklılıklar gösterecektir. Tüm bu sebeplerden dolayı pirolitik karbon siyahının kauçuk sektöründe doğrudan dolgu maddesi olarak kullanılması doğru değildir. Pirolitik karbon siyahının içerdiği kül oranı, organik safsızlıklara bakılmaksızın karma olarak rafinasyonu, karbon siyahı safsızlıklarından kaynaklanan sorunları minimize edecektir. Pirolitik karbon siyahının rafinasyonunda birinci kademe olarak etkileşim yüzey alanını büyütecek şekilde öğütme, yüksek sıcaklıkta ısıtarak organik safsızlıkların termal bozunması, içerdiği özellikle çinko oksit ve çinko sülfür bileşiklerinin kimyasal yöntemle uzaklaştırılması rafinasyon işlemlerinde en önemli faktörlerdir.

Bu çalışmayla rafine edilmiş karbon siyahının orijinal karbon siyahına alternatif olarak polimer endüstrisinde kullanılabilmesi anlaşılmıştır.

4. Sonuç

Hurda lastiklerin piroliz yöntemi ile geri kazanım tesislerinden elde edilen pirolitik karbon siyahının ticari değeri oldukça düşük olup, kullanım alanları sınırlıdır. Bu nedenle kurulan birçok piroliz tesisi, karbon siyahının ticari beklentileri karşılamamasından dolayı kısa sürede kapatılmaktadır. Bu çalışmada polimer sektöründe pigment ve dolgu maddesi olarak kullanılmak üzere pirolitik karbon siyahının rafinasyonu ve kauçuk sektöründe kullanılabilirliği belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlardan hurda lastiklerin piroliz tesislerinde pirolitik karbon siyahının rafinasyon ünitelerinin yer alması gerektiği anlaşılmıştır.

Teşekkür

Bu Ar-Ge inovasyon çalışmasını destekleyen Adana Kosgeb İl Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

DPT. 2001. Kauçuk Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2553 OIK: 569, Ankara, 1

Du, A, Wu, M., Su, C. and Chen, H. 2008). The characterization of pyrolytic carbon black prepared from used tires and its application in styrene-butadiene rubber (sbr), *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **47:2**, 268-275,

Evans, A. and Evans, R. 2006. The composition of a tyre: typical components. The Waste and Resources Action Programme. Project code: TYR0009-02. The Old Academy, Oxon. 2.

Hita, I, Arabiourrutia, M., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J. M. and Castaño, P., 2016. Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56**. 745-759.

Nakao, Y, Yamamoto, Y. 2002, Waste tire and collection system, *Nippon Steel Technical Report* No: **86.**, 21-24

Paniagua, G., Martinez, L., Sanchez, C. and Castro, P., 2012. Composición De Sales De Nitrato Para Su Uso Como Fluido De Almacenamiento Y Transferencia De Calor De Bajo Punto De Fusión Y Alta Temperatura De Descomposición, Oficina Espanola De Patents Y Marcas, Patente Number: 242823A2.

Pilusa, J. and Muzenda, E. 2016. Development in combustion technology Chapter 4: combustion characteristics of waste tyre pyrolysis fuel as industrial burner fuel. IntechOpen Limited, London, 1658-1472.

Rahaman, M., Khastgir, D., Aldalbahi, A. K. 2019. Carbon-containing polymer composites. Chapter 13. Springer Nature Singapore Pte. Ltd. Singapur, 470.

Sugözü, İ ve Mutlu, İ. 2009. Atık taşıt lastikleri ve değerlendirme yöntemleri, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi* **1(1)**, (35-46).

Williams, P.T., Bottrill, R.P. and Cunliffe, A.M. 1988. Combustion of tyre pyrolysis oil, *Process Safety and Environmental Protection*, **76(4)**, 291-301

Williams, P.T and Brindle, A. J. 2003. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, 143–164.

Yakaboğlu, O. 2010. Atık lastik yönetimi ve atık lastik pirolizi model tesisi için yapılabirlik çalışması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 103

İnternet kaynakları

1-

http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/At%C4%B1k%20Lastikler.pdf, (10.04.2019)

2-

<https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf>, (25.07.2019).

3-<http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html>, (25.07.2019).

4-<https://www.ampacet.com/faqs/tutorials/carbon-black-black-masterbatch/>,(20.06.2019)

5-<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono93.pdf>, (15.04.2019)

6- <https://pentacarbon.de/en/wiki/>,(11.04.2019).

7-

<https://pdfs.semanticscholar.org/970d/51356ae04f9abf9e2c8640b5c630eab10130.pdf>, (25.10.2017)