

BAĞLAYICI OLARAK PİROLİTİK SIVI KULLANILAN MgO-C REFRAKTER TUĞLALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

¹Tuba BAHTLI, ²Veysel Murat BOSTANCI, ³Derya Yeşim HOPA, ⁴Şerife Yalçın YASTI

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, KONYA

²Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği A.B.D., KONYA

³Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, AFYONKOCATEPE

⁴Selçuk Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, KONYA

¹taksoy@konya.edu.tr, ²vmuratb@hotmail.com, ³dyhopa@aku.edu.tr, ⁴syasti@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 07.07.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 25.07.2017)

ÖZ: Bu çalışmada, 500 °C sıcaklık, 15 °C/dk ısıtma hızı ve 0,5 lt/dk azot akış hızı piroliz parametrelerinde lastik atığının pirolizi sonucu elde edilen ve %10' luk H₂SO₄ çözeltisi ile iki defa ekstraksiyon işlemi uygulanarak kükürt miktarı düşürülen pirolitik sıvı, MgO-C refrakter tuğlada bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Üretilen refrakter malzemelerin, açık gözenek (%), yoğunluk ve soğuk basma mukavemet (SBM) değerleri, üç noktalı eğme mukavemet değerleri ve elastik modülü belirlendikten sonra üretilen refrakter malzeme, refrakter sektöründe kullanılan ve fenolik reçine ile üretilen MgO-C refrakter tuğlaların özellikleri ile kıyaslanmıştır. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı görüntüleri incelenerek, görüntüler mekanik özellikleri ile ilişkilendirilmiş, X-ışınları floresans (XRF) spektroskopisi ile elementel analizleri ve X-ışını kırınım yöntemi (XRD) ile de faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gaz kromatografisi-Kütle spektroskopisi (GC-MS), Mekanik, MgO-C, Piroliz, Refrakter, Yoğunluk,

Investigation of The Mechanical Properties of MgO-C Refractory Bricks by Incorporation of Pyrolytic Liquid as Binder

ABSTRACT: In this study, pyrolytic liquid obtained at 500 °C temperature, 15 °C /min. heating rate and 0,5 lt/min. nitrogen flow rate pyrolysis parameters and then 2 times extraction with 10% H₂SO₄ solution to decrease sulfur content was used as a binder in MgO-C refractory brick. Open porosity (%), density, cold compressive strength (CCS) and three point bending strength and elastic modulus values of the produced refractory materials were determined, and were compared with the properties of MgO-C refractory bricks produced by incorporation of phenolic resin in the refractory sector. In addition, microstructure images by scanning electron microscopy (SEM) were investigated and correlated with the mechanical properties of those refractories. Elemental analysis by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy and phase analysis by X-ray diffraction (XRD) were performed.

Key Words: Gas chromatography-Mass spectroscopy (GC-MS), Mechanics, MgO-C, Pyrolysis, Refractor, Density.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Manyezit karbon tuğlalar, genel olarak içeriğinde manyezit ve %5-20 arasında karbon içeren şekilli refrakter ürünlerdir. Bazik oksijen fırınları, çelik döküm potaları ve elektrik ark ocakları, manyezit karbon tuğlaların başlıca kullanım alanlarıdır. Yüksek refrakterlikleri, cüruf atağına ve termal şoklara

karşı dirençleri ile diğer alternatiflerinden daha üstün özelliklere sahip olan Mg-C tuğlalar, 1970'li yılların sonunda bulunmuş olup gelişimi günümüzde hala devam etmektedir (Timuçin ve diğ., 2014).

Grafit, magnezya refrakterlere aşağıdaki iki önemli özelliğe sahip olması nedeniyle ilave edilmektedir:

- a) Cüruf tarafından ıslatılmaması
- b) Yüksek termal şok mukavemetine sahip olması

Grafit, yüzey enerjisinin düşük olması nedeniyle eriyikler tarafından ıslanmazlık özelliğine sahiptir. Islanmazlık özelliği, grafitin eriyikle temas ettiğinde ortaya çıkan temas açısının $\theta > 90^\circ$ olmasından kaynaklanmaktadır. Bu özelliği nedeniyle grafit cüruftan etkilenmez ve tuğladaki magnezya fazını cüruf korozyonundan korur. Tuğlada bulunan magnezya fazı refraktere yüksek mukavemet sağladığından, çok farklı iki malzeme (grafit ve magnezya) birbirini tamamlayıcı özellik göstermiş olur (Özgen, 1988). Ayrıca, grafitin yüksek bir ısı iletkenliğe sahip olması, magnezya-grafit kompozit refrakterlerin termal şoklara yüksek direnç göstermesini sağlamaktadır (Yazla, 1984).

Lastikler; ağırlıkça %60-65 oranında kauçuk, %25-35 karbon siyahı, geri kalanı hızlandırıcı ve dolgu maddelerinden oluşan termoset polimerlerdir (Leung ve Wang, 1998). Hızlandırıcılar organik kükürt bileşimidir ve lastiğin kükürt içeriği hızlandırıcılardan kaynaklanmaktadır. Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında, elastomer moleküler zincirleri arasında çapraz bağlanmalar meydana gelir ve bunun sonucunda üç boyutlu bir kimyasal ağ yapısı oluşur. Oluşan üç boyutlu ağ yapısı içerisinde birleşmiş olan elastomerlerden; katı, çözünmeyen ve erimeyen termoset polimer üretilmektedir (Isayev, 2005).

Üretimi pek çok reaksiyon ile gerçekleştirilen lastiklerin kullanım sonrasında değerlendirilmesi konusunda birçok uygulama mevcuttur. Atık lastiklerin geri kazanım yöntemlerinden başlıcaları; enerji üretimi amacıyla güç santrallerinde (termik değerlendirme) kullanım, lastik üretim sürecinde kullanım, çimento fırınlarında kullanım ve hammaddesel kullanımdır (Gönüllü, 2004). Atık lastiklerin hammadde olarak değerlendirilmesi için kullanılan, termal distilasyon olarak da adlandırılan piroliz yöntemi, atık lastiklerden yakıt ve petrokimyasal maddeler üretimine olanak tanıyan, oksijensiz bir atmosferde ısı etkisiyle kimyasal bağların kırılması işlemidir (Wampler, 2007).

Piroliz ile biyokütle ya da polimer gibi maddeler oksijensiz ortamda genellikle 300-650 °C aralığında belirli bekleme sürelerinde termokimyasal olarak bozundurulmaktadır. Bu süreç sırasında büyük karmaşık hidrokarbon zincirleri kısmen küçük ve basit yapılara kırılarak gaz, sıvı ve char (katı) olmak üzere üç temel ürüne dönüşür. Ağır hidrokarbonlar içeren sıvı ürün genelde pirolitik yağ olarak adlandırılmaktadır. Lastik üretiminde ilave edilen organik kükürt, piroliz sonrası sıvı ürün içerisinde yer almaktadır. Pirolitik yağ içerisindeki kükürtün giderilmesine yönelik olarak çeşitli asitlerle kimyasal ekstraksiyon yoluyla kükürt giderimi birçok çalışmada ele alınmıştır (Aydın ve İlkılıç, 2012; Ahmad ve Ahmad, 2013; Unapumnuk ve diğ., 2008). Literatürdeki çalışmalara göre sülfirik asit, asetik asit, formik asit, hidrojen peroksit asitlerinin tek başına veya karışımlarının belli oranlarının, sıvı ürünün kükürt gideriminde etkili olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada atık lastiklerin hammadde olarak değerlendirilmesi amacıyla, lastiklere %10'luk sülfirik asit ile 2 kere ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. İşlemler sonucunda kükürt giderimi yapılan pirolitik sıvı MgO-C refrakter tuğlada bağlayıcı olarak kullanılmış, üretilen ürünlerin % açık gözenek, yoğunluk, SBM, üç noktalı eğme mukavemet değerleri belirlenmiş, SEM ile mikroyapıları karakterize edilmiştir.

MALZEME VE METOD (MATERIAL AND METHODS)

Refrakter Malzemelerin Üretimi ve Şekillendirme (Refractory Material Production and Shaping)

DeneySEL çalışmalarda kullanılan fenolik reçine Çukurova Kimya Sanayi A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Bağlayıcı olarak kullanılan pirolitik sıvı ise, lastik atığının 500 °C sıcaklık, 15 °C/dk. ısıtma hızı ve 0,5 lt/dk. azot akış hızı piroliz parametrelerinde elde edilmiş, kükürt miktarını düşürmek amacıyla 2 defa %10' luk H₂SO₄ çözeltisi ile ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır.

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürüne piknometre ile yoğunluk tayini, pH tayini ve viskozite tayini Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Viskozite tayini için Fungilab marka, Smart series model dönel viskozimetre kullanılmıştır. Sıvı ürünün kükürt miktarı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) bünyesinde yer alan Met marka Multilab model cihazda IR adsorpsiyon prensibi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünün içerdiği kimyasal bileşikler Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) bünyesindeki gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS) cihazı kullanılarak (Agilent HP-5MS) belirlenmiştir. GC/MS analizinde, sıvı ürün aseton ile çözülüp 0,20 µm'lik filtreden süzöldükten sonra GC/MS sistemi ile aşağıdaki şartlarda analiz edilmiştir. Çizelge 1'de yer alan analiz koşulları uygulanmıştır.

Çizelge 1. GC/MS koşulları

Table 1. GC/MS conditions

Kolon	Agilent HP-5MS (30 m uzunluk, 0,32 mm iç çap, 0,25 µm film kalınlığı)
GC/MS koşulları	
Enjeksiyon sıcaklığı: 250°C	MSD sıcaklığı: 280°C
İyonizasyon modu: EI	Elektron enerjisi: 70 ev
Kütle aralığı: 35- 675 m/z	Fırın sıcaklık programı: 45°C' de tutulma süresi 4 dk.; 3°C/dk. ısıtma hızıyla 280 °C' ye ısıtma, 280 °C' de 30 dk. tutulma.
Taşıyıcı gaz: Helyum	

MgO, karbon kaynağı olarak pul grafit, bağlayıcı olarak reçine ve/veya pirolitik sıvı kullanılarak Çizelge 2'de belirtilen kompozisyonlar reçetelerine uygun şekilde tartılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 2. Kompozisyon reçetesi

Table 2. Composition prescription

	1-4 mm MgO	0-1 mm MgO	Toz MgO	Pul Grafit	Reçine	Sıvı Atık	Novalak	Hegzamin	Antioksidan
RS1	%50	%30	%10	%10	%2	%0	%2	%0,02	%1
RS2	%50	%30	%10	%10	%0	%2	%2	%0,02	%1
RS3	%50	%30	%10	%10	%1,33	%0,66	%2	%0,02	%1

Çizelge 2'de belirtilen kompozisyonlar 100 tonluk (241 bar) preste:

i) 5 adet 50 mm × 50 mm × 50 mm ebatında kare prizma şeklinde refrakter malzemeler 100 MPa (62 bar) basınç uygulanarak, ve

ii) Aynı kompozisyona sahip refrakter malzemeler 25 mm × 25 mm × 150 mm ebatlarında çubuk olacak şekilde 100 MPa (92 bar) basınç uygulanarak şekillendirilmiştir. Şekillendirme sonucunda her bir numune numaralandırılıp temperlemeye hazır hale getirilmiştir.

Temperleme (Tempering)

Şekillendirilen numuneler Necmettin Erbakan Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında Nabertherm N11/R model kül fırını içerisinde 250 °C'de 3 saat bekletilerek temperlenmiştir. Temperlemede 5°C/dk.'lık ısıtma hızı kullanılmıştır. Temperlenmiş numunelerden her bir kompozisyon için Liya marka halkalı değirmende öğütme yapılmış ve Fore marka elek cihazında 63 mikron altına elenmiştir. Elenen 63 mikron altı tozlar faz analizleri (XRD) ve kimyasal analizleri (XRF) Kütahya Dumlupınar Üniversitesi bünyesindeki İleri Teknoloji Tasarım Ar. Ge. ve Uy. Merkezi'nde (İLTEM) gerçekleştirilmiştir.

% Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü (% Open Porosity and Density Measurement)

Çizelge 2’de belirtilen kompozisyonlardan 3’er parça kesilmiştir. Atık malzemelerin kaynama ile kayıba uğramasını ve dağılmasını engellemek için kaynatmak yerine 24 saat boyunca oda sıcaklığındaki suda bekletilerek porların su ile dolması sağlanmıştır. Daha sonra Archimedes düzeneğinde, suda bekletilen numunelerin su içerisindeki ağırlıkları belirlenmiştir (Wb). Sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi kâğıt mendil ile silinerek yüzeylerindeki suyu alınıp, yaş ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (Wc). Son aşama olarak parçalar etüvde kurutulduktan sonra, kuru ağırlıkları hassas terazide tartılarak belirlenmiştir (Wa). % görünen porozite ve bulk yoğunluk aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (British Standard Testing of Engineering Ceramics, 1989):

$$\% \text{ Görünen Porozite} = [(Wc - Wa) / (Wc - Wb)] * 100 \quad (1)$$

$$\text{Yığınsal (Bulk) Yoğunluk} = [Wa / (Wc - Wb)] \quad (2)$$

Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi (Determination of Mechanical Properties)

- **Soğuk Basma Mukavemeti (Cold compressive strength):** Her bir kompozisyona ait 50 mm × 50 mm × 50 mm (en × boy × yükseklik) ebatında şekillendirilen 5’er adet kare prizma numuneye Liya marka basma test cihazında soğuk basma testi yapılmıştır.

- **3 Nokta Eğme Testi (3 Point Bending Test):** 25mm × 25mm × 150mm (genişlik × kalınlık × uzunluk) çubuk şeklinde üretilen malzemelerden her kompozisyon için 5’er adet numuneye, ASTM C1161-90’a uygun olarak Shimadzu AGS-X marka cihazda üç nokta eğme deneyi uygulanmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Örnekler destekler arası uzaklık L=125 mm ve numunenin ortasından yükleme hızı 0,15 MPa/sn. olacak şekilde yükleme yapılmıştır. 3-nokta eğme testi ile mukavemet ve elastik modül sıra ile aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir (Köksal, 2009):

$$\text{Mukavemet: } \sigma = \frac{3}{2} \times \frac{P \times L}{W \times D^2} \quad (3)$$

$$\text{Elastik modül: } E = \frac{L^3}{4 \times W \times D^3} \times m \quad (4)$$

P : Kırılma yükü (N)

L : Destekler arası mesafe (m)

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

m : Gerilme-deformasyon ($\sigma - E$) eğrisinin eğrisi eğimi (N/m)

SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Reçine ve Pirolitik Sıvı Ürünlerinin Yoğunluk, Viskozite, pH, GC-MS Sonuçları (Density, Viscosity, pH, GC-MS Results of Resin and Pyrolytic Liquid Products)

Çukurova Kimya Sanayi A.Ş. tarafından temin edilen fenolik reçinenin yoğunluğu 1,22 g/ml, 28 °C’de viskozitesi 2200 cST, ph değeri ise 8,31 olarak ölçülmüştür. Fenolik reçinenin bileşik içeriği GC-MS analizi sonucunda Çizelge 3’te belirtilmiştir. Bu bileşiğin en yüksek piki C₁₃H₁₂ 2-(4-Hidroksibenzil)fenol (% 32,7) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. Fenolik reçineye ait GC-MS sonucu*Table 3. GC-MS result of Phenolic resin*

RT (Alıkonma zamanı dk)	Pik Alan %	Bileşik	Kapalı Formül
5,94	1,29	3-Etiltoluen	C ₉ H ₁₂
6,248	25,73	1,2,4-Trimetilbenzen	C ₉ H ₁₂
6,711	1,58	Dietilenglikol	C ₄ H ₁₀ O
6,814	1,48	2-Etiltoluen	C ₉ H ₁₂
11,556	0,63	m-Propiltoluen	C ₁₀ H ₁₄
12,068	0,57	2-Metil-p-etiltoluen	C ₁₀ H ₁₄
13,74	0,59	o-Simen	C ₁₀ H ₁₄
25,506	5,1	Dodekametilsikloheksasiloksan	C ₁₂ H ₃₆
31,434	3,81	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-Dodekametilheksasiloksan	C ₁₂ H ₃₈
36,505	0,79	Bis[1,4]benzodithiino[2,3-b:2',3'-e]piridin	C ₁₇ H ₉
39,714	7,8	(3,5-Dimetillfenoksi)(dimetil)fenisilan	C ₁₆ H ₂₀
45,033	7,59	2,2'-Metilendifenol	C ₁₃ H ₁₂
45,74	32,7	2-(4-Hidroksibenzil)fenol	C ₁₃ H ₁₂
47,283	10,32	Fenol, 4,4'-metilen bis-	C ₁₃ H ₁₂

Çizelge 4. Bir kere ekstraksiyon sonrası pirolitik sıvı ürünün GC-MS analizi*Table 4. GC-MS results of pyrolytic liquid after once extraction*

RT (Alıkonma zamanı dk)	Pik Alan %	Bileşik	Kapalı Formül
6,129	0,41	Stiren	C ₈ H ₈
9,005	1,04	dl-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
9,315	1,13	Benzen, 1-etil-3-metil-	C ₉ H ₁₂
10,057	0,53	1,3-Siklopentadien	C ₅ H ₆
15,362	1,54	Terpilonen	C ₁₀ H ₁₆
16,349	0,39	Benzen, 1-metil-4-(1-metilpropil)	C ₁₁ H ₁₆
20,083	0,15	2,2-Dimetilinden, 2,3-dihidro-	C ₁₁ H ₁₄
20,58	0,37	1H-İnden, 2,3-dihidro-1,2-dimetil-	C ₁₁ H ₁₄
21,899	1,01	1,3-Benzotiazol	C ₇ H ₅ NS
23,247	1,21	1H-İnden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₂
31,169	1,69	α-Selinen	C ₁₅ H ₂₄
34,059	0,73	Naftalen, 1,2-dihidro-2,5,8-trimetil-	C ₁₃ H ₁₆
34,434	0,73	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
38,131	0,72	1H-Tieno[3,4-d]imidazol-4-propanoik asit, heksahidro-2-okzo-	C ₈ H ₁₂ N ₂
42,261	0,67	n-Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆
42,665	1,17	Naftalen, 1,2,3,4-tetrametil-	C ₁₄ H ₁₆
49	1,73	Sikloheptan	C ₇ H ₁₄
49,498	0,82	Heksadekannitril	C ₁₆ H ₃₁ N
56,136	0,66	Heptadekannitril	C ₁₇ H ₃₃ N
61,261	1,24	Benzenamin	C ₆ H ₇ N
63,373	0,36	1,4-Benzendiamine	C ₆ H ₈ N ₂
67,332	0,32	Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂
69,932	0,28	Heksakosan	C ₂₆ H ₅₄
70,811	0,13	1H-İmidazol-4-metanol	C ₄ H ₆ N ₂
77,212	0,85	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)-	C ₂₉ H ₅₀ O
80,455	0,59	4.alfa.-Metilkoleston-7-en-3-on	C ₂₈ H ₄₆ O
81,5	0,61	Ergosta-4,6,22-trien-3.beta.-ol	C ₂₈ H ₄₄ O
83,864	0,23	Tetratriakontan	C ₃₄ H ₇₀
103,678	0,36	Heptan, 1,7-dibromo-	C ₇ H ₁₄ Br

500 °C sıcaklık, 15 °C/dk. ısıtma hızı ve 0,5 l/dk. azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 0,79, viskozitesi 274 cST, pH değeri 6,1 ve kükürt miktarı % 1,56 olarak ölçülmüştür.

Bir kere %10' luk H₂SO₄ çözeltisi ile ekstraksiyon işlemi ile kükürt miktarı düşürülmüş olan sıvının yoğunluğu 0,95 g/ml, viskozitesi 45,2 cST, pH değeri ise 6,7 olarak ölçülmüştür. Viskozite değerine

bakılacak olursa, piroliz sonrası sıvıya göre daha yoğun fakat fenolik reçineden daha akışkan bir sıvı elde edildiği görülmektedir. Kükürt analizi sonucu kükürt miktarı % 1,18 olarak belirlenen sıvıya ait GC-MS sonucu da Çizelge 4'te belirtilmiştir.

İkinci kez %10' luk H₂SO₄ çözeltisi ile ekstraksiyon işlemi uygulanarak kükürt giderimi yapılan pirolitik sıvının yoğunluğu 0,98 g/ml, viskozitesi 351,4 cST, ph değeri ise 5,8 olarak ölçülmüştür. Bu sıvıya ait kükürt analiz sonucu % 1,08'dir ve GC-MS sonucu Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. İkinci kez ekstraksiyon sonrası pirolitik sıvı ürünün GC-MS analizi

Table 5. GC-MS results of pyrolytic liquid after second extraction

RT (Alıkonma zamanı dk)	Pik Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül
6,366	0,43	Stiren	C ₈ H ₈
9,033	16,87	dl-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
9,343	1,16	Benzen, 1-etil-3-metil-	C ₉ H ₁₂
10,237	1,18	1,3-Sikloheksadien	C ₆ H ₈
15,397	0,93	Terpinolen	C ₁₀ H ₁₆
20,119	0,48	1H-İnden, 2,3-dihidro-1,2-dimetil-	C ₁₁ H ₁₄
20,616	0,35	2,2-Dimetilinden, 2,3-dihidro-	C ₁₁ H ₁₄
23,283	1,58	1H-İnden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₂
31,197	1,58	α-Selinen	C ₁₅ H ₂₄
34,102	0,66	Naftalen, 1,2-dihidro-2,5,8-trimetil-	C ₁₃ H ₁₆
34,462	0,72	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
42,297	0,65	n-Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆
42,7	1,08	Naftalen, 1,2,3,4-tetrametil-	C ₁₄ H ₁₆
47,976	0,5	Pentakloroanilin	C ₆ H ₂ Cl ₅
48,596	1,78	Sikloheptan	C ₇ H ₁₄
49,533	0,7	Hekzadekannitril	C ₁₆ H ₃₁ N
55,177	0,22	Dietil 2,2'-(metilendisülfonedil)diasetat	C ₉ H ₁₆ O ₄ S ₂
56,179	0,68	Heptadekannitril	C ₁₇ H ₃₃ N
61,75	0,26	Bisnorbiotin	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
67,387	0,27	Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂
69,974	0,36	Hekzakosan	C ₂₆ H ₅₄
70,7	0,34	Pentakloroaminobenzen	C ₆ H ₂ Cl ₅
70,86	0,14	1H-İmidazol-4-metanol	C ₄ H ₆ N ₂
71,43	1,39	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)-	C ₂₉ H ₅₀ O
78,89	0,29	2,3,4,5,6-Pentaklorobenzenamin	C ₆ H ₂ Cl ₅ N
80,534	0,55	4.alfaa.-Metilkoleston-7-en-3-on	C ₂₈ H ₄₆ O
81,01	0,73	Benzenamin, 2,3,4,5,6-pentakloro-	C ₆ H ₂ Cl ₅ N
81,56	0,56	Ergosta-4,6,22-trien-3.beta.-ol	C ₂₈ H ₄₄ O
83,94	0,44	Tetratriakontan	C ₃₄ H ₇₀

GC-MS sonuçları değerlendirildiğinde, sülfirik asit ile ekstraksiyon işlemi sıvı ürüne 1 defa ve 2 defa uygulandığında kükürt içerikli bileşenlerin türünde farklılıklar olduğu görülmüştür. 1 yıkama uygulanan sıvı üründe 1 tür kükürt içerikli bileşik varken (1,3-Benzotiazol; alıkonma zamanı 21,899. dk); 2 yıkama uygulanan üründe 2 farklı bileşik tespit edilmiştir (Dietil 2,2'-(metilendisülfonedil)diasetat ve Bisnorbiotin; alıkonma zamanları sırasıyla 55,177. dk ve 61,75.dk) (Çizelge 4, 5). Ancak, 1 yıkama olan üründeki bileşiklerin miktarlarıyla ilgili bilgi veren pik alan 2 yıkama uygulanan sıvıdaki iki bileşiğin pik alanları toplamından daha yüksektir. 1 yıkama yapılan sıvı üründeki kükürt içerikli bileşik 1,3-Benzotiazol için pik alan %1,01 iken; 2 yıkama yapılan üründeki kükürt içerikli bileşikler olan Dietil 2,2'-(metilendisülfonedil)diasetat (% pik alanı 0,22) ve Bisnorbiotin (% pik alanı 0,26) için pik alanlar

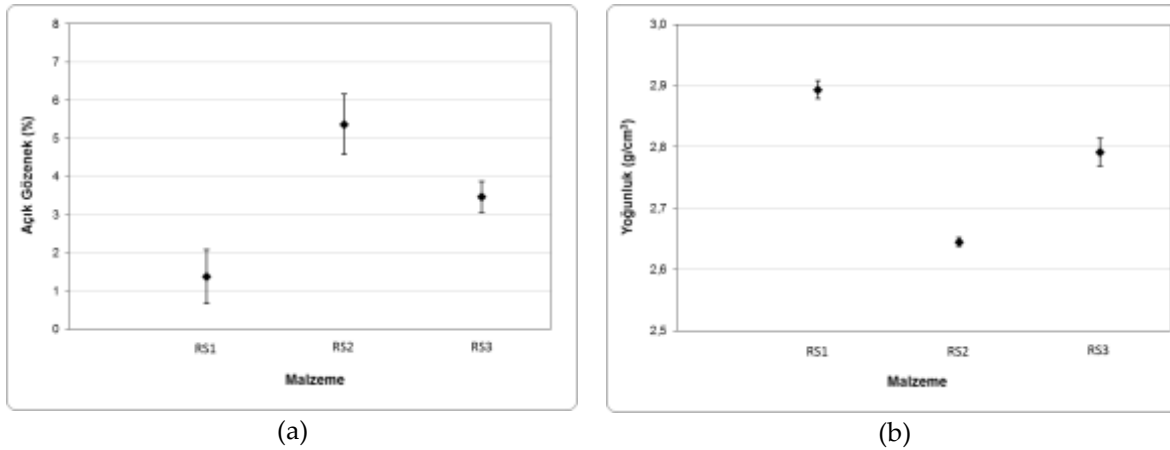
toplamı %0,48' dir (Çizelge 4, 5). Bu durum, kükürt ölçüm sonuçlarını doğrular niteliktedir. 2 yıkama uygulanması kükürt miktarını 1 yıkamaya göre düşürmektedir.

GC-MS sonuçlarında görülen bir diğer farklılık ise 1 ve 2 yıkama uygulanan sıvıların büyük molekül içeriğindeki farklılıklardır. Her iki sıvının C_{20} - C_{34} arasında büyük moleküller içerdiği görülmektedir. Ancak, bu aralıktaki büyük moleküllerin pik alanları toplamı karşılaştırıldığında 2 yıkama sonrası sıvıda pik alan değerinin (%3,57) 1 yıkamaya göre (%2,88) yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre, sülfirik asit ile ekstraksiyon işleminin büyük moleküllerin oluşumunu sağladığı söylenebilir. GC-MS sonuçlarından görülen karbon zincirlerindeki uzama, sıvıların fiziksel özelliklerine de yansımaktadır. Sülfirik asit ile ekstraksiyon sonrası uzun moleküllü zincirlerin artması nedeniyle sıvı viskozitelerinde yükselme görülmektedir. Şöyle ki, iki yıkama sonrası kinematik viskozite 398 cST değerine kadar çıkmıştır.

Kompozisyonların % Açık Gözenek ve Yoğunluk Tayini (% Open Porosity and Density Values of Compositions)

MgO ile belirli oranlarda karıştırılan grafit, pirolitik sıvı ve fenolik reçine ilaveleriyle hazırlanan kompozisyonlara ait % açık gözenek ve yoğunluk grafikleri Şekil 1'de verilmiştir.

Kompozisyonların yoğunluk değerleri, açık gözenek miktarı azaldıkça artmaktadır. En yüksek yoğunluk değeri grafit ve reçine ile elde edilen RS1 numunesidir. Grafit ve reçine içeren kompozisyonların da genel olarak yoğunluk değerleri daha yüksektir. Pirolitik sıvı girdisi arttıkça üretilen kompozisyonların yoğunluk değeri de azalmaya başlamıştır. En düşük yoğunluk ve en yüksek % açık gözenek miktarına RS2 kompozisyonunda ulaşılmıştır.



Şekil 1. Kompozisyonların a) % açık gözenek ve b) yoğunluk grafikleri

Figure 1. a) % open porosity and b) density graphs of compositions

XRD ve XRF Analiz Sonuçları (Results of XRD and XRF Analysis)

Temperlenmiş numunelerin kimyasal analizleri (XRF) Çizelge 6'da verilmiştir. XRF analizi ile C tespit edilemediğinden dolayı, geriye kalan elementlerin toplamı % 100 olacak şekilde hesaplanmıştır. Tüm malzemelerin en yüksek oranda kimyasal bileşeni MgO'dur. Genel olarak sıvı atık girdisi olan malzemelerde daha yüksek oranda Al_2O_3 , SiO_2 ve SO_3 'e rastlanmıştır, diğer oksitlerin/elementlerin yüzdeleri grafit ve reçine kullanılan malzemeler ile yaklaşık değerlerdedir. RS2'nin SiO_2 miktarı, RS1'den %0,5 daha düşüktür.

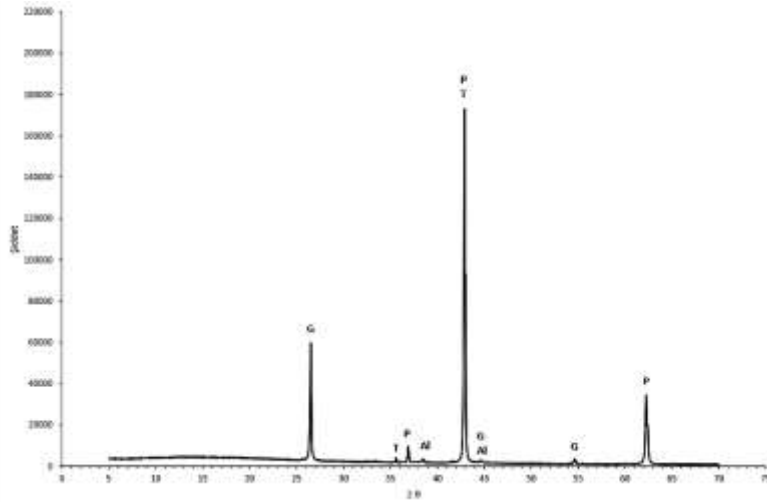
Çizelge 6. Kompozisyonların XRF analizleri*Table 6. XRF analysis of compositions*

Oksit/Element Adı	Oksit/Element Miktarı (%)		
	RS1	RS2	RS3
MgO	86,52	88,32	83,56
Al₂O₃	5,64	6,33	7,62
SiO₂	2,91	2,41	3,15
CaO	2,50	1,37	2,75
Fe₂O₃	1,60	0,72	1,87
SO₃	0,30	0,37	0,48
Na₂O	0,19	0,23	0,17
P₂O₅	0,11	0,07	0,14
MnO	0,09	0,04	0,08
Cl	0,06	0,01	0,08
K₂O	0,05	0,04	0,06
CuO	-	0,08	-
TiO₂	0,03	0,01	0,04

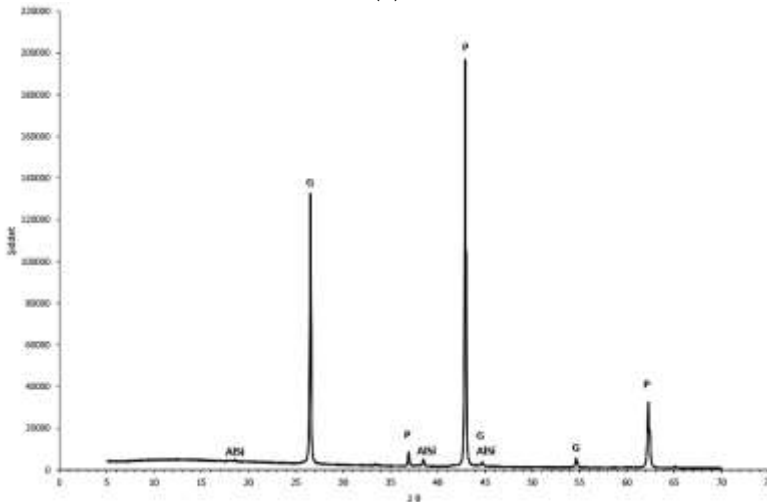
Temperlenmiş kompozisyonların faz analizleri (XRD) Çizelge 7’de ve Şekil 2’de belirtilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde, tüm kompozisyonlar için ana fazların Periklas (MgO) ve Karbon olduğu gözlenmiştir. Özellikle pirolitik sıvı ürününün kullanıldığı malzemelerde Çizelge 6’da görüldüğü üzere yüksek oranlarda Al ve Si elementlerinin fazlarına rastlanmıştır.

Çizelge 7. Kompozisyonların XRD analiz sonuçları*Table 7. XRD analysis of compositions*

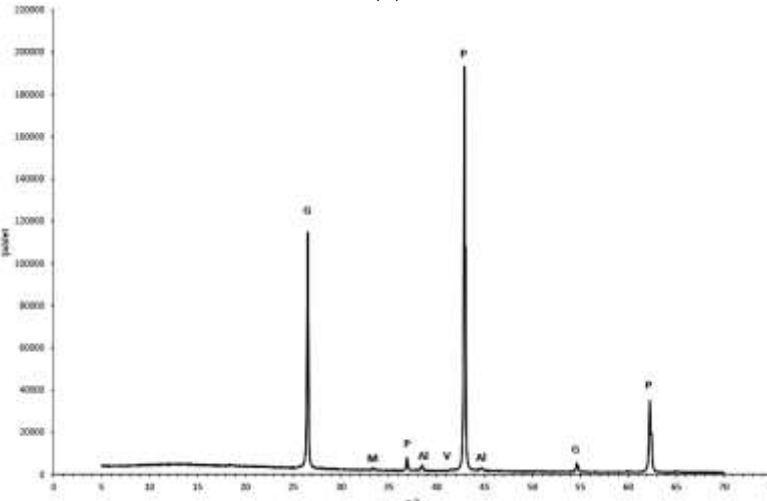
Mineral Adı	Mineral miktarı (%)		
	RS1	RS2	RS3
Periklas (MgO)	65,6	47,5	47,8
Grafit (C)	32,8	-	51,2
Grafit 2H (C)	-	52,4	-
Troilit (FeS)	1,5	-	-
Alüminyum (Al)	0,1	-	0,8
Alüminyum Silisyum (3,85/0,15)	-	0,1	-
Vüstit (FeO)	-	-	0,2



(a)



(b)



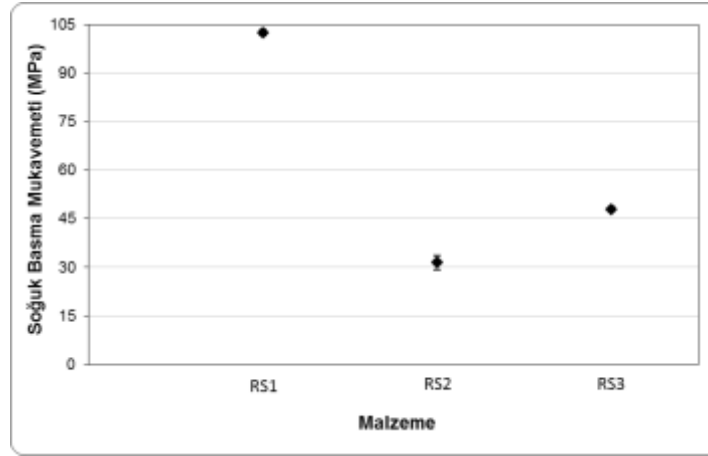
(c)

Şekil 2. Üretilen kompozisyonların XRD analizi grafikleri a) RS1, b) RS2 ve c) RS3 (G: Grafit, P: Periklas, T: Troilit, Al: Alüminyum, AlSi: Alüminyum silisyum (3,85/0,15), M: Moissanit, V: Vüstit)

Figure 2. XRD graphs of produced compositions a) RS1, b) RS2 and c) RS3 (G: Graphite, P:Periclase, T: Troilite, Al: Aluminum, AlSi: Aluminum silicon (3.85/0.15), M: Moissanite V: Wustite)

Kompozisyonların Soğuk Basma Mukavemeti Sonuçları (Cold Compressive Strength Results of Compositions)

50 mm × 50 mm × 50 mm (en × boy × yükseklik) ebatında şekillendirilen kompozisyonlara ait soğuk basma mukavemeti (SBM) grafiği Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Kompozisyonların soğuk basma mukavemeti grafikleri

Figure 3. Cold compressive strength graphs of compositions

Grafik incelendiğinde en yüksek mukavemet değerinin grafit ve reçine ile üretilen RS1 kompozisyonuna ait olduğu görülmüştür. Soğuk basma mukavemetlerini kıyaslayacak olursak RS1(Grafit+Reçine) > RS3(Grafit+ Reçine+Sıvı) > RS2(Grafit+Sıvı). Bağlayıcı olarak fenolik reçine ve pirolitik sıvı kullanılan kompozisyonların SBM değerlerini kıyaslar isek sıvı girdisi artmaya başladıkça SBM değeri düşmektedir. Başka bir ifade ile, reçine ve grafit girdileri ile üretilen kompozisyonların soğuk basma mukavemet değerleri yüksek iken pirolitik sıvı girdileri ile azalmaktadır.

Tüm kompozisyonlar için yoğunluk değeri arttıkça ve % açık gözenek değeri azaldıkça (Şekil 1) SBM değerinin de arttığı (Şekil 3) ve dolayısı ile gözenegın SBM üzerine olumsuz etki ettiği gözlenmiştir.

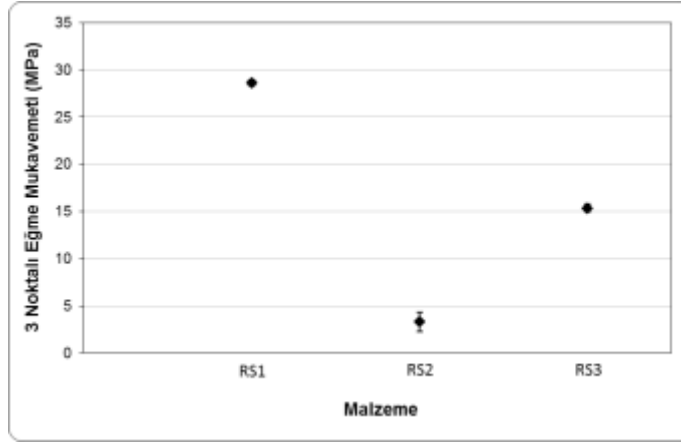
Çizelge 8. Kompozisyonların % açık gözenek, yoğunluk, S.B.M. sonuçları

Table 8. % open porosity, density and ccs results of compositions

	Açık Gözenek (%)	Arşimet Yoğunluğu (g/cm ³)	Soğuk Basma Mukavemeti (MPa)
RS1	1,37	2,89	102,50
RS2	5,37	2,64	31,49
RS3	3,47	2,79	47,97

3 Nokta Eğme Testi Sonuçları (3 Point Bending Test Results)

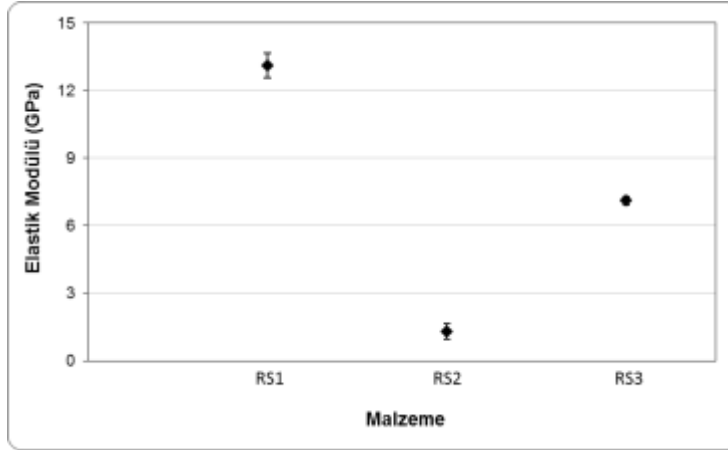
25mm × 25mm × 150mm (genişlik × kalınlık × uzunluk) çubuk şeklinde üretilen ve temperlenen her bir kompozisyon için eğme mukavemeti değerlerini gösteren grafik Şekil 4'te verilmiştir. Soğuk basma mukavemeti ile benzer sonuçlar gözlenmiştir. Reçine ve grafit girdileri ile üretilen RS1 kompozisyonunun eğme mukavemeti de soğuk basma mukavemet değerine benzer şekilde en yüksek iken pirolitik sıvı girdileri ile eğme mukavemet değerleri SBM değerlerinde olduğu gibi azalmaya başlamaktadır. Reçine ve grafit kullanılan malzemelerin elastik modülü değerleri yüksek iken, lastik atığının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün kullanılması ile üretilen MgO-C refrakter kompozisyonlarının elastik modülü değerleri daha düşüktür. En yüksek elastik modülü değerine RS1 kompozisyonunda, en düşük elastik modülü değerlerine ise RS2 malzemelerinde ulaşılmıştır.



Şekil 4. Kompozisyonların 3 nokta eğme testi grafiği

Figure 4. 3 Point bending test graphs of compositions

Kompozisyonların 3 noktalı eğme testi ile belirlenen elastik modülü değerleri Şekil 5'te belirtilmiştir.



Şekil 5. Kompozisyonların elastik modülü grafikleri

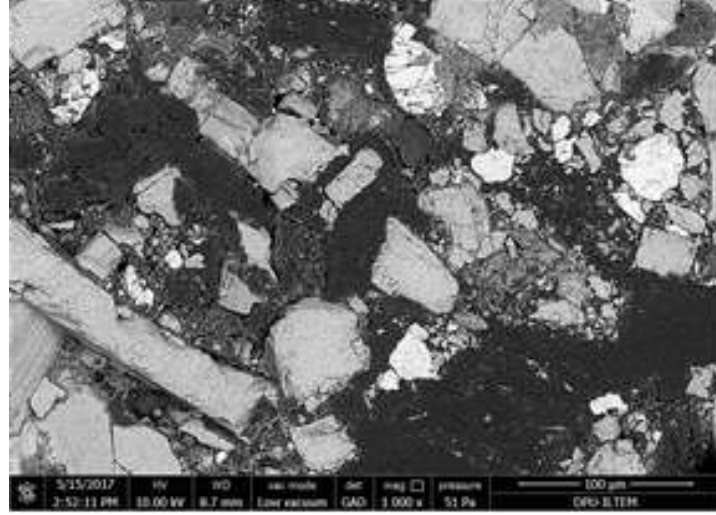
Figure 5. Elastic modulus graphs of compositions

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Karakterizasyon Sonuçları (Results of Characterization by Scanning Electron Microscopy-SEM)

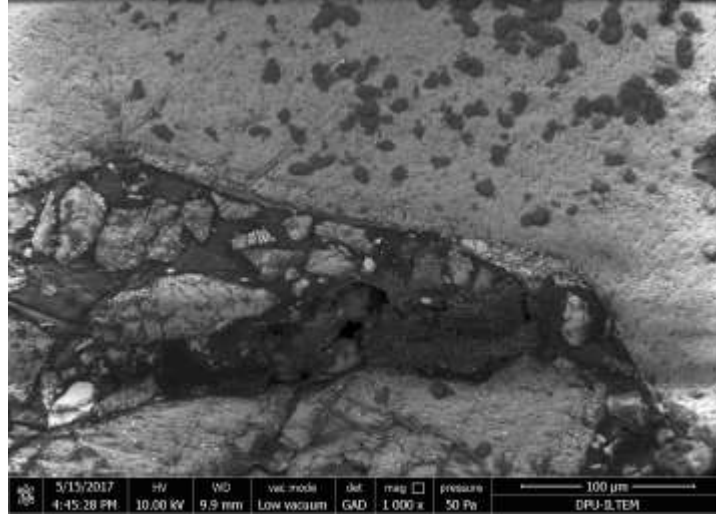
Laboratuvar ortamında üretilen RS1, RS2 ve RS3 numunelerinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Görüntülerde reçine ve grafit ile üretilen RS1 referans numunesinin, minimum gözeneğe sahip olduğu, iri ve ince MgO taneleri ve pul grafit tanelerinin reçine ile birlikte yoğun bir malzeme oluşturduğu görülmektedir. Açık gri ile görülen taneler MgO tanelerini, koyu gri ile gözlenen taneler ise pul grafit tanelerini göstermektedir. Açık renkli bölgeler ise MgO içerisinden gelen kalsiyum silikat esaslı fazlardır.

RS2 numunesinde kullanılan sıvı atığın, reçine kadar bağlayıcı bir özelliğe sahip olmadığı görüntüde bulunan gözeneklerden ve dağılımdan da görülmektedir. Kullanılan sıvı atığın malzeme üzerinde ıslatma etkisi olduğu manyezit üzerinde bıraktığı kirliliklerde görülmektedir. Fakat bağlayıcılık olarak istenilen etkiyi göstermemektedir.

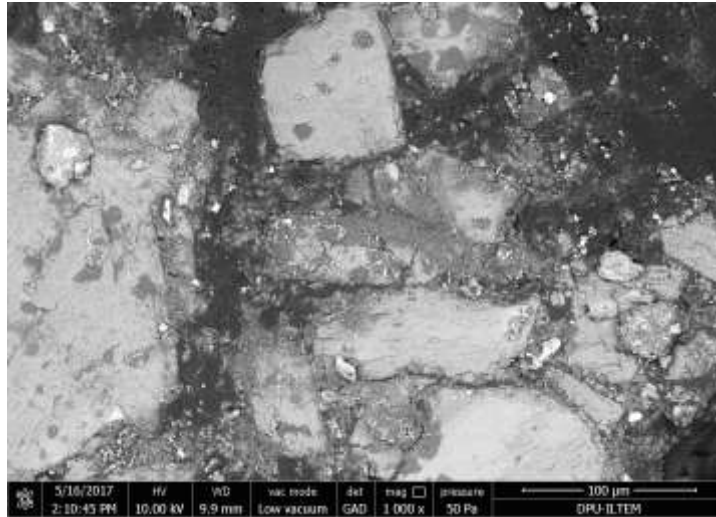
RS3 numunesinde sıvı atık ile reçinenin birlikte kullanımı, sadece sıvı atık kullanılan RS2 numunesine göre daha yoğun ve daha gözeneksiz bir yapı oluşturmuştur. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere reçinenin kullanıldığı RS1 ve RS3 numuneleri, sıvı atığın kullanıldığı RS2 numunesinden daha yoğundur ve grafit taneler ile MgO taneleri arasında RS2 numunesine göre daha iyi bağlanma gözlenmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. SEM ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri a) RS1, b) RS2 ve c) RS3

Figure 6. The back scattered electron images obtained by SEM a) RS1, b) RS2, c) RS3 Obtained by SEM

GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Kompozisyonların yoğunluk değerleri, açık gözenek miktarı azaldıkça artmaktadır. Tüm kompozisyonlar için yoğunluk değeri arttıkça ve % açık gözenek değeri azaldıkça SBM ve eğme mukavemeti değerlerinin de arttığı ve dolayısı ile gözenek mekanik özellikler üzerine olumsuz etki ettiği gözlenmiştir. En yüksek yoğunluk, SBM, eğme mukavemeti, elastik modülü değerlerine grafit ve reçine ile elde edilen RS1 numunesinde ulaşılmıştır.

Pirolitik sıvı girdisi arttıkça üretilen kompozisyonların yoğunluk, SBM, eğme mukavemeti, elastik modülü değerleri azalmaya başlamıştır. RS2 kompozisyonu en düşük yoğunluk ve en düşük mekanik özelliklere (SBM, eğme mukavemeti ve elastik modülü) sahiptir.

Genel olarak sıvı atık girdisi olan RS2 ve RS3 malzemelerde daha yüksek oranda Al_2O_3 ve SO_3 'e rastlanmıştır. Bu malzemelerin mekanik özellikleri RS1 malzemesinden daha kötüdür. S miktarının refrakter malzemelerde yüksek olmasının mekanik özelliklere olumsuz etki ettiği sonucuna ulaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Tübitak 115M371 numaralı proje tarafından desteklenmiştir. Verdiği teknik çalışma desteği için Nesibe Sevede Ülvan'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Ahmad, S., Ahmad, M.I., 2013, "Desulfurization of Oils; Produced from Pyrolysis of Scrap Tires", *NUST Journal of Engineering Sciences*, Vol. 6 (1), pp. 27-32.
- Aydın, H., İlkılıç, C., 2012, "Optimization of Fuel Production from Waste Vehicle Tires by Pyrolysis and Resembling to Diesel Fuel by Various Desulfurization Methods", *Fuel*, Vol. 102, pp. 605-612.
- British Standard *Testing of Engineering Ceramics*, 1989, BS 7134 Section 1.2.
- Gönüllü, M.T., 2004, "Atık Lastiklerin Yönetimi", *Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri*, İSO, İstanbul.
- Isayev, A., 2005, *Recycling of Rubber*, Science and Technology of Rubber, Editörler: Mark, J.E., Erman, B., Eirich, F.R., Elsevier, Akron, United States, 663-701.
- Köksal, N.S., "Magnezya Esaslı Refrakter Malzemelerde Mekanik özelliklerin YSA ile Belirlenmesi", 5. *Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09)*, Karabük, 13-15 Mayıs 2009.
- Leung, D.Y.C., Wang, C.L., 1998, "Kinetic Study of Scrap Tyre Pyrolysis and Combustion", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 45, pp. 153-69.
- Özgen, S., "Metalurji Sanayinde Grafit Oksit Refrakter Kompozitler", *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 5. Metalurji Kongresi*, Ankara, pp. 898-903, 21-25 Kasım 1988.
- Timuçin, M., Sesver, A., Sarioğlu N., 2014, "Elektrik Ark Ocağı Çelik Cürufalarında Faklı Oranlarda MgO Doygunluğunda Mg-C Tuğlanın Çözünürlük Davranışı", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 14, Özel Sayı 1, pp. 517-521.
- Unapumnuk, K., Keener, T.C., Lu, M., Liang, F., 2008, "Investigation into the Removal of Sulfur from Tire Derived Fuel by Pyrolysis", *Fuel*, Vol. 87, pp. 951-956.
- Yazla, C., 1984, "Grafitli Refrakter Malzemelerin Özellikleri", *Metalurji Dergisi*, Vol. 32, pp. 8-11.
- Wampler, T.P., 2007, *Applied Pyrolysis Handbook*, 2. basım, CRC Press, Boca Raton, U.S.A.