

Atık Taşıtların Lastiklerinin Parçalanması ve Lastik Tozunun Karakterizasyonu

Fazliye Karabörk¹, Ahmet Akdemir²

¹Aksaray Üniversitesi Rektörlüğü Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığı, 68100, Aksaray,

²Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, 42075, Konya,

ÖZET

Vulkanize kauçuk ürünlerin özellikle de atık taşıtların lastiklerinin geri dönüşümü, günümüzde önemli bir çevresel problemdir. Bu problemin çözümü için çeşitli geri dönüşüm yöntemleri geliştirilmiştir. Atık lastiklerin geri dönüşümü genellikle lastiğin parçalanması, çelik tel ve diğer atıkların ayrıştırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kauçuk tozuna uygulanan yüzey işlemleriyle başlayan çok adımlı bir süreçtir. Lastiğin parçalanma prosesinin seçimi, tane boyutu ve tane boyut dağılımı, tanenin morfolojisi ve kauçuk tozunun saflığı gibi nihai ürünün gerekliliklerine göre belirlenir. Bu çalışmada, kauçuğun parçalanması ve kauçuk tozunun yüzey işlemleri için uygulanan proseslerle yüzeyi işlem görmüş ve görmemiş kauçuk tozunun kauçuk ürünlere katılması uygulamaları ele alınmıştır. Ayrıca, atık lastik tozunun tane boyutu ve malzeme özellikleri açısından nasıl karakterize edilmesi gerektiği yapılan bir deneysel çalışmayla araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler:

Atık taşıtların lastiği, geri kazanım, mekanik parçalanma, karakterizasyon

Grinding of Waste Tires and Characterization of Tire Powder

ABSTRACT

Recycling of vulcanized rubber goods, especially waste tires, is, nowadays, a major environmental problem. Many recycling methods are developed to solve this problem. Waste tires recycling, in general, is a multistep process that begins with grinding tire, separating contaminants and steel wire material, and upgrading the rubber powder by surface treatment. The choice of grinding process is based on the requirements for the final product, such as particle size and particle size distribution, morphology of the particles, and purity of the rubber powder. In this study, an overview of processes for rubber grinding and surface treatment of rubber powder and applications of untreated and surface treated rubber powder in rubber products are provided. It is also investigated by an experimental study on how to characterize the waste rubber powder particle size and material properties.

Key Words:

Waste tire, recycling, mechanical grinding, characterization

1. Giriş

Atık taşıt lastikleri, diğer bir ifadeyle ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL), mutlaka değerlendirilmesi gereken önemli bir kauçuk malzeme kaynağıdır. ÖTL, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın yayınladığı ve 2007 yılında yürürlüğe giren Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği'ne göre "faydalı ömrünü tamamladığı belirlenerek araçtan sökülen orijinal veya kaplanmış, bir daha araç üzerinde lastik olarak kullanılmayacak durumda olan ve üretim esnasında ortaya çıkan iskarta lastikler" şeklinde tanımlanmaktadır [1]. Türkiye'de her yıl yaklaşık 180,000-200,000 ton civarında ÖTL oluşmaktadır. Bu sayı Avrupa Birliği Ülkeleri'nde 2008 yılı verilerine göre 3.2 milyon tona ulaşmaktadır [2]. Atık lastiklerin parçalanmadan veya çeşitli boyutlarda parçalanarak değerlendirildiği pek çok uygulama mevcuttur. Atık lastikler bütün halde, gemilerin yanaşması için iskelelerde takoz olarak, çocuk parklarında oyun ekipmanı olarak kullanılmakta, yüksek ısı değerinden dolayı enerji santrallerinde ve çimento fabrikalarında yakıt olarak değerlendirilmekte, deniz veya toprak dolgusu amacıyla kullanılmaktadır. Lastiklerin parçalanıp granül haline getirilerek spor pistlerinde ve oyun alanlarında zemin kaplaması olarak kullanımı oldukça yaygın bir uygulamadır. Toz haline getirilen lastiğin, asfalta, betona katılarak veya kauçuk ya da diğer polimerlere ilave edilerek kullanıldığı da görülmektedir. Bu uygulamalarda atık lastik tozları doğrudan kullanılabilirliği gibi içine katıldığı malzeme (matris) ile uyumunu arttırmak amacıyla yüzeyine çeşitli işlemler uygulanarak da kullanılmaktadır.

Tüm bu kullanım alanlarının yanında, atık miktarının büyüklüğü ve sürekliliği göz önüne alındığında, atık lastiklerin değerlendirilmesinde öncelikli amaç malzeme olarak bir geri dönüşümün sağlanmasıdır. Yani kauçuğu tekrar kalıplanabilir hale getirmektir. Bu da son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan ve farklı yöntemler geliştirilen devulkanizasyon prosesiyle sağlanabilmektedir [3,4,5,6]. Kauçuk ürünler faydalı ömrünü tamamladıktan sonra, vulkanize edilmiş olmaları nedeniyle tekrar işlenememekte ve atık haline gelmektedirler. Tekrar işlenebilmeleri için, vulkanizasyonla oluşturulan çapraz bağların kırılması gerekir [7,8]. Böylece malzeme yeniden vulkanize edilebilir veya kullanışlı ürünlere dönüştürülebilir, yani işleme kolaylığı kazanır. Devulkanizasyon, ana zincir yapısındaki C-C bağlarından daha zayıf olan ve zincir yapılarının arasında yer alan S-S ve S-C çapraz bağlarını kırma işlemidir [3,8]. Geliştirilen devulkanizasyon yöntemleri arasında; kimyasal, ultrasonik, mikrodalga, biyolojik, mekanik ve makinekimyasal devulkanizasyon sayılabilir [3,8]. Bu çalışmada, devulkanizasyon yöntemlerinin hepsinin ilk adımı olan [7] atık lastiğin toz haline getirilmesi toza uygulan işlemler ve tozun orijinal kauçuk bileşimine katılması durumunda malzeme özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ayrıca yapılan bir deneysel çalışmayla, atık taşıt lastiği tozunun tane boyutu ve malzeme özellikleri açısından nasıl karakterize edilmesi gerektiği incelenmiştir.

2. Atık Lastiklerin Parçalanması

Atık lastiklerin parçalanması, kullanılan ekipmanlara (bıçaklı parçalayıcı, öğütücü, ekstrüder) ve parçalama koşullarına (oda sıcaklığında veya kriyojenik parçalama) bağlı olarak değişiklikler gösterir. Parçalama yönteminin seçimi, atık

kauçuğun kullanılacağı yerin özelliklerine uygun olarak, istenilen tane boyutu, tane boyut dağılımı, tanelerin yüzey morfolojisi ve kauçuk tozunun saflığına göre belirlenir. Kullanılan tüm ekipmanlarda temel prensip atık lastiklerin mekanik olarak parçalanmasıdır. Parçalama koşullarının, elde edilen kauçuk tozunun yapı ve özelliklerine etkileri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

2.1 Oda sıcaklığında parçalama

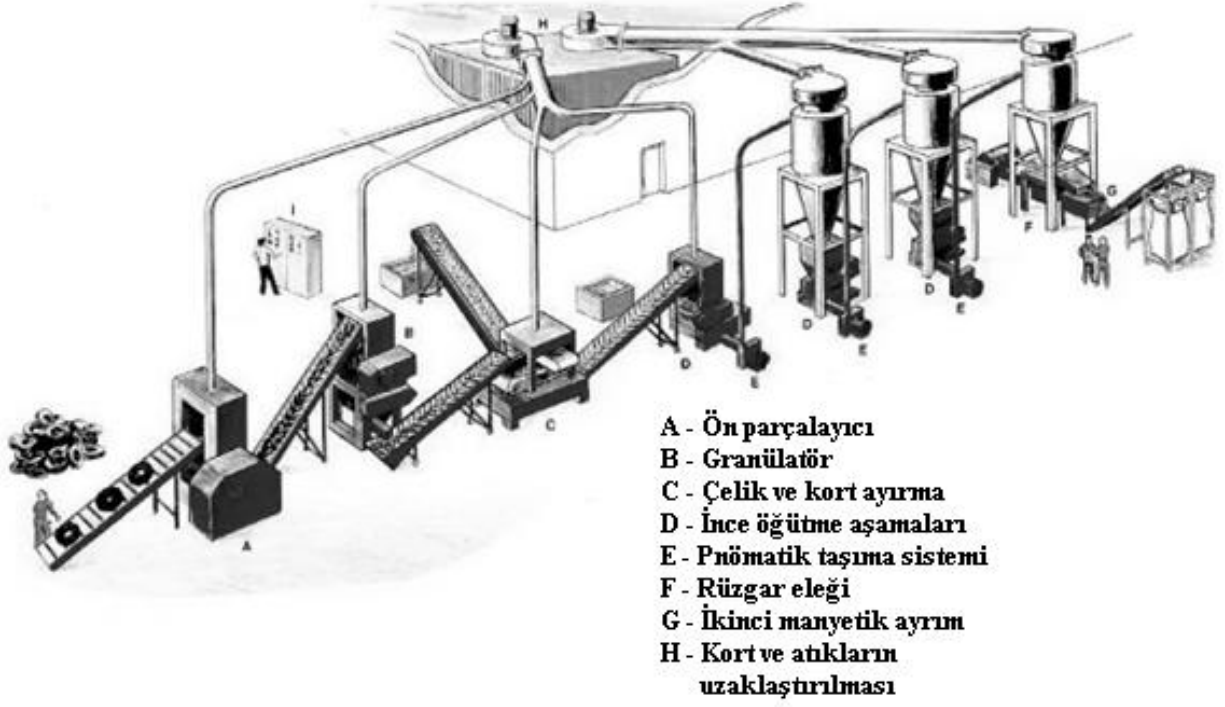
Atık lastiklerin oda sıcaklığında parçalanarak boyutlarının küçültülmesi işlemi mekanik prensiplere göre yapılmaktadır. Atık lastikler, ilk aşamada ön parçalamaya tabi tutulur ve genellikle 5 cm boyutunda parçalanır. Bu işlemle, atık lastiğin hacmi azaltılır ve böylece depolama hacmi ve taşıma maliyetleri de düşürülmüş olur. Ön parçalama işleminde kullanılan makinelerin büyük çoğunluğu karşılıklı olarak dönen iki milden oluşmaktadır. Bu tip sistemlerde, millerde oluşan yüksek tork yardımıyla her türlü atık lastik kolaylıkla parçalanabilmektedir. Atık lastik içerisindeki çelik teller, parçalayıcı ve öğütücü makinelerdeki yırtılma ve aşınmanın %70'ini oluşturduğu için, atık lastikleri parçalama işlemi başlamadan önce, çelik tel kısımlarının ayrıştırılması gereklidir. Atık lastiklerin boyutları ön parçalayıcıda küçültüldükten sonra, çapı 10 mm'den daha küçük olan granül haline getirilmektedir, ardından manyetik bir sistem kullanılarak atık lastiğin içerisindeki kalan çelik teller ve rüzgar elekleri yardımıyla da elyaflar ayıklanmaktadır. Bazı uygulamalarda kullanılmak üzere, tane çapı daha küçük olan lastikler elde etmek için, ardışık öğütme işlemi de uygulanabilmektedir [9]. Oda sıcaklığında parçalama proselinin şematik resmi Şekil 1.'de verilmiştir. Oda sıcaklığında parçalamanın modifiye edilerek uygulandığı bir yöntem de ıslak parçalama yöntemidir. Parçalama oda sıcaklığında, ancak sıvı bir ortamda yapılır. Bu yöntemde kauçuk öğütücü iki tekerlek arasında parçalanır. Bu yöntemle 20-30 µm boyutunda kauçuk tozlarının üretildiği bildirilmiştir [8]. Bu ince tozların avantajı, ekstrüzyondan ve kalenderden çıkan kauçuk levhalarının daha düzgün yüzeyli olmasıdır.

2.1. Kriyojenik parçalama

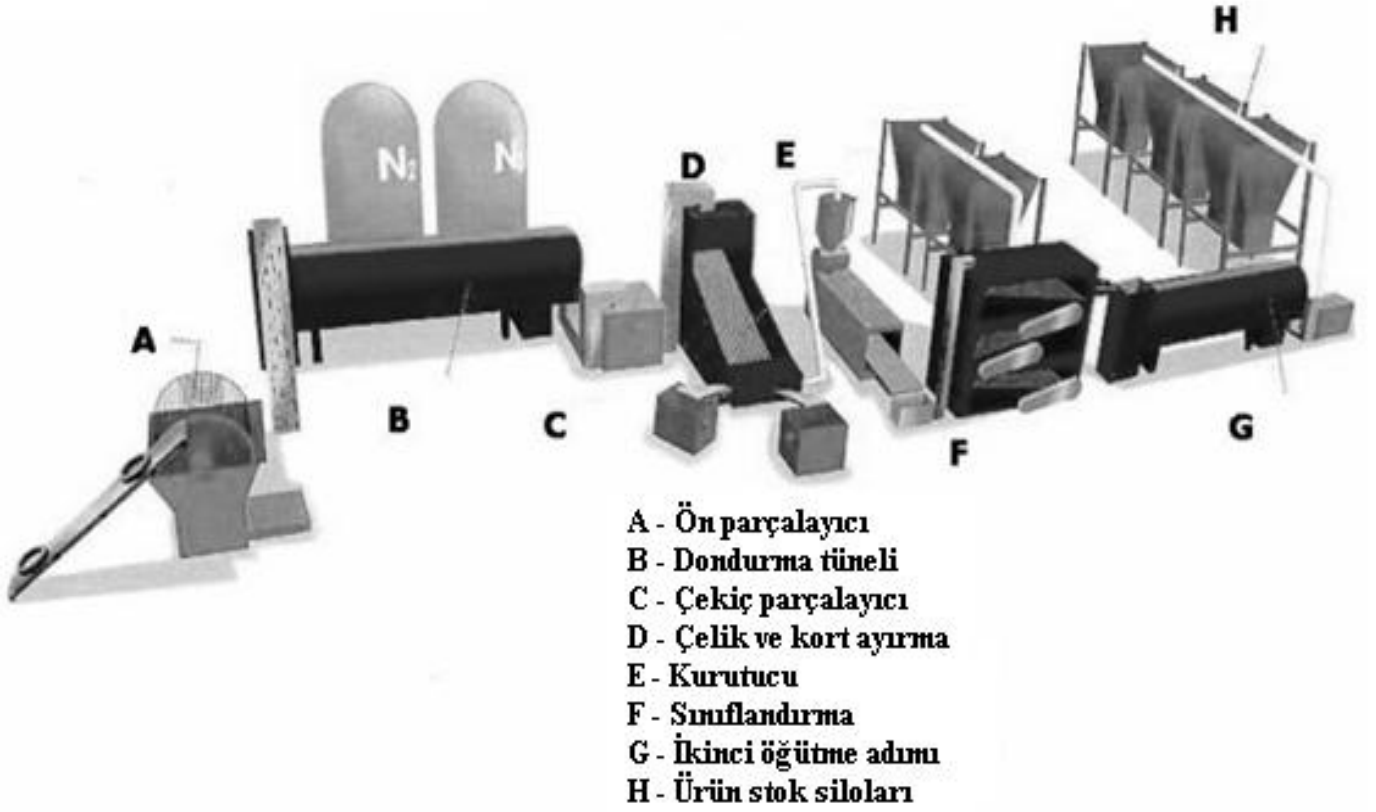
Kriyojenik parçalama yöntemiyle atık lastiklerin parçalanması işleminde, lastik veya lastik parçaları -80 °C'nin altında soğutulmakta ve lastiğe cam gibi kırılabilirlik özelliği verilmektedir. Soğutma işlemi uygulandıktan sonra, lastik mekanik olarak parçalanmaktadır. Yöntemin şematik resmi Şekil 2.'de verilmiştir. Atık lastiklerin çok ince ve temiz olmasının istendiği durumlarda kriyojenik parçalama yöntemi daha ekonomik olmaktadır [6,9].

2.2 Oda Sıcaklığında Parçalama ve Kriyojenik Parçalama Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Kriyojenik parçalama ile elde edilen kauçuk tozlarının yüzeyleri daha düzdür ve daha küçük yüzey alanına sahiptir (Şekil 3.a), bu durum oda sıcaklığında parçalama ile elde edilen toza göre devulkanizasyonda bu tozu daha az aktif yapar. Kriyojenik parçalama ile elde edilen toz kauçuk bileşimine katıldığı zaman, polimere zayıf bir fiziksel bağ ile bağlanır. Oda sıcaklığında parçalama ile elde edilen toz, yüzeyi daha pürüzlü olduğu için (Şekil 3.b) yüzeyindeki boşluklar sayesinde polimer zincirleriyle daha kuvvetli bir fiziksel bağlanma sağlanır [6,9]. Oda sıcaklığında elde edilen kauçuk tozlarının elastikiyeti daha yüksektir.



Şekil 1. Oda sıcaklığında parçalama prosesinin şematik resmi [10]



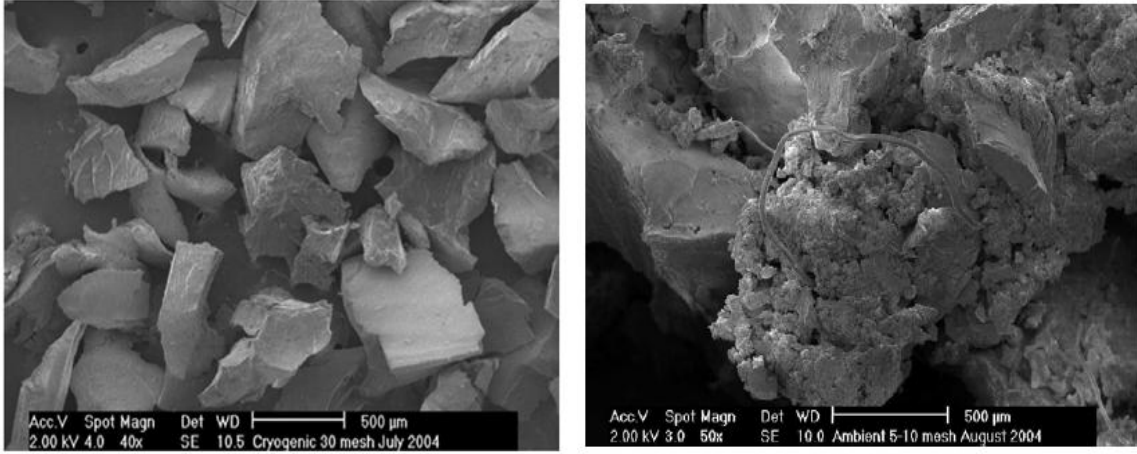
Şekil 2. Kriyojenik parçalama prosesinin şematik resmi [10]

Toza katılacak kimyasallar tozun her yerine etkin bir şekilde yayılırlar [11]. Oda sıcaklığında parçalanmış kauçuk tozları, kauçuk bileşiminde yeniden kullanım ve devulkanizasyon için daha iyi fiziksel özelliklere sahiptir.

Kriyojenik parçalama işleminde ortam sıcaklığında yapılan parçalama işlemine oranla, daha az enerji ve daha az makineye gerek duyulmaktadır. Kriyojenik parçalama işleminin bir diğer avantajı da, atık lastik içerisindeki çelik ve elyaf kısmının ayrılmasının kolaylığı ve bunun sonucunda da daha temiz bir ürünün elde edilebilmesidir. Ancak sıvı azot fiyatının yüksek olması ve soğutma maliyeti bu sistemin zayıf yanları olarak ortaya çıkmaktadır [12]. Bu nedenle araba lastiği gibi pahalı olmayan kauçuklar için ekonomik bir proses olmadığı, florokarbon kauçuklar gibi pahalı kauçuklar için daha ekonomik olduğu söylenebilir [3,5].

Azot inert bir atmosfer oluşturduğu için, kriyojenik parçalama ile elde edilen kauçuk tozunun yüzeyindeki oksidasyon, oda sıcaklığında parçalama ile elde edilen toza göre daha düşüktür. Parçalayıcı ekipmanlardaki aşınma oda sıcaklığında parçalama yönteminde daha fazladır.

Atık lastik geri kazanım işlemlerindeki temel parametrelerin, kriyojenik parçalama ve oda sıcaklığında uygulanan mekanik yöntemler açısından karşılaştırılması Tablo 1.'de verilmektedir. Oda sıcaklığında ve kriyojenik parçalama ile elde edilen kauçuk tozunun tane boyut dağılımının karşılaştırılması Tablo 2.'de verilmiştir. Kriyojenik parçalama ile elde edilen tozların tane boyut dağılımının oda sıcaklığında parçalama ile elde edilen tozlara göre daha dengeli olduğu görülmektedir. Lastiğin parçalanmasıyla elde edilen ürünler için kullanılan terminoloji Tablo 3.'te verilmiştir.



a)

b)

Şekil 3. a) Kriyojenik olarak parçalanmış b) Oda sıcaklığında parçalanmış kauçuğun SEM görüntüsü [13]

Tablo 1. Oda sıcaklığında uygulanan mekanik yöntemler ve kriyojenik olarak atık lastik parçalama yöntemlerinin karşılaştırılması [4]

Parametre	Mekanik Parçalama Yöntemi	Kriyojenik Parçalama Yöntemi
Çalışma sıcaklığı	Çevre Sıcaklığı veya daha yüksek (max. sıcaklık 120 °C)	-80 °C veya daha düşük (-100 °C)
Boyut küçültme prensibi	Kesme, yırtılma, makaslama	Gevrek lastik parçalarını kırma
Tane yüzeyi	Süngersi ve kaba	Düz ve pürüzsüz
Tane boyut dağılımı	Parçacık boyutunda dar bir dağılım, öğütme aşamasına göre sınırlı boyut küçültme	Sadece tek bir işlemle, tane boyutunda geniş bir dağılım eldesi (0.2 mm ile 10 mm arasında)
Bakım maliyeti	Yüksek	Düşük
Elektrik tüketimi	Yüksek	Düşük
Sıvı azot tüketimi	Yok	1 kg lastik için 0.5-1 kg sıvı azot

Tablo 2. Oda sıcaklığında ve kriyojenik parçalamayla elde edilen kauçuk tozunun tane boyut dağılımının karşılaştırması [10].

Tane Boyutu mesh(mm)	Oda Sıcaklığında Parçalama (%)	Kriyojenik Parçalama (%)
30(0.60)	2	2
40(0.425)	15	10-12
60(0.250)	60-75	25-40
80(0.180)	15	35-40
100	5	20
kalan	5-10	2-10

Tablo 3. Lastiğin parçalanmasıyla elde edilen ürünler için kullanılan terminoloji [4]

Malzeme	Min.(mm)	Maks.(mm)
Toz (Powder)	0	1
Granül (Granulate)	1	10
Talaş (Buffings)	0	40
Yonga (Chips)	10	50
Dilim (Shreds (small))	40	75
Dilim (Shreds (large))	75	300
Parça (Cut)	300	½ lastik

3. Kauçuk Tozlarına Uygulanan Yüze İşlemleri

Atık taşı lastikleri toz haline getirildikten sonra çeşitli ön işlemlere maruz bırakılırlar. Kauçuk tozlarının yüze aktivasyonunu sağlamak için uygulanan bu işlemlerle, kauçuk tozunun orjinal kauçuk veya diğer polimerlere katılması durumunda iyi bir ara yüze bağı sağlamak için tozun yüze enerjisini düşürmek ve ıslanabilirliğini arttırmak amaçlanmaktadır. Aynı zamanda bu işlemlerle kısmen bir yüze devulkanizasyonu sağlandığı için yeniden kalıplanabilirliği de iyileştirmektedir. Kauçuk tozlarının yüze aktivasyonu, çeşitli kimyasallar katılarak veya mekanik ve fiziksel aktivasyonla sağlanabilir.

3.1. Kimyasallar katılarak toz yüzeyinin aktivasyonu

Kimyasal aktivasyon, tozun yüze polaritesini arttırmak için kauçuk tozunun halojenlenmesiyle sağlanabilir. Bu işlem özellikle poliüretan gibi polar polimerlerle uyumu artırır. Bir diğer etkisi, tozun yüzeyindeki çift bağ konsantrasyonunun ve pişme yeteneğinin artmasıdır. Colom ve ark. [14] atık lastik tozlarını, sülfirik asitle (H_2SO_4), silan bağlama ajanlarıyla ve trikloroizosiyanürik asitle (TCI) işleme tabi tutmuşlardır. Bu kimyasalların içinde mekanik adezyonun geliştirilmesinde en iyi sonucu, kauçuk yüzeyini pürüzlendirerek arayüze adezyonunun artmasını sağlayan H_2SO_4 'ün verdiğini tespit etmişlerdir. Kauçuk tozlarının yüze polaritesi, oksijen, hidrojen veya amonyak atmosferinde plazma uygulamasıyla da değiştirilebilir. Böylece, yüze polaritesinin artması, kauçuk parçalarının termoplastikler veya diğer polimer malzemelerle uyumunu daha da artırır. Bunların dışında kauçuk tozlarının aktivasyonu, 80 °C parafinik yağda çözündürülmüş

polioktenamer veya metakrilik asit uygulamasıyla da yapılabilir [6]. Alkol ve ketonların da yüze işlemlerinde kullanıldığı Isayev [5] tarafından ifade edilmiştir. Bunlar arasında kauçuk tozunun yüze devulkanizasyonunda en iyi sonucu 2-butanolün verdiği ortaya konulmuştur.

3.2. Toz yüzeyinin mekanik veya fiziksel aktivasyonu

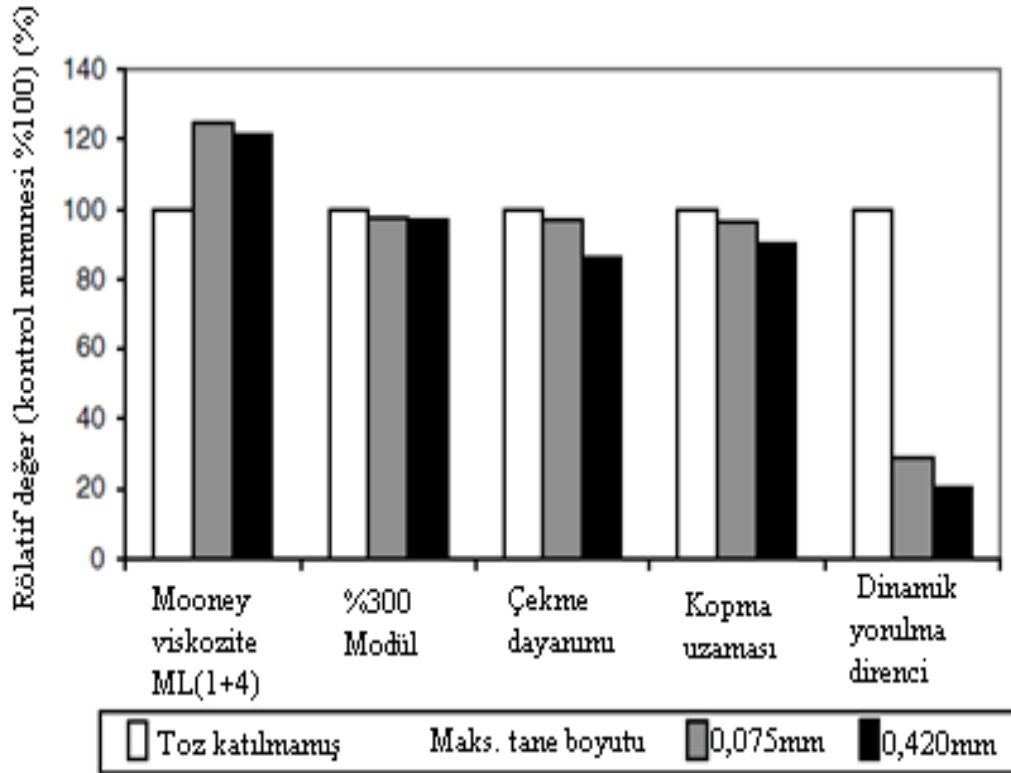
Kauçuk tozlarının mekanik yüze aktivasyonu, boşluğu çok küçük olan (0.1 mm'nin altında) iki silindri öğütücüde yüksek kesme kuvvetleri etkisinde öğütülmesiyle sağlanır. Bu mekanik işlem iç karıştırıcı veya ekstrüzyonda da yapılabilir. Reaktif bileşenlerin eklenmesi mekanik yüze aktivasyonunun etkinliğini artırır. Aktivasyon prosesi sırasında, reaktivitesi yüksek kükürt gruplarının oluşturulması için hızlandırıcılar eklenebilir ve kauçuk parçaların yüzeyinde çapraz bağların aktive olması için peroksitler ilave edilebilir.

4. Kauçuk tozunun dolgu olarak kauçuk bileşimine katılması

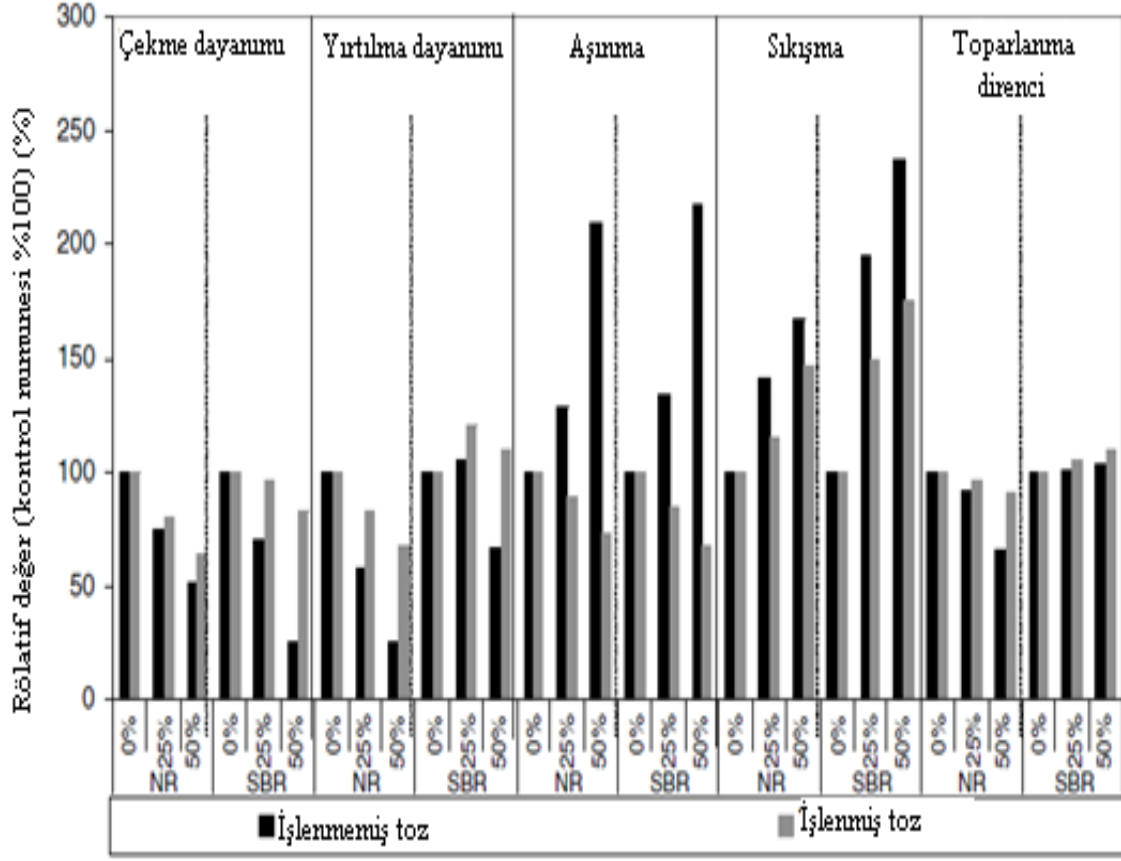
Atık lastiklerden elde edilen kauçuk tozunun gerek lastik bileşimine gerekse diğer kauçuk ürünlerin bileşimine yüze aktivasyonu yapılarak veya yapılmadan katılması bilinen bir uygulamadır. Burada önemli olan ürün özelliklerinin bu durumdan nasıl etkileneceğinin bilinebilmesidir. Orjinal kauçuk bileşimine kauçuk tozu katılmasının bileşimin mekanik özelliklerine etkisi; kauçuk atığın yaşı, kauçuk tozunun bileşimi, parçalama prosesi, tozun saflığı, tane boyutu ve tane boyut dağılımı, kauçuk tozunun konsantrasyonu ve tozun katılacağı bileşimin türü tarafından belirlenir. Tüm bu faktörler; ürünün yaşlanma direncini, dolgu matris ara yüze bağını ve sonuçta da ürünün nihai özelliklerini etkiler.

Tüm bu faktörler; ürünün yaşlanma direncini, dolgu matris ara yüzey bağı ve sonuçta da ürünün nihai özelliklerini etkiler. Kauçuk tozunun kompozit malzeme üretiminde kullanılması durumunda, şekli bozuk ve pürüzlü yüzeyler (oda sıcaklığında parçalama) küresel şekilli ve düzgün yüzeyli (kriyojenik parçalama) partiküllerle karşılaştırıldığında partikül - matris adezyonunu artırır. Yapılan çalışmalarda, herhangi bir işlem görmemiş kauçuk tozunun kauçuğa dolgu olarak katılması durumunda, mekanik özelliklerdeki ortalama kayıp ağırlıkça her yüzde birlik ilavede %1 olduğu ifade edilmiştir [9,15]. Bu nedenle bileşime katılacak kauçuk tozu oranı taşıt lastiği üretiminde %5 [9], diğer kauçuk ürünlerde %10 [15] ile sınırlandırılmıştır. Özelliklerdeki bu azalmaya rağmen bileşime kauçuk tozu katılması bazı avantajlar da sağlamaktadır. Karıştırma süresinin kısılması, yaş mukavemette iyileşme, pişirilmemiş ürünlerde şekil stabilitesi, pişme süresinin azalması ve kalıplamanın kolaylaşması bunlar arasında sayılabilir. Kauçuk tozu katılan bileşim lastiğin çeşitli kısımlarında, örneğin iç kaplamasında veya radyal gövde katında kullanılabilir. Diğer uygulamalar arasında; hortumlar, bantlar, sürtünen malzemeler, çamurluklar, kapı çarpma tamponları, hava deflektörleri sayılabilir. Kauçuk tozunun tane boyutunun özelliklere etkisi Şekil 4.'de gösterilmiştir. Tane boyutu azaldıkça, bileşimin dinamik ve mekanik özelliklerinin daha az etkilendiği görülmektedir [9].

Li ve ark. [16] yaptıkları çalışmada üç farklı bileşim hazırlamışlar (hepsinde ilaveler 10, 30, 50 phr oranındadır): I. bileşimde, atık lastik tozunu herhangi bir işlem yapmadan dolgu olarak doğal kauçuk (NR) içine katmışlar, II. bileşimde atık lastik tozunu devulkanize ederek NR içine dolgu olarak katmışlar, III. bileşimde ise atık lastik tozunu devulkanize ederek orijinal kauçuk yerine NR içine katmışlar. Sonuçta mekanik özelliklerin III. > II. > I. bileşim şeklinde değiştiğini göstermişlerdir. Ayrıca içyapı incelemesinde (SEM analizi) matrisle en iyi uyumun III. bileşimde sağlandığını görmüşlerdir. Yapılan bir çalışmada [9] maksimum tane boyutu 0,42 mm olan kamyon sırt lastiğinden elde edilen kauçuk tozunun, yüzeyi sıvı polimer katılarak aktive edilmiş ve edilmemiş durumda değişik oranlarda NR ve SBR'ye katılmasıyla özelliklerin nasıl değiştiği araştırılmış ve sonuçlar Şekil 5.'te gösterilmiştir. Çekme dayanımı her iki kauçukta da düşmüştür ancak yüzeyi aktive edilen kauçukta bu düşüş daha az olmuştur. Burada, yüzeyi işlem görmüş kauçuk tanesinin, vulkanizasyon reaksiyonuyla matrise bağlanmasında, tane ve matris arasındaki ara yüzeyde daha yüksek bir stabilite sağlanmıştır. İşlem görmemiş kauçuk tozunun etkisi ise inert bir dolgunun etkisiyle mukayese edilebilir. Diğer özelliklerin de benzer şekilde etkilendiği Şekil 5.'te görülmektedir.



Şekil 4. NR'ye %20 oranında kamyon sırt lastiği tozu katılması durumunda tane boyutunun özelliklere etkisi [9]



Şekil 5. Yüzeysel işlem görmüş (çapraz bağlanabilen sıvı polimer katılarak) ve görmemiş, maksimum 0.42 mm tane boyutlu, kauçuk tozunun (oda sıcaklığında parçalanmış kamyon lastiği) NR ve SBR'ye değişik oranlarda katılması durumunda özelliklere etkisi [9]

5. Deneysel Çalışma

Atık lastik tozunun karakterize edilebilmesi amacıyla, boyut analizi, malzeme analizi ve morfolojik incelemeler yapılabilir. Bu çalışmada tozun karakterizasyonu yapılan bir deneysel çalışmayla açıklanmıştır.

5.1. Malzeme

Deneylerde kullanılacak olan atık lastik tozu, bir kauçuk firmasından temin edilmiştir. Firmada ömrünü tamamlamış otomobil, kamyon, otobüs ve tır lastikleri oda sıcaklığında mekanik olarak parçalanarak kort ve çelik telden arındırılmış, 0.01 mm'den 4 mm'ye kadar kauçuk toz ve granül imalatı yapılmaktadır.

5.2. Tane Boyut Analizi

Lastik tozunun tane boyutunun ve boyut dağılımının belirlenmesi, kullanım alanlarına uygun ürünün seçilebilmesi için oldukça önemlidir. Örneğin, yapılan çalışmalar ortaya koymuştur ki devulkanizasyon için en uygun tane boyutu 0,6 mm'nin altındaki toz kauçuktur [17, 18, 19, 20].

Elek analizi için Aksaray Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan titreşimli elek cihazı kullanılmıştır. Elek analizi, ASTM D 5644'e uygun olarak, 100 gr numunenin 10 dk süreyle, mekanik elekten geçirilmesiyle yapılmıştır.

5.3. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA/DTG), polimerlerin ve çeşitli organik/inorganik esaslı maddelerin nem, uçucu madde, kül analizinde ve maddenin erime, termal dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü termal davranışı incelenerek malzeme cinsi tayininde kullanılmaktadır.

Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütledeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numuneler özelliklerine uygun bir sıcaklık programında ısıtılır. Numune kütledeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Çizilen termogramlarda istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % olarak hesaplanır. Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlede ya da % kütlede zamana veya sıcaklığa karşı değişim grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Bu çalışmada, atık lastik tozunun termogravimetrik analizi, ASTM E 1131 standardına uygun olarak, Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TUAM) Perkin Elmer marka analiz cihazında, 800 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

5.4. Malzeme

Deneylerde kullanılacak olan atık lastik tozu, bir kauçuk firmasından temin edilmiştir. Firmada ömrünü tamamlamış otomobil, kamyon, otobüs ve tır lastikleri oda sıcaklığında mekanik olarak parçalanarak kort ve çelik telden arındırılmış, 0.01 mm'den 4 mm'ye kadar kauçuk toz ve granül imalatı yapılmaktadır.

5.5. Tane Boyut Analizi

Lastik tozunun tane boyutunun ve boyut dağılımının belirlenmesi, kullanım alanlarına uygun ürünün seçilebilmesi için oldukça önemlidir. Örneğin, yapılan çalışmalar ortaya koymuştur ki devulkanizasyon için en uygun tane boyutu 0,6 mm'nin altındaki toz kauçuktur [17, 18, 19, 20]. Elek analizi için Aksaray Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan titreşimli elek cihazı kullanılmıştır. Elek analizi, ASTM D 5644'e uygun olarak, 100 gr numunenin 10 dk süreyle, mekanik elekten geçirilmesiyle yapılmıştır.

5.6. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA/DTG), polimerlerin ve çeşitli organik/inorganik esaslı maddelerin nem, uçucu madde, kül analizinde ve maddenin erime, termal dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü termal davranışı incelenerek malzeme cinsi tayininde kullanılmaktadır. Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütledeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numuneler özelliklerine uygun bir sıcaklık programında ısıtılır. Numune kütledeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Çizilen termogramlarda istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % olarak hesaplanır.

Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlede ya da % kütlede zamana veya sıcaklığa karşı değişim grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Bu çalışmada, atık lastik tozunun termogravimetrik analizi, ASTM E 1131 standardına uygun olarak, Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TUAM) Perkin Elmer marka analiz cihazında, 800 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

5.7. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi

Polimerler için en uygun ve geniş kullanım alanına sahip spektroskopik metod infrared metodudur. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi'ndeki yeni gelişmeler bu metodun uygulanabilirliğini daha da arttırmıştır. Infrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji infrared ışınların elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorpsiyonlar pikler ile ifade edilir.

Infrared spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Ölçülen absorpsiyonlar, konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır. Kimyasal bağlar, C-H C-C gibi, aynı miktarda ve aynı şekilde enerji absorbe etmez. Pikler yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf, şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır. IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre incelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir. Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir. Polimer numunelerde FTIR çalışmalarında en önemli hususlar; uygun numune hazırlamak ve de elde edilen spektrumları yorumlanmaktır. Önceden yayımlanmış IR spektrum atlaslarına bakarak yorum yapmak mümkündür. Bu çalışmada analiz, ASTM D 3677 standardına uygun olarak Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TUAM) Perkin Elmer marka analiz cihazında yapılmıştır. Numune cihaza yerleştirilerek 450 - 4000 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte infrared spektrumlar alınmıştır.

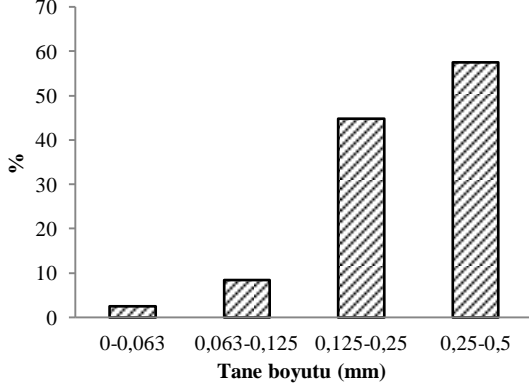
5.8. Yüzey Morfolojisi

Atık lastik tozunun morfolojik yapısını görmek için, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope - SEM) kullanılır. Yüksek çözünürlükte ve yüksek büyütme oranlarında görüntü sağlayan SEM ile örneklerin mikroyapıları hakkında bilgi alınabilmektedir. Görüntüleri elde ederken numuneler iletkenliği arttırmak için altınla kaplanmıştır. Altın kaplama işlemi Sputer Coater Auto 108 altın kaplama cihazı ile yapılmıştır. Analizler, ZEISS EVO LS 10 marka SEM cihazı kullanılarak, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (İLTEK) yapılmıştır.

6. Deneysel Sonuçları ve Tartışma

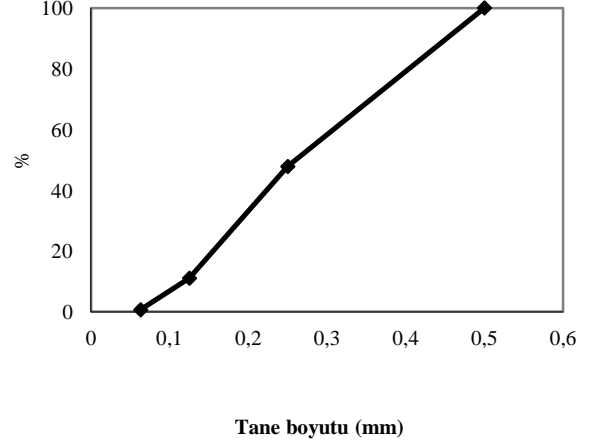
6.1. Tane Boyut Analizi

Atık lastik tozunun yapılan boyut analizinden elde edilen sonuçlar sütun ve eğrisel grafiklerle Şekil 6'da verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi, tozun tane boyutunun büyük oranda 0.125 - 0.5 mm aralığında yer aldığı görülmektedir. Elde edilen tane boyut aralığı özellikle devulkanizasyon prosesleri için uygun bir aralıktır.



Şekil 6. Atık taşı lastiği tozunun elek analizi ile elde edilen tane boyutu dağılımı

Çünkü tane boyutu azaldıkça toplam yüzey alanı arttığı için küçük taneler devulkanizasyonda daha etkilidir. Yapılan önceki çalışmalarda 0.6 mm'nin altındaki atık kauçukların devulkanizasyon prosesi için uygun olduğu ortaya konulmuştur [7, 12, 18, 19]. Bu boyuttaki atık lastik tozunun hem devulkanize edilerek hem de dolgu malzemesi olarak kullanılması durumunda mekanik özellikleri iyileştirdiği belirlenmiştir [9].



6.2. Termogravimetrik Analiz

Atık taşı lastiği tozunun TGA/DTG eğrileri Şekil 7.'de verilmiştir. TGA eğrisinden numunede ilk kütle kaybının yaklaşık 160 °C civarında başladığı görülmektedir. 160 – 350 °C arasındaki kütle kayıpları, kauçuk bileşiminde bulunan, kauçuğu yumuşatmak ve prosesi kolaylaştırmak için katılan hidrokarbon yağları veya polimerik olmayan diğer organik katkıların ayrışması nedeniyle olmaktadır. Bu kütle kaybı analiz sonunda yaklaşık %13 olarak belirlenmiştir. Kauçukta asıl ayrışma, 350 – 500 °C aralığında, polimerik fazların ayrışması nedeniyle olmaktadır. Bu aralıktaki toplam kütle kaybı %52 dir ve NR ile SBR'den oluşmaktadır. 500 °C'nin üzerinde ise karbon siyahının yapıdan ayrıştığı görülmektedir. Numunenin deney öncesine göre toplam kütle kaybı %65'dir, geri kalan kısım da karbon siyahı ve külden oluşur. DTG eğrisinde ayrışma hızının maksimum olduğu sıcaklıkların, NR nin ayrışma sıcaklığı olan 376 °C ve SBR'nin ayrışma sıcaklığı olan 425 °C olduğu görülmektedir [20]. Termogravimetrik verilerin, kauçuk kompozisyonu ve kauçuktaki termal bozunmanın derecesinin belirlenmesini sağlamakla birlikte, termal devulkanizasyon için güç ve zaman değerlerinin belirlenmesinde de kullanılabileceği düşünülmektedir.

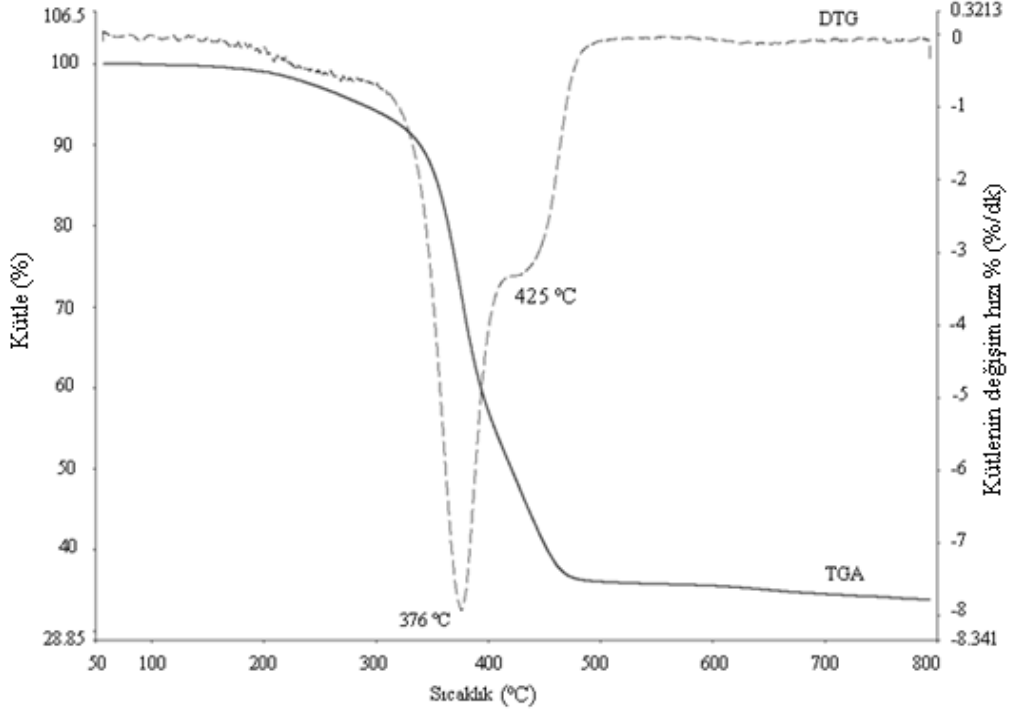
Taşı lastikleri birbirinden farklı reçetelere göre hazırlandıkları için geri dönüşüm konusunda yapılacak çalışmalarda öncelikle atık lastik bileşiminin analizi gereklidir. Devulkanizasyon proseslerindeki değişkenlerin belirlenmesinde ve yeniden kalıplama işlemlerinde malzeme bileşiminin bilinmesi önemlidir.

6.3. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi

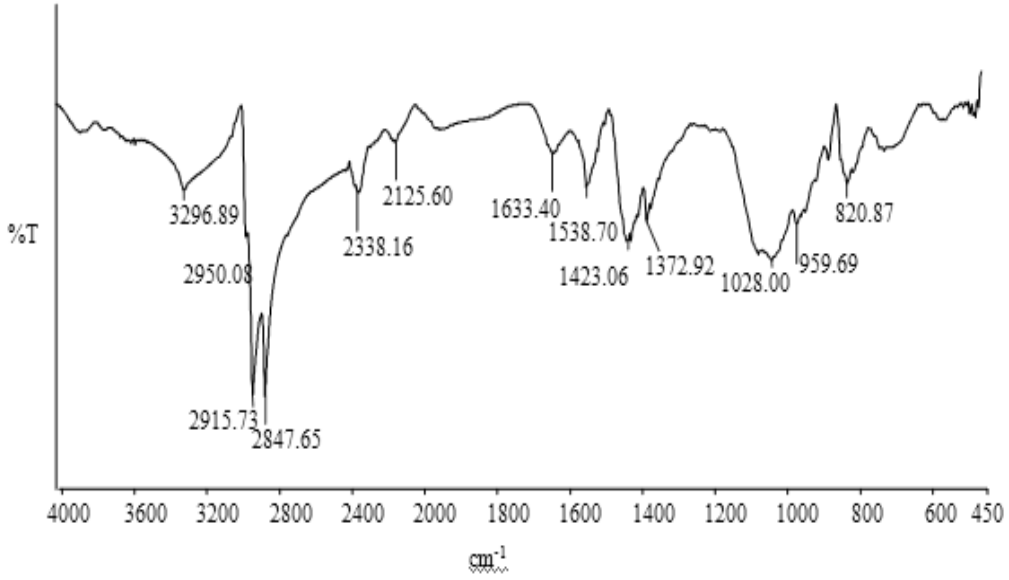
Atık lastik tozuna yapılan FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrum Şekil 8.'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 2800 - 3000 cm^{-1} aralığında C-H bağımlı karakterize eden ve 1370 - 1447 cm^{-1} aralığında CH_2 gruplarını karakterize eden pikler görülmektedir. Bunlar NR ve SBR tipi kauçuklar içeren malzemelere ait karakteristik piklerdir. Spektrumda, 1500 - 1664 cm^{-1} aralığında görülen ve C=C bağımlı karakterize eden zayıf pikler görülmektedir.

Spektrumda, 1740 cm^{-1} 'de bariz bir pik görülmemesi, C=O bağımlı karakterize edilen oksidatif yaşlanma davranışı göstermediğini ortaya koymaktadır. 1538 cm^{-1} 'de C-S bağımlı karakterize eden pik oluşmuştur. En düşük enerjiye sahip olan ve koparılması diğer bağlara göre daha kolay olan S-S bağlarını karakterize eden pik, bağ enerjisi azaldıkça absorpsiyon düşük frekanslarda gerçekleştiği için spektrumun düşük frekanslı bölgesinde, 550 cm^{-1} 'de oluşur.

FTIR analizi ile atık kauçuk tozu içindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi organik malzemelerde yapısal analiz için önemlidir. Aynı zamanda FTIR analizinin, yüzey işlemleri, devulkanizasyon gibi işlemlerden sonra malzemede artan, azalan veya yeni oluşan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve malzemedeki değişikliklerin karşılaştırılabilmesi için de malzeme analizinde önemli bir yeri vardır [18,20].



Şekil 7. Atık lastik tozunun TGA/DTG eğrileri



Şekil 8. Atık lastik tozuna ait FTIR spektrumu

6.4. Yüzey Morfolojisi

Kullanılan atık taşı lastiği tozunun SEM görüntüsü Şekil 9.'da verilmiştir. Bu görüntüde tozun farklı boyutlarda tanelerden oluştuğu ve atık lastiklerin oda sıcaklığında parçalanmasıyla elde edildiği için pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Tanelerin pürüzlü yapısı ve yüzeyindeki boşluklar sayesinde polimer zincirleriyle daha kuvvetli bir fiziksel bağlanma sağlanır.

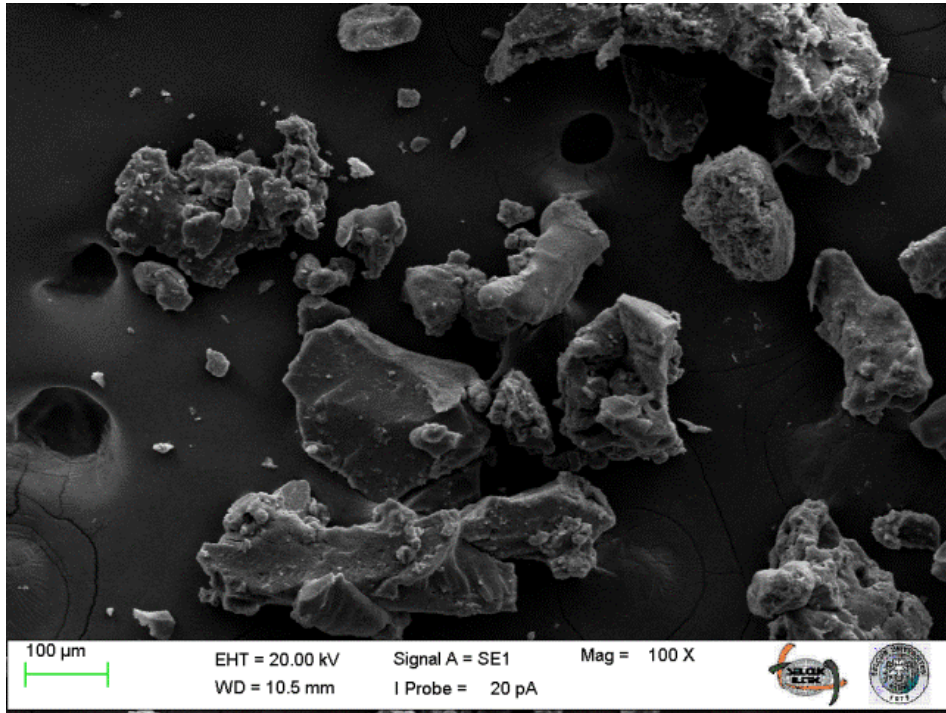
7. Sonuçlar

Atık miktarının fazlalığı ve oluşturduğu çevresel etkiler yönünden bakıldığında, gerek lastiğin parçalanma prosesleri açısından gerekse sonrasında değerlendirilme yöntemleri açısından, atık lastiklerin değerlendirilmesi konusu, üzerinde yoğun olarak çalışılması gereken önemli bir konudur. Literatür taraması aşamasında, ülkemizde bu konuda yapılan çalışmaların oldukça az sayıda olduğu görülmüştür. Farklı taşıtlarda kullanılmak üzere geliştirilen çok çeşitli lastikler bulunmaktadır.

Bu lastikler, farklı üreticiler tarafından yüzlerce farklı bileşimde üretilmektedirler. Atık lastikler parçalanmak üzere toplandığında herhangi bir sınıflandırılmaya tabi tutulmadıkları için elde edilen tozların bileşimi ve özellikleri de farklı olmaktadır. Ülkemizde ve dünyada henüz bu konuda geliştirilmiş bir standart bulunmamaktadır.

Bu nedenle kullanılacak tozun her seferinde karakterize edilmesi gerekir. Atık lastik tozunun kullanılacağı ürünlerde, ürün kalitesinin artırılması, belli bir üretim standardının yakalanması ve sürdürülebilmesi için, ayrıca yeni ürünler ve yöntemler geliştirilebilmesi için tozun tanınması son derece önemlidir. Bu çalışmanın ilk bölümünde, atık taşı lastiklerinin parçalanma yöntemleri konusunda temel bilgiler üzerinde durulmuş, toz haline getirilen lastiklere uygulanan yüzey işlemleri hakkında bilgi verilmiş ve tozun dolgu olarak kauçuk bileşimine katılması durumunda malzeme özelliklerini nasıl etkilediği açıklanmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde, yapılan bir deneysel çalışmayla, atık lastik tozunun, tane boyutu ve malzeme özellikleri bakımından karakterizasyonu incelenmiştir.

Deneysel çalışma sonunda; atık lastik tozunun tane boyutunun devulkanizasyon prosesleri ve dolgu amaçlı kullanım için uygun aralıkta olduğu görülmüştür. Termogravimetrik analizi ile elde edilen sonuçlar, atık lastik tozunun kauçuk olarak NR ve SBR içerdiğini ayrıca büyük miktarda da karbon siyahı bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç, çalışmada karakterize edilen atık lastik tozunun NR veya SBR içine katılabileceğini ve karbon siyahı oranı yüksek olduğu için yeni reçetede karbon siyahı oranını daha düşük kullanılabileceğini ortaya koymuştur. FTIR analizi atık lastik tozundaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 9. Deneyselerde kullanılan atık taşı lastiği tozunun SEM görüntüsü

Teşekkür

Bu makale, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 10201043 Numaralı Tez Projesi ile desteklenen Fazlıye KARABÖRK'ün Doktora Tezinden hazırlanmıştır.

Kaynaklar

- Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin (ÖTL) Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2006.
- www.lasder.org.tr
- California Environmental Protection Agency (Kaliforniya Çevre Koruma Derneği), Evaluation of Waste Tire Devulcanisation Technologies, California Environmental Protection Agency California, 2004.
- Basel Convention, Revised Technical Guidelines on Environmentally Sound Management of Used Tyres, Basel Convention Serie, UNEP/CHW/OEWG/7/INF/9, 2010.
- Isayev I.A., Recycling of Rubbers, Science and Technology of Rubber, Third Edition, 663-701, 2005.
- Myhre M., and MacKillop D. A., Rubber Recycling, Rubber Chemistry and Technology, 75(3), 429 2002.
- Yehia A.A., Recycling of Rubber Waste, Polymer-Plastics Technology And Engineering, 43(6), 1735–1754, 2004.
- Adhikari B., De D., Maiti S., Reclamation and recycling of Waste Rubber, Progress in Polymer Science, 25, 909-948, 2000.
- De S.K., Isayev A. I., Khait K., Rubber Recycling, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
- Evans A., Evans R., The Differences in Post-Consumer Tyre Processing: Ambient vs Cryogenic; Devulcanisation; Pyrolysis, The Waste & Resources Action Programme, TYR0009-13, 2006.
- Jana G. I., Mahaling R.N., Rath T., Kozłowska A., Kozłowski M., Das C.K., Mechano-chemical recycling of sulfur cured natural rubber, Polimery, 52 (2), 2007.
- Bilgili E., Dybek A., Arastoopour H., Bernstein B., A New Recycling Technology: Compression Molding of Pulverized Rubber Waste in the Absence of Virgin Rubber, Journal of Elastomers and Plastics, 35, 235 2003.
- Pehlken A., Essadiqi E., Scrap tire recycling in Kanada, 2005.
- Colom X., Cañavate J., Carrillo F., Velasco J.I., Pagès P., Mujal R., Nogués F., Structural and Mechanical Studies an Modified Reused Tyres Composites, European Polymer Journal ,42, 2369–2378, 2006.
- Julian L. E., Recycling of Ground Tyre Rubber and Polyolefin Wastes by Producing Thermoplastic Elastomers, PhD Thesis, Kaiserslautern Technical University, Germany, 2005.
- Li S., Lamminmaki J., Hanhi K., Effect of Ground Rubber Powder and Devulcanizates on the Properties of Natural Rubber Compounds, Journal of Applied Polymer Science, 97, 208–217, 2005.
- Bilgili E., Arastoopour H., Bernstein B., Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process:Part I. Process concepts and characteristics, Powder Technol., 115, 265-277, 2001.
- Naskar A. K., De S. K., Bhowmick A. K., Characterization of Ground Rubber Tyre and its Effect on Natural Rubber Compound, Rub. Chem. and Tech., 73(5), 2000.
- Weber T., Zanchet A., Brandalise R. N., Janaina S. Crespo J. S., Nunes C.R.R., Grinding and Characterization of Scrap Rubbers Powders, Journal of Elastomers and Plastics, 40, 147, 2008.
- Fernandez-Berridi, M.J., Gonzalez, N., Mug Ca, A., Bernicot, C., Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR, Thermochimica Acta, 444, 65-70, 2006.