

## Araştırma Makalesi / Research Article

**Lastik Atığının Pirolyzi İle Elde Edilen Karbon Siyahı Kullanılarak Üretilen MgO-C Refrakter Tuğlanın Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Kükürt Miktarının Etkisi****Tuba BAHTLI<sup>1</sup>, Veysel Murat BOSTANCI<sup>2</sup>, Derya Yeşim HOPA<sup>3</sup>, Şerife Yalçın YASTI<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya<sup>2</sup>Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği ABD, Konya<sup>3</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar<sup>4</sup>Selçuk Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Konya

e-posta: taksoy@konya.edu.tr

Geliş Tarihi: 20.01.2017 ; Kabul Tarihi: 08.08.2017

**Özet****Anahtar kelimeler**Pirolyz; Lastik atığı;  
Kükürt, MgO-C,  
Refrakter, Mekanik  
özellik

Her geçen gün miktarı artan lastik atıklarının sebep olduğu problemleri önlemek ve refrakter sektöründe geri kazanımını sağlamak amacı ile yapılan bu çalışmada, piroliz parametrelerine bağlı olarak pirolitik karbon siyahı içerisindeki kükürt miktarının değişimi ve ayrıca, pirolitik katı ürün olan karbon siyahı kullanılarak üretilen MgO-C refrakter malzemelerinin yoğunluk, % açık gözenek ve soğuk basma mukavemeti (SBM) değerlerinin kükürt miktarı ile değişimi incelenmiştir. Kükürt miktarının azalması ile yoğunluk ve SBM değerlerinin arttığı, % açık gözenek değerlerinin ise azaldığı gözlemlenmiştir.

**Effect of Sulfur Content on the Physical and Mechanical Properties of MgO-C Refractory Bricks Produced by Using Carbon Black Obtained by Pyrolysis of Rubber Wastes****Abstract****Keywords**Pyrolysis;  
Rubber waste; Sulfur,  
MgO-C, Refractory,  
Mechanical property

In this study in order to prevent problems caused by increasing tire wastes every day and to provide recycling in the refractory sector, change in sulfur content in pyrolytic carbon black depending on pyrolysis parameters and also the density, % open porosity and cold compressive strength (CCS) values of the MgO-C refractory materials produced using pyrolytic solid carbon black product as a function of sulfur content were investigated. As the amount of sulfur decreased, the density and CCS values increased and the open pore % values decreased.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

**1. Giriş**

Magnezit karbon tuğlalar 1960'lı yılların ortalarında ABD'de geliştirilmiş fakat o zaman çelik üretiminde fazla kullanılmamıştır. 1970'li yılların sonlarında Japon çelik üreticileri su soğutmalı elektrik ark ocaklarında magnezit karbon tuğla kullanmışlardır.

Günümüzde elektrik ark ocaklarında, pota ocaklarında, bazik oksijen konventörlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Cürufa karşı ve korozyona

karşı direnci artırmak için kullanılan karbonun 3 türü bulunur. Bunlar:

- Bağlayıcı karbon
- Karbon siyahı
- Tabii grafit (DPT,2001)

Karbon, cüruf tarafından düşük ıslatılabilirliği nedeni ile tuğla içerisine cüruf penetrasyonunu engelleyici özelliğine sahiptir. Karbon ayrıca tuğlada termo mekanik kabuk düşmesi (spalling) durumunu

engelleyici role sahiptir. Bunun sebebi grafitin yüksek termal iletkenliğine ve düşük termal genleşmeye sahip olmasıdır (Gökçe, 2003).

Karbon kaynağı olarak kullanılan karbon siyahı atık lastiklerden piroliz işlemi sonucu elde edilmiştir. Yıllık olarak, dünyada yaklaşık  $5 \times 10^6$  ton araç lastiği geri dönüştürülmek üzere açığa çıkmaktadır ve bu atıkların %65-70'i doğrudan çevreye bırakılmaktadır (Uzun ve Yaman, 2014). ÖTL'ler (ömrünü tamamlamış lastikler) depolama alanlarında yığılma ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Yaklaşık olarak binek araba lastikleri 9 kg, kamyon lastikleri 54 kg ve otobüs lastikleri 45 kg'lık katı atık oluşumuna sebep olmaktadır (Martinez et al. 2013). Depolama alanlarını dolduran ÖTL'ler fare vb. haşerelere yuva olmakta ayrıca yangın tehlikesini de beraberinde getirmektedir. Bu sebeplerden dolayı ÖTL'lerin değerlendirilerek çevresel problemlerin önlenmesi ve aynı zamanda ekonomiye kazandırılması önemli bir ihtiyaçtır.

Bu sebeplerden dolayı lastik atıklarının sebep olduğu problemleri önlemek ve geri kazanımını sağlamak önem arz etmektedir. Bu çalışmada, refrakter sektörüne bir girdi olarak kazandırılması amaçlanan ve farklı piroliz parametrelerinde elde edilen pirolitik karbon siyahının kükürt miktarının, MgO-C refrakter tuğla için % açık gözenek, yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti (SBM) değerlerine etkisi incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Piroliz Deneyinin Yapılışı ve Kükürt Analizi

Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümündeki mevcut reaktör ile piroliz işlemi, 50 gram numunenin farklı koşullarda, maksimum sıcaklıkta 20 dakika bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. İri lastik atığı ( $0,850 \text{ mm} < D_p < 1,6 \text{ mm}$ ) ile ince lastik atığı ( $70 \mu\text{m} < D_p < 850 \mu\text{m}$ ) kullanılmıştır:

i) Piroliz deneyi azot atmosferinde  $20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ . ısıtma hızı ile  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  'de gerçekleştirilmiştir.

ii) Sıvı veriminin en yüksek olduğu  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  için  $20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ . ısıtma hızının yanı sıra  $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ . ve  $15 \text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı denenmiştir.

iii) Sıvı veriminin en yüksek olduğu  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı parametreleri için 0,5; 1; 1,5 L/dk azot akış hızı araştırılmıştır.

Kükürt miktarının tayini (% ağı.), Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) karbon-kükürt analiz cihazı (Met, Multilab) ile gerçekleştirilmiştir.

### 2.2. MgO-C Refrakter Malzemeleri Üretimi

% 10 karbon içeren MgO-C refrakter malzemesi olacak şekilde, manyezit ve pirolitik karbon siyahı ile % 2 toz novalak ve % 2 sıvı fenolik reçine karıştırılarak;  $\sim 100 \text{ MPa}$  (35 bar) basınç altında  $\sim 50 \text{ mm}$  çapında ve  $\sim 50 \text{ mm}$  boyunda silindir şeklinde şekillendirilmiştir.

Şekillendirilen numuneler Selçuk Üniversitesi Seramik bölümündeki Nüve marka MF 120 model kül fırını içerisinde 1.kademede  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat bekletilerek temperlenmiştir. Temperlemede  $5 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ 'lık ısıtma hızı kullanılmıştır.

### 2.3. Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü

Farklı kompozisyonda hazırlanan parçalar 2'şer saat kaynatılmıştır. Böylece porlarda yer alan havanın çıkarılması ve porların su ile dolması sağlanmıştır. Daha sonra Archimedes düzeneği hazırlanmıştır ve numuneler düzeneğe yerleştirilerek hassas terazide tartılmıştır ve kaynatılan numunelerin su içerisindeki ağırlıkları belirlenmiştir ( $W_b$ ). Sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi kâğıt mendil ile silinerek yüzeylerindeki suyu alınıp, yağ ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir ( $W_c$ ). Son aşama olarak parçalar etüvde kurutulduktan sonra, kuru ağırlıkları hassas terazide tartılarak belirlenmiştir ( $W_a$ ). % görünen porozite ve bulk yoğunluk aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Görünen Porozite} = (w_c - w_a) / (w_c - w_b) * 100 \quad (1.1)$$

$$\text{Yığınsal (Bulk) Yoğunluk} = w_a / (w_c - w_b) \quad (1.2)$$

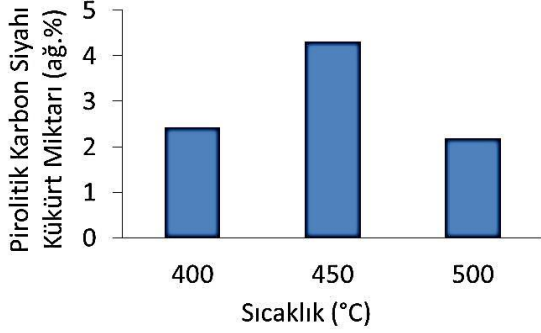
### 2.4. Soğuk Basma Mukavemeti Tayini

Şekillendirilen numunelere Necmettin Erbakan Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında Liya marka basma test cihazı kullanılarak  $4 \text{ kN/sn}$  hızda 200 ton yük uygulanmıştır. Okunan basınç değerleri (N); kesit alanına ( $\text{mm}^2$ ) bölünerek mukavemet değeri (MPa) hesaplanmıştır.

### 3. Bulgular

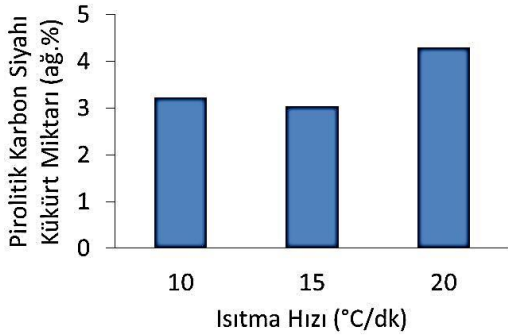
#### 3.1. Piroliz Parametrelerinin Kükürt Miktarına Etkisi

Sıcaklık, ısıtma hızı ve azot akış hızının bir fonksiyonu olarak katı ürünlerde; pirolitik sıvı ürün



Şekil 1. Piroliz sıcaklığının pirolitik karbon siyahı ürününün kükürt miktarına etkisi

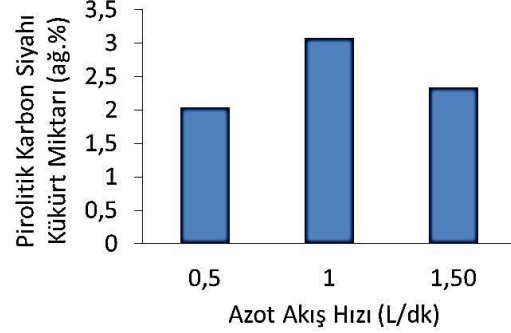
Hu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadaki sonuca benzer şekilde, piroliz sırasında oluşan kükürt içerikli bileşiklerin yüksek termal dayanımı nedeniyle, kükürdün büyük bölümü katı ürün içerisinde yer almıştır (Hu at al.2014). En az kükürt miktarına 500 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır.



Şekil 2. Piroliz ısıtma hızının pirolitik karbon siyahı ürününün kükürt miktarına etkisi

Şekil 2’de, ısıtma hızının kükürt miktarı üzerindeki etkileri görülmektedir. En düşük kükürt içeriğine 15°C/dk’lık ısıtma hızında ulaşılmıştır. Bu ısıtma hızında, kükürt içeren bileşiklerin gazlaşması maksimum seviyededir. Bu durum, gaz üründe en düşük kükürt miktarı ile kendisini göstermiştir.

verimi arttıkça kükürt miktarının arttığı gözlenmiştir. Sebep olarak, verim artışı ile sıvı ürünün katı üründen daha fazla ayrıştığı, kalan katı üründe kükürt miktarının yüzdesel olarak arttığı düşünülmektedir.



Şekil 3. Pirolizde azot akış hızının pirolitik karbon siyahı ürününün kükürt miktarına etkisi

İnert N<sub>2</sub> akış hızının artırılmasının, kükürt içerikli gazların ani şekilde sıcak bölgeden uzaklaşmasına sebep olarak diğer uçucular ve katı ile etkileşimde bulunamamasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Genel olarak sonuçlar değerlendirildiğinde, sıvı verimi en yüksek 450°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1L/dk N<sub>2</sub> akış hızında elde edilirken; katı üründe en düşük kükürt miktarına olanak sağlayan en etkin parametreler; 500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı ve 0,5L/dk N<sub>2</sub> akış hızıdır.

#### 3.2. MgO-C Refrakter Malzemelerin Kükürt Miktarına Bağlı Olarak Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Refrakter malzemeler; yüklendiği ağırlığı taşıyacak kadar mukavemetli olmalıdır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda deforme olmayacak, ısıl şoklara dayanacak ve bulunduğu ortamın kimyasal etkilerine karşı direnç gösterecek yani korozyon dirençleri yüksek olacak şekilde optimum gözenek ve yoğunluk değerlerine sahip olmalıdır.

Soğuk basma mukavemeti, yoğunluk, açık gözenek miktarları değerine göre; refrakterlerde katı üründeki kükürt miktarı, sıvı verimine göre daha önemli parametredir. Bu sebeple en düşük kükürt miktarına göre 500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı, 0,5lt/dk N<sub>2</sub> akış hızı; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve N<sub>2</sub> akış hızı parametreleri olarak seçilmiştir.

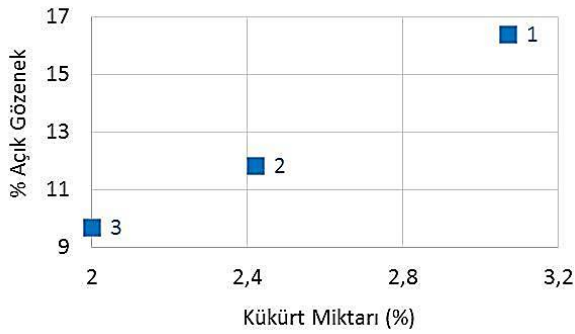
Tablo 1 incelendiğinde, kükürt miktarı en az olan piroliz parametrelerinde üretilen katı ürünün kullanıldığı M-2 ve M-3 numaralı MgO-C refrakter malzemelerin en iyi yoğunluk değerine sahip

olduğu görülmüştür. En iyi yoğunluğa sahip bu numunelerin S.B.M. değerinin en iyi olduğu ve % açık gözenek miktarının da en düşük olduğu gözlemlenmiştir.

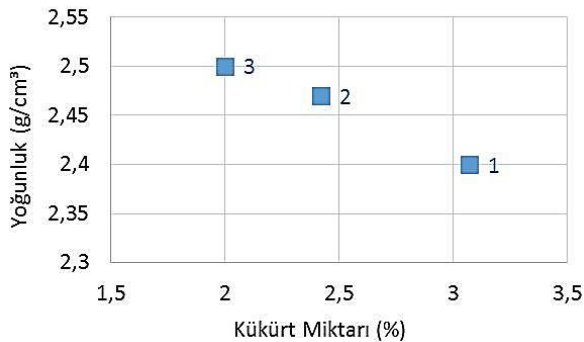
**Tablo 1.** Piroliz sonucu elde edilen karbon siyahı denemelerinin yoğunluk, S.B.M ve gözeneklilik sonuçları

Numune Numarası	Piroliz Parametreleri	Arşimed Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Soğuk Basma Mukavemeti (MPa)	Açık Gözenek (%)	Kükürt Miktarı (%)
M-1	450°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1 L/dk N <sub>2</sub>	2,40	31,28	16,41	3,07
M-2	500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı ve 0,5 L/dk N <sub>2</sub> (iri lastik atığı)	2,47	42,34	11,85	2,42
M-3	500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı ve 0,5 L/dk N <sub>2</sub> (ince lastik atığı)	2,50	45,18	9,69	2,00

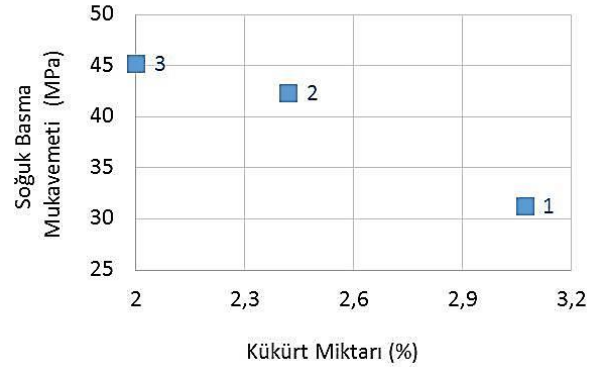
Katı malzemelerin kükürt miktarına bağlı % açık gözenek, yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti (S.B.M) grafikleri Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.



**Şekil 4.** Kükürt miktarına bağlı olarak değişen katı ürün %açık gözenek grafiği



**Şekil 5.** Kükürt miktarına bağlı olarak değişen katı ürün Yoğunluk - % kükürt miktarı grafiği



**Şekil 6.** Kükürt miktarına bağlı olarak değişen katı ürün soğuk basma mukavemeti (S.B.M) grafiği

Genel olarak, kükürt miktarı azaldıkça, bu ürünlerin kullanıldığı refrakter malzemelerin % açık gözenek miktarının da azaldığı, yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti değerlerinin ise arttığı belirlenmiştir. Lastik atığı boyutu azaldıkça yüzey alanı arttığından dolayı daha fazla ayrışma ve dolayısı ile daha düşük kükürt miktarı; buna bağlı olarak ta daha yüksek yoğunluk ve SBM değerleri elde edilmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Refrakter malzemeler % açık gözenek miktarı, yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti değerleri önemli değerlerdir. Yapılan çalışma göstermiştir ki, pirolitik karbon siyahı içerisindeki kükürt miktarı ile bu değerler önemli ölçüde değişmektedir. Genel

olarak, kükürt azaldıkça, MgO-C refrakter malzemelerin soğuk basma mukavemeti ve yoğunluk değerleri artmakta; %açık gözenek değerleri ise azalmaktadır. Bu durumda, refrakter sektörü için geri kullanımı düşünülen lastik atıklarının piroliz parametreleri olarak; literatürler yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi sıvı verimi değerinin en yüksek çıktığı parametreler değil, pirolitik katı içindeki kükürt miktarının en düşük çıktığı parametreler seçilmelidir. Bu çalışmada uygun piroliz parametreleri olarak 500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı ve 0,5L/dk N<sub>2</sub> akış hızı belirlenmiştir.

### **Teşekkür**

Bu çalışma 115M371 numaralı Tübitak projesi tarafından desteklenmiştir.

### **Kaynaklar**

- DPT, 2001. Taş Ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu. *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*, 2551, 19
- Gökçe, A.S., 2003. Antioksidan katkıların magnezya-karbon refrakterin oksidasyon davranışına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 97.
- Hu H., Fang Y., Liu H., Yu R., Luo G., Liu W., Li A., Yao H., 2014. The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires, *Chemosphere*, 97, 102–107.
- Martinez J.D., Puy, N., Murillo R., Garcia T., Navarro M. V., Mastral A.M., 2013. Waste Tyre Pyrolysis- A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 179–213.
- Uzun, B.B., ve Yaman, E., 2014. Atık Lastiklerin Katalitik Pirolizi Üzerine Bir İnceleme. *ISEM2014*, 995-1004.