



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**LASTİK-KAUÇUK ATIKLARINDAN PİROLİZ  
YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KARBON  
ÜRÜNLERİNİN MgO-KARBON REFRAKTER  
TUĞLALARDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Veysel Murat BOSTANCI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temmuz-2017  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Veysel Murat BOSTANCI tarafından hazırlanan “Lastik-Kauçuk Atıklarından Piroliz Yöntemi ile Elde Edilen Karbon Ürünlerinin MgO-Karbon Refrakter Tuğlalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 24/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Yrd. Doç. Dr. Şerife YALÇIN YASTI

.....

#### Danışman

Yrd. Doç. Dr. Tuba BAHTLI

.....

#### Üye

Yrd. Doç. Dr. Hakan Burak KARADAĞ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Tübitak tarafından 115M371 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Veysel Murat BOSTANCI

Tarih: 24/07/2017

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# LASTİK-KAUÇUK ATIKLARINDAN PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KARBON ÜRÜNLERİNİN MgO-KARBON REFRAKTER TUĞLALARDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Veysel Murat BOSTANCI

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuba BAHTLI

2017, 116 Sayfa

Jüri

Yrd. Doç. Dr. Tuba BAHTLI

Yrd. Doç. Dr. Hakan Burak KARADAĞ

Yrd. Doç. Dr. Şerife YALÇIN YASTI

Demir - Çelik sektöründe yaygın şekilde kullanılan karbon esaslı refrakterler, özellikle MgO-C refrakter için karbon miktarı, karbon tipi, manyezit tipi ve tane boyutu, bağlayıcı tipi (zift, reçine) ve tavlama sıcaklığı önemli değişkenlerdir. Bu çalışmada, doğada ömrünü tamamlamış atık olarak bulunan ve miktarı günden güne lastiklerin pirolizi ile geri kazanımı sonucu elde edilen katı ve sıvı karbon ürünlerin, MgO-C refrakterler için alternatif karbon kaynağı ve bağlayıcı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Lastik atıklarının refrakter sektöründe geri kazanımını sağlamak amacı ile, piroliz reaktöründe 500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı ve 0,5L/dk N<sub>2</sub> akış hızı parametreleri optimum parametreler olarak belirlenmiş ve bu parametrelerde elde edilen katı ve sıvı ürünün kükürt ve kül miktarları azaltılarak MgO-C refrakter malzemelerinin üretiminde kullanılmıştır. Üretilen refrakter malzemelerin % açık gözenek, yoğunluk ve soğuk basma mukavemet (SBM), üç noktalı eğme Mukavemet ve Elastik Modülü değerleri belirlenmiş, ısıl şok testleri yapılarak ısıl şok dayanımları belirlenmiş, refrakter sektöründe üretilmekte olan MgO-C refrakter tuğlaların özellikleri ile kıyaslanmıştır. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı ve kırık yüzey analizleri yapılarak mekanik özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Elementel Analizleri X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi ile ve faz analizleri de X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Atık Lastik, Geri Kazanım, Isıl şok, MgO-C, Piroliz, Refrakter, Taramalı Elektron Mikroskobu, Soğuk Basma Mukavemeti.

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

# **THE INVESTIGATION OF USABILITY FOR CARBON PRODUCTS OBTAINED FROM RUBBER WASTE BY A METHOD OF PYROLYSIS IN MgO-CARBON REFRACTORY BRICKS**

**Veysel Murat BOSTANCI**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN MECHANICAL ENGINEERING**

**Advisor: Asst. Prof. Dr. Tuba BAHTLI**

**2017, 116 Pages**

**Jury**

**Asst. Prof. Dr. Tuba BAHTLI**

**Asst. Prof. Dr. Hakan Burak KARADAĞ**

**Asst. Prof. Dr. Şerife YALÇIN YASTI**

Carbon content, carbon type, magnesite type and grain size, binder type (pitch, resin) and annealing temperatures are important variables for carbon-based refractories especially MgO-C refractory used in iron-steel industry. In this study, it was investigated the use of solid and liquid carbon products, obtained by pyrolysis recovery of waste tires whose amount from day by day, as an alternative carbon source and binder for MgO-C refractories.

In order to provide the recovery of tire waste in the refractory sector, the parameters of 500 °C, 15 °C/min heating rate and 0,5 L/min N<sub>2</sub> flow rate in pyrolysis reactor were determined as optimum parameters and then the amounts of sulfur and ash of pyrolytic solid and liquids obtained in those parameters decreased, used in the production of MgO-C refractory materials. Open porosity, density and cold compressive strength (SBM), three point bending strength and elastic modulus values of the produced refractory materials were determined, thermal shock tests were performed and thermal shock resistances were determined and compared with the properties of MgO-C refractory bricks produced in the refractory sector. In addition, it was correlated with mechanical properties and microstructure and fracture surface analysis by scanning electron microscopy (SEM). Elemental Analysis by X-ray Fluorescence (XRF) spectroscopy and phase analysis by X-Ray Diffraction (XRD) were performed.

**Keywords:** Cold Compressive Strength, MgO-C, Pyrolysis, Recycling, Refractory, Scanning Electron Microscope, Thermal Shock, Waste tire.

## ÖNSÖZ

Değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren başta danışmanım Yrd. Doç. Dr. Tuba BAHTLI'ya ve bu çalışmada büyük destekleri olan Yrd. Doç. Dr. Derya Yeşim HOPA, Yrd. Doç. Dr. Şerife YALÇIN YASTI, Yrd. Doç. Dr. Hakan Burak KARADAĞ ile Semih ÇAKIRLAR, Arif SARIKAYA ve Nesibe Sevde ÜLVAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Gösterdikleri sabır, anlayış ve destekle her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Veysel Murat BOSTANCI  
KONYA-2017



# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Refrakterin Tanımı ve Tarihi .....	2
1.2. Refrakterlerin Sınıflandırılması .....	4
1.2.1. Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırılması .....	5
1.3. Refrakterlerden Beklenen Başlıca Özellikler .....	7
1.4. Refrakter Malzemelerin Yapısal Özellikleri .....	9
1.4.1. Fiziksel Özellikler .....	9
1.4.1.1. Yoğunluk ve Porozite .....	9
1.4.1.2. Sıcakta ve Soğukta Mukavemet .....	10
1.4.1.2.1. Soğukta Basma Dayanımı .....	10
1.4.1.2.2. Soğuk Çatlama Modülü .....	10
1.4.1.2.3. Sıcak Çatlama Modülü .....	10
1.4.1.3. Aşınma Dayanımı .....	11
1.4.2. Kimyasal Özellikler .....	11
1.4.3. Seramik Özellikler .....	12
1.4.4. Termal Özellikler .....	13
1.4.4.1. Isıl Genleşme .....	13
1.4.4.2. Isıl Şok .....	13
1.4.5. Refrakterlerde Bağlayıcı Sistemler .....	13
1.4.6. Refrakter Üretiminde Kullanılan Katkılar .....	14
1.5. MgO-Karbon Refrakterler .....	14
1.5.1. Magnezya .....	16
1.5.1.1. Sinter Manyezit .....	18
1.5.1.2. Fused Manyezit .....	19
1.5.2. Grafit .....	19
1.5.3. Fenolik Reçine .....	22
1.5.4. Oksidasyon Önleyiciler (İnhibitör) .....	23
1.6. MgO-Karbon Refrakterlerin Kullanıldığı Yerler .....	23
1.6.1. BOF (Bazik Oksijen Fırını) .....	23
1.6.2. Elektrik Ark Fırını .....	24
1.6.3. Yüksek Fırın .....	25
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>26</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>27</b>

3.1. Atık Lastiğe/Kauçuğa Uygulanan Analizler.....	27
3.2. Atık Lastiklerin/Kauçuğun Pirolizi ve Piroliz Parametrelerinin Tayini .....	28
3.2.1. Piroliz Reaktörü .....	28
3.2.2. Piroliz Deneyinin Yapılışı .....	29
3.2.3. Atık Lastiğin Piroliz Parametrelerinin Belirlenmesi.....	30
3.2.4. Katı Ürüne Uygulanan Analizler .....	30
3.2.5. Sıvı Ürüne Uygulanan Analizler.....	31
3.2.6. Katı Ürün İyileştirme İşlemleri.....	31
3.2.6.1. Kükürt Giderimi.....	32
3.2.6.2. Kül Giderimi .....	32
3.2.6.3. Kül ve Kükürt Giderim Sonrası Analizler .....	33
3.2.7. Sıvı Ürün İyileştirme İşlemleri .....	33
3.3. Pirolitik Katı ve Sıvının Kükürt ve Kül Miktarlarının Etkilerinin Araştırılması için Malzemelerin Üretimi.....	34
3.4. MgO-C Refrakter Malzemelerin Reçete Tayini .....	35
3.5. MgO-C Refrakter Malzemelerin Şekillendirilmesi .....	38
3.6. MgO-C Refrakter Malzemelerin Temperlenmesi .....	39
3.7. Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü.....	39
3.8. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	40
3.8.1. Soğuk Basma Mukavemeti Testi .....	40
3.8.2. 3 Nokta Eğme Testi .....	40
3.9. Isıl Şok .....	41
3.10. Kırık Yüzey Analizi ve Mikroyapı Analizleri İçin Numune Hazırlama.....	41
3.11. X-Işını Kırınım XRD ve X-Işını Floresans XRF Analizleri.....	42
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>43</b>
4.1. Pul Grafit ve Karbon Siyahı Numunelerinin TG-DTA Analizleri .....	43
4.2. Atık Lastik ve Fenolik Reçinenin Özellikleri .....	45
4.3. Piroliz Koşullarının Ürün Verimleri Üzerine Etkileri .....	47
4.4. Piroliz Parametrelerinin (sıcaklık, ısıtma hızı ve azot akış hızı) pirolitik ürünlerin kükürt miktarına etkisi .....	50
4.5. Pirolitik Sıvı ve Katı Ürünlerin Piroliz ve İyileştirme Sonrası Analiz Sonuçları	53
4.5.1. Pirolitik Katı Ürünün Analiz Sonuçları .....	53
4.5.2. Pirolitik Sıvı Ürünün Analiz Sonuçları.....	57
4.6. Piroliz Parametrelerine Bağlı Olarak Elde Edilen Atıklarla Yapılan Denemelerin Mekanik (Soğuk Basma Testi) ve Yoğunluk Tayini .....	64
4.7. Katı ve Sıvı Pirolitik Ürünlerin İyileştirilmesi Sonrası SBM, Yoğunluk ve Açık Gözenek Değerleri .....	68
4.8. MgO-C Refrakter Malzemelerin % Açık Gözenek ve Yoğunluk Tayini .....	71
4.9. MgO-C Refrakter Malzemelerin XRD ve XRF Analiz Sonuçları.....	72
4.10. MgO-C Refrakter Malzemelerin Mekanik Özellikleri .....	78
4.10.1. MgO-C Refrakter Malzemelerin Soğuk Basma Mukavemeti Sonuçları .....	78
4.10.2. MgO-C Refrakter Malzemelerin 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları .....	80
4.11. MgO-C Refrakter Malzemelerin Isıl Şok Test Sonuçları .....	82
4.12. MgO-C Refrakter Malzemelerin Mikroyapı ve Kırık Yüzey Analizleri .....	86
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>111</b>
5.1 Sonuçlar .....	111
5.2 Öneriler .....	112

<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>113</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>116</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- μ- Mikron
- Å- Angstrom ( $10^{-10}$ m)
- σ- Mukavemet (MPa)
- E- Elastik Modül ( $N/m^2$ )
- θ- Temas Açısı

### Kısaltmalar

- TSE- Türk Standartları Enstitüsü
- DPT- Devlet Planlama Teşkilatı
- ISO- Uluslararası Standartlar Teşkilatı
- MÖ- Milattan Önce
- ABD- Amerika Birleşik Devletleri
- BOF- Bazık Oksijen Fırını
- EAF- Elektrik Ark Fırını
- SBM- Soğuk Basma Mukavemeti
- XRD- Faz Analizi
- XRF- Kimyasal Analiz
- TG- Termogravimetrik Analiz
- DTG- Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
- SEM- Taramalı Elektron Mikroskobu
- GC/MS- Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
- ASTM- Amerikan Malzeme Standart Birimi
- TUAM- Teknolojik Uygulamalar ve Araştırma Merkezi
- DAL- Doğaltaş Analiz Laboratuvarı
- BİBAM- Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi
- EDX- Enerji Yayımlı X-Işınları

## 1. GİRİŞ

MgO ile Grafit kullanılarak yapılan MgO-C refrakterler genellikle yüksek fırınlarda, ark ocaklarında, pota ocaklarında, bazik oksijen konventörlerinde, metal ergitmede kullanılan çeşitli potalarda, cüruf ve sıvı metal akıtma kapaklarında kullanılırlar (Van Vlack, 1964).

MgO-Karbon refrakterler 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 refrakterler 1970'li yılların sonunda bulunmuş olup gelişimi günümüzde hala devam etmektedir (Timuçin, 2014).

Magnezya refrakterlerde grafit, iki önemli özelliğe sahip olması nedeniyle ilave edilmektedir:

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

Grafit, yüzey enerjisi düşük olması nedeni ile eriyikler tarafından ıslanmazlık özelliğine sahiptir. Bu onun eriyikle temas ettiğinde ortaya çıkan temas açısının  $\theta > 90^\circ$  olmasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde grafit cüruftan etkilenmez ve tuğladaki magnezya fazını cüruf korozyonundan korur. Tuğlada bulunan magnezya fazı da refraktere yüksek mukavemet sağladığından, çok farklı iki malzeme birbirini tamamlayıcı özellik göstermiş olur (Özgen, 1988). Ayrıca grafitin yüksek bir ısı iletkenliğe sahip olması, magnezya-grafit kompozit refrakterlerin termal şoklara yüksek direnç göstermesine neden olmaktadır (Özşahin, 1993, Yazla, 1984, Dıdier, 1987).

MgO-Karbon refrakterlerin üretimi, iki ana bileşenin (MgO ve grafit) preslenmesine dayanmaktadır. Ancak bu bileşenler oldukça değişik yapılara sahiptirler. Presleme işlemi sırasında grafit pulları deforme olup magnezya tanelerinin etrafını sararlar. Bu tip bir davranış, presleme kabiliyetinin artmasına ve dolayısıyla preslenen malzemedeki porozite miktarının azalmasına neden olur. Toz preslemede doğru tane boyut dağılımını seçmek, poroziteyi presleme işlemi sonucunda minimum seviyede tutmak açısından en önemli parametredir (Gökçe, 2003).

Lastikler; ağırlıkça %60-65 oranında kauçuk, %25-35 karbon siyahı ve geri kalanı hızlandırıcı ve dolgu maddelerinden oluşan termoset polimerlerdir (Leung, 1998). Kükürt içeriği, organik kükürt bileşiği olan hızlandırıcıların ilavesinden

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 bir malzeme oluşmaktadır (Isayev, 2005).

Atık lastiklerin değerlendirilmesi konusunda birçok uygulama mevcuttur. Atık lastiklerin enerji üretimi amacıyla geri kazanım yöntemlerinden başlıcaları; güç santrallerinde (termik değerlendirme) kullanım, lastik üretim sürecinde kullanım ve çimento fırınlarında kullanımlarıdır (Gönüllü, 2004). Atık lastiklerin hammadde olarak değerlendirilmesine yönelik olarak kullanılan piroliz yöntemi, atık lastiklerden yakıt ve petrokimyasal maddeler üretimine olanak tanıyan bir termokimyasal prosestir. Piroliz termal distilasyon olarak da adlandırılan, oksijensiz bir atmosferde ısı etkisiyle kimyasal bağların kırılması işlemidir (Wampler, 2007). Başka bir ifadeyle piroliz, biyokütle ya da polimer gibi maddelerin oksijensiz ortamda genellikle 300-650°C aralığında belirli bekleme sürelerinde termokimyasal olarak bozundurulması işlemidir. Bu süreç sırasında büyük karmaşık hidrokarbon zincirleri kısmen küçük ve basit yapılara kırılarak gaz, sıvı ve char (katı) olmak üzere üç temel ürüne dönüşür. Sıvı ürün genelde pirolitik yağ olarak adlandırılmaktadır ve katran ve ağır hidrokarbonlardan oluşur. 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, 2012, Ahmad, 2013, Unapumnuk, 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 tez çalışmasında, yıllardır birikmiş olan ve miktarı günden güne artan, çevreye zararlı etkiler bırakan lastik/kauçuk atıklarından piroliz yöntemi ile sağlanan katı ve sıvı karbon ürünlerin MgO-C refrakter tuğlalar için alternatif karbon kaynağı ve bağlayıcı olarak kullanılabilmesi araştırılmaktadır.

### **1.1. Refrakterin Tanımı ve Tarihi**

Refrakter terimi Latince kökenli bir kelime olup “refractorius” den gelmekte ve stubborn yani inatçı manasına, diğer bir deyişle yüksek sıcaklıklara dayanıklı manasına gelmektedir. Refrakterlerin genel tanımı ise şu şekilde yapılabilir; yüksek sıcaklıklara

dayanabilen, yüksek sıcaklıklarda ve bulunduğu atmosfer ortamında fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyabilen malzemelerdir. Bu nedenle; yüksek sıcaklıklara dayanabilen, yüksek sıcaklıklarda özelliklerini kaybetmeden koruyabilen herhangi bir malzeme bu isimle anılabilir. ISO ve buna dayanan TSE'nin tanımlama ve sınıflandırması oldukça farklıdır. ISO 1927-1975 (E), ISO 1109-1975 (E), TSE 2335 ve TSE 2334'e göre bu tanımlama "Ateşe dayanıklı (refrakter) malzeme; metaller ve metal alaşımları dışında olup, ateşe dayanıklılık sıcaklığı 1500°C'den az olmayan malzeme ve mamüllerdir." şeklinde yapılmıştır.

Seramik teknolojisinin bir kolu olan refrakter sanayisinde, demir-çelik, demir dışı metaller sanayisi, çimento sanayisi, seramik ve kimya sanayisi gibi temel sanayi kollarının önemli bir yan girdisi olan refrakter malzemeler üretilmektedir.

Fırın tipi, üretim teknolojisi ve üretim cinsine göre fırınlarda uygulanan prosesler değişmekte ve her değişen proses, değişik tür ve özelliklerde refrakter kullanmayı gerektirmektedir. Bu nedenle çok değişik refrakterler üretilmektedir.

Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir:

- Elektriği iyi iletmezler,
- Yük altında kırılmandır,
- Erime noktaları yüksektir,
- Havada stabildir,
- Oksidasyona maruz kalmazlar,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir (Yarbil, 2012).

Refrakter malzemelerin tarihinin ateşin bulunuşuyla paralel olduğunu düşünürsek, insanlık tarihi kadar eski bir malzeme olduğunu da söyleyebiliriz. Yapılan araştırmalara göre ilk tuğla M.Ö. 3200-2600 yılları arasında I. Mısır Hanedanlığında kalıplanmıştır. 18. yy'in ortalarında İngiltere'de ilk modern şekilli refrakter malzemeler inşaat tuğlası üretim metoduyla üretilmiştir. Son elli yılda ise özellikle demir-çelik sanayindeki gelişmelere paralel olarak refrakter sanayide büyük gelişme kaydetmiştir.

Dünyada refrakter malzemelerin tarihsel gelişimi şu şekildedir:

- 1820 Demir ve çelik endüstrisi için silika tuğlaların geliştirilmesine başlandı ve ateşkili tuğlaların gaz retort'larında kullanımına gidildi.
- 1860 Magnezitin refrakter malzeme olarak kullanımı düşünüldü. Bundan 20 yıl sonra magnezit tuğla Avusturya'da geliştirildi.
- 1870 Düşük demirli Boksitten refrakter potalar üretildi.

- 1880 Krom cevheri tuğlaları fırınlarda kullanılmaya başlandı.
- 1892 ABD’de SiC başarılı olarak üretildi.
- 1914 Plastisi ateşkili karışımı geliştirildi.
- 1928 ABD’de fused cast refrakterlerin üretimine başlandı.
- 1945 Seramik fiber ve fiber ürünlerinin ilk gelişimi.

Ülkemizde ise çağdaş anlamda refrakter malzeme olarak ilk üretim 1934 yılında Kırıkkale Çelik Fabrikasının ürettiği Sinter Manyezit’ tir. Bunu 1949 yılında kurulan “Filyos Ateş Tuğla Sanayi Tic. A.Ş.” , 1967’ de son şeklini alan “Haznedar Ateş Tuğla Sanayi A.Ş.”, 1963’de yabancı sermaye ile kurulan "Manyezit A.Ş.", 1968’ de çalışmaya başlayan “Konya Krom Manyezit Tuğla Sanayi A.Ş.”, Kütahya’ da 1972’ de kurulan "Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş." ve Kütahya-Tavşanlı yakınlarında faaliyet gösteren "Continental Magnesite" izlemiştir. Süperateş İstanbul’daki fabrikasında Alümina Silikat, şekilli ve şekilsiz ürünler ile grafitli manyezit karbon tuğla da üretmektedir.

Bunların yanı sıra Bazik Ateş Tuğla Tic. Ve San. Ltd. Şti., Metamin, Asmaş, Çukurova, Remsan ve Refsan firmaları da bu alanda çeşitli şekillerde faaliyet göstermektedir (DPT, 2001).

## 1.2. Refrakterlerin Sınıflandırılması

Refrakter malzemeler esas alınan pek çok kritere göre sınıflandırılabilen ve pratikte bu sınıflandırmalar az veya çok yaygınlıkta kullanılmaktadır. Sınıflandırma için dikkate alınan kriter değiştikçe yeni bir sınıflandırma ortaya çıkacağından, refrakterlerin sınıflandırılması çok güçtür. Çünkü dikkate alınacak kriterler çok fazladır ve yapılacak sınıflandırmaların birçoğunda bazı sınıflar birbiri içine girmektedir. Bu sınıflandırmalar;

- Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma
- Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma
- Hammadde Kaynağına Göre Sınıflandırma
- Ergime Noktasına Göre Sınıflandırma
- Üretim Metoduna Göre Sınıflandırma

Bunların içinde en yaygın olarak kullanılanı ise kimyasal karaktere göre sınıflandırmadır. (Şahin, 2012).

## 1.2.1. Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırılması

### 1.2.1.1. Asidik Karakterli Refrakterler

$\text{SiO}_2$  oranı yüksek olan refrakterlere asidik refrakterler denir. Asidik refrakterlerin bazıları şunlardır:

- Şamot
- Silika ( $\text{SiO}_2$ )
- Silimanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )
- Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )
- Zirkon ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ )
- Zirkonya ( $\text{ZrO}_2$ )

Asidik refrakterler, ısısı devamlılık arz eden fırınların kemerlerinde asidik karakterli cürüflara karşı kullanılır. Ayrıca asidik refrakterler, metalürji sanayinde asit yöntemle çalışan çelik üretim fırınlarında, cam fırınlarında, kok fırınlarında ve tünel seramik fırınlarının kemerlerinde kullanılırlar.

Silika tuğlalar,  $\text{SiO}_2$  içeren kuvarsit, ganister, kumtaşı, silis kumu, kuvars gibi doğal maddeler ile %1-2.5 kadar sönmüş kirecin ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) oluşturduğu karışımın yüksek basınçlı preslerde basılmasıyla şekillendirilir. Silika tuğlalar  $1400-1500^\circ\text{C}$ 'larda çok yavaş ısıtılarak pişirilir. Pişme süresi yaklaşık 2-3 hafta sürer. Fırının veya tuğlaların soğutulması da yavaş olmalıdır. Silika tuğlaların temel faz yapısı tridimittir. Kuvars kristobalit, tridimit dönüşümünde tepkime hızının artırılabilmesi için %1-1.5  $\text{Na}_2\text{O}$  ve %1-1.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşimine ilave edilir.

Asidik refrakterlerin kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir:

- Cam endüstrisinde cam eritme fırınlarında
- Demir çelik endüstrisinde asidik yöntemle çalışan metalürji fırınlarında (yüksek fırın, ark fırınları, sıcak metal tankları)
- Çimento endüstrisinde döner fırınlarında
- Antrasit kömürlerden kok ve gaz elde etme fırınlarında
- Seramik sanayinde pişirme fırınlarında
- Termik santrallerde
- Kimya endüstrisinin çeşitli dallarında kullanılan fırınlarında
- Sobaların iç kapsamlarında ve şöminelerde

- Elektrik ocaklarında rezistans yuvasında
- Kalorifer kazanlarının ateş bölgesinde
- Kireç kalsine fırınlarında
- Metal döküm sistemlerinde pota tıkaçları, metal akıtma yolluklarında kullanılmaktadır.

Asidik refrakterlerin kullanım için örülmelerinde genleşmeleri dikkate alınarak derz boşlukları bırakılması gerekmektedir.

Tuğlaların örülmesinin sağlıklı olabilmesi için yapıştırıcı olarak kullanılan harçlarında aynı özellikteki refrakter malzemelerden hazırlanmış olması gerekmektedir.

Aynı refrakter malzemeler ile refrakter beton harçları da hazırlanabilir. Beton harçları ile bazı refrakter ürünler daha önce hazırlanan kalıplar içine dökülerek üretilirler. Sıvı haldeki refrakter harçları aynı zamanda püskürtme sureti ile sıva şeklinde de kullanılabilir (Şahin, 2012).

#### **1.2.1.2. Bazik Karakterli Refrakterler**

CaO ve MgO gibi bazik oksitler içerirler. Bunlara magnezit özellikli refrakterler de denir. Magnezit refrakterlerin temel hammaddesi kalsine edilmiş MgO'dir. Bazik refrakterlerin bazıları:

- Magnezit (MgO periklas kristali)
- Magnezit-Krom (MgO ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Dolomit (MgO. CaO)
- Forsterit (2MgO. SiO<sub>2</sub>)
- Krom-Magnezit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO)
- Kromit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Bazik refrakterler, bazik özellikli cürüflara ve yüksek ısıya dayanıklılık gösterdikleri için bazik karakterli fırınlarda kullanılırlar. Bunların bazı kullanım alanları şunlardır:

- Siemens martin fırınları
- LD konvertörleri
- Bazik ark ocakları
- Çimento fırınları (Şahin, 2012).

### 1.2.1.3. Nötr Karakterli Refrakterler

Kimyasal özellikleri bakımından hem aside hem baza dayanıklılık özelliğine sahip refrakterlerdir.  $Al_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  gibi oksitleri ve C, SiC gibi oksit olmayan bileşimlerden oluşurlar. Bunlardan bazıları:

- Boksit ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$  veya  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )
- Alümina ( $Al_2O_3$ )
- Karbon (Karbon bileşenli refrakterler: zift, grafit, katran)
- Silisyum Karbür (SiC)
- Kromit ( $Cr_2O_3$ )

Nötr refrakterler, metalürji sanayinde asit ve bazik refrakterlerin birbirini etkilememesi için bu iki refrakter cinsi arasında nötr bir yüzey yaratmak üzere kullanılırlar. Bazik ve asidik cüruflar birleştikleri noktada bileşimlerinden oluşan sıvı fırın duvarlarını etkiler, araya konulan nötr refrakterler bu etkilenmeyi önler.

Karbon refrakterler kül miktarları çok düşük olan kok kömürü tozlarının zift ile karıştırılması ile şekillendirilirler ve genellikle yüksek fırınlarda kullanılırlar. Grafit, zift ve şamot kullanarak yapılan grafit refrakterler metal ergitmede kullanılan çeşitli potalarda, yüksek fırınlarda, cüruf ve sıvı metal akıtma kapaklarında kullanılırlar (Şahin, 2012).

### 1.3. Refrakterlerden Beklenen Başlıca Özellikler

Yüksek sıcaklıklara deforme olmadan, ergimeden kullanılma amacına yönelik dayanım özelliği beklenmektedir. Sıcaklığın yanında refrakter malzemenin kullanıldığı atmosfer de refrakter malzemenin özelliklerini etkiler. Dolayısıyla malzeme yüksek sıcaklıklarda bulunduğu fırın atmosferinde biçimini ve rijitliğini korumalıdır. Yani mekanik etkilere veya fiziksel aşınmalara karşı dirençli olmalıdır.

Yüksek ısılarda yüklendiği ağırlığı deforme olmadan ve ezilmeden taşımalıdır.

Termal şoklara (yani ani ısıtma ve soğutma şoklarına) dayanmalı, ufalanmamalı, çatlayıp dökülmemelidir.

Devamlı doldurulup boşaltılan şarjardan doğan sürtünmeye ve erozyona karşı dirençli olmalıdır.

Bulunduğu ortamın kimyasal etkilerine direnç göstermelidir. Yani ortamdaki korozif kimyasallara karşı dirençli olmalıdır. Pişme ve ergime sırasında oluşan ergimiş metal, metal buharları SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> gibi gazlara, su buharı, klor gibi malzeme ve kimyasalların etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır.

Yerine göre ısıyı izole eden, yerine göre ısıyı iyi ileten (yalıtkanlık veya iletkenlik) gaz geçirgenliği ve geçirmezliği gibi özel istekleri karşılamalıdır.

Yüksek sıcaklıkta ve ısı değişimlerinde boyut değişmesi hiç veya çok az olma gibi çok yönlü özelliklere sahip olmalıdır.

**Çizelge 1.1.** Refrakter Tüketiminin Sektörel Dağılımı (DPT, 2006)

Ürünler	Sektörel Dağılım (%)
Demir - Çelik	69,1
Çimento	8,9
Bakır	0,4
Blister Bakır	1,64
Metalurji	1,2
Şişe - Cam	1,7
Kireç (Şeker)	0,9
Kireç	0,4
Döküm	0,9
Diğer	14,9

Kullanım amacına göre çeşitli refrakter bulunmaktadır. Bahsi edilen özellikler de bu değişik refrakterlerin çeşitli özellikleridir. Tüm refrakterler aynı özellikte olmayıp kullanım yeri ve amacına göre gerekli olan özellikler üretim sırasındaki özel hammadde reçete, şekillendirme ve pişirim ile sağlanır. Bu nedenle, refrakter seçimi yapılırken aşağıdaki hususlar göz önünde bulundurulmalıdır;

- Refrakter malzemenin kullanılacağı yer,
- Sistemin kesintili mi yoksa sürekli mi çalıştırılacağı,
- Sistemde kullanılacak yakıt çeşidinin refrakter malzeme üzerine etkisi,
- Fırının işletme sıcaklığı, refrakter malzemenin kullanıldığı yerdeki sıcaklık nedir, kesintili çalışmada en yüksek ve düşük sıcaklıklar ve çalışma periyodu,
- Ergitilen malzeme, fırın atmosferi, cüruf ve uçucu küllerin refrakter malzeme üzerine kimyasal etkisi,
- Muhtemel mekanik zorlamalar ve bunların büyüklükleri,
- Eğer fırın tuğlaların değiştirilmesine ihtiyaç duyuluyorsa daha önceden kullanılan refrakter malzeme çeşidi ve kullanılan bu refrakter malzemelerin işletme koşullarına bağlı olarak performansları nasıldır (Şahin, 2012).

**Çizelge 1.2.** Demir-çelik sektöründe refrakter kullanım oranları

Kullanım Alanları	Kullanım Oranı (%)
Yüksek Fırımlar	10-15
Torpidolar	3-6
Çelikhane	60-70
Döküm Potaları	40-50
Konvertörler	16-18
Metal Potaları	1-2
Sürekli Döküm	12-14
Sıcak Haddehane	4-7
Soğuk Haddehane	0,5-1,5

#### 1.4. Refrakter Malzemelerin Yapısal Özellikleri

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve kullanıldıkları yere göre değişen sıcaklıklarda termal gerinim ve zorlanmalara, katı, sıvı ve gaz difüzyonlarından dolayı erozyona ya da korozyona ve mekaniksel aşınmalara maruz bırakılırlar. Kullanılacağı yere göre uygun özelliklerde farklı refrakter ürünler tasarlanır ve üretilir. Genellikle refrakter özellikleri yapılan uygun testlerle öngörülür, doğrudan test yapmanın uygun olmadığı refrakterler için bilgi ve deneyimler öngörüdür. Refrakter özelliklerini test etme gerçek uygulamadaki bir refrakterin performansını büyük olasılıkla gösterir (Banerjee, 2004).

##### 1.4.1. Fiziksel Özellikler

Refrakter malzemeler, kullanım ve performansını gösteren fiziksel özellikleri ile nitelendirilirler. Test için hazırlanan refrakter malzeme numunesinin fiziksel görünüşü uygulanan test sonucunu doğru elde etmek için çok önemlidir. Yoğunluk ve porozite, sıcak ve soğuk mukavemet ve aşınma özellikleri ASTM test standartları ile belirlenir ve bu nedenle malzemeler fiziksel test sonuçlarına göre sınıflandırılır ve karakterize edilirler (Banerjee, 2004).

##### 1.4.1.1. Yoğunluk ve Porozite

Standart metotlarla belirlenen porozite ve yoğunluk değerleri, spesifik kullanımlarda tavsiye için kullanılır. Genelde daha yüksek yoğunluk daha düşük

poroziteye işaret eder. Ayrıca dayanım, aşınma ve ayrıca gaz difüzyonu gibi diğer fiziksel özellikler refrakterin porozitesi ve yoğunluğu ile ilgilidir (Banerjee, 2004).

#### **1.4.1.2. Sıcakta ve Soğukta Mukavemet**

Sıcak ve soğuk koşullarda fiziksel mukavemet, bir refrakterin yerinde kullanılması gibi ölçülerek nitelendirilirler. Soğuk mukavemet refrakterin işlenmesi ve yüklemesi hakkında bilgi verirken sıcak mukavemet değişen sıcaklıklarda nasıl kullanılacağını gösterir. Şekillendirme prosesi süresince ilk mukavemet gelişir. Şekillendirilmiş refrakterler için sonraki mukavemet pişirme prosesi süresi süresince gelişir. Monolitik refrakterler için başlangıçtaki dayanım yüklemeye ya da geçici şekillendirme süresince uygulamalar için son dayanım gelişir. Refrakterlerin mukavemetleri, soğuk çatlama modülü ya da sıcak çatlama modülü, soğuk basma mukavemeti şeklinde ölçülür (Banerjee, 2004).

##### **1.4.1.2.1. Soğukta Basma Dayanımı**

Refrakterlerin soğuk basma mukavemetleri kullanılacağı yerdeki uygunluğu ile ilgili bilgi verir. Bu test tanelerin ve bağlayıcı sistemlerin dayanımı için refrakter ölçümünün bir karmasıdır (Banerjee, 2004).

##### **1.4.1.2.2. Soğuk Çatlama Modülü**

Bir refrakter malzemenin soğuk çatlama modülü esneme dayanımını ve kullanılacağı yerdeki uygunluğunu gösterir. Bu test refrakter üründe bağlayıcı sistemin dayanımını gösterir. Test oda sıcaklığında yapıldığında sadece kullanılacağı yerdeki uygunluğunu gösterir (Banerjee, 2004).

##### **1.4.1.2.3. Sıcak Çatlama Modülü**

Sıcak çatlama modülü, yükselen sıcaklıklarda refrakter malzemenin esneme dayanımı ile ilgili bilgi sağlar. Çünkü refrakterler yükselen sıcaklıklarda kullanılır, sıcak çatlama modülü yüksek sıcaklıklarda refrakterlik performansı ve uygunluğunu

doğrulayan bir göstergedir. Ayrıca son yıllarda sıcak çatlama modülü, refrakter kullanımı ve seçiminde en önemli etkidir (Banerjee, 2004).

#### 1.4.1.3. Aşınma Dayanımı

Aşınma dayanımı refrakterlerin fiziksel, aynı zamanda mekaniksel özelliklerinden birisidir, bağlanmış yapılardaki tanelerin kendi sertliğine ve ayrıca tane boyutu, porozite ya da bağlayıcı gibi mikro yapısal özelliklere bağlıdır.

Bu deneyde, doğru açıldaki yüzeyde basınçlı hava ile SiC taneleri tarafından tahrip edilen aşınmış malzemenin hacmi ölçülür (Banerjee, 2004).

#### 1.4.2. Kimyasal Özellikler

Refrakterlerin kimyasal özellikleri, refrakter tanelerin kimyasal analizleriyle, bağlanma özellikleriyle ve yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında sıvı fazın etkilerine dayanım yetenekleriyle tanımlanır. Refrakter bir malzemenin kimyasal özellikleri öncelikle kimyasal kompozisyonları ile belirlenir. Ayrıca refrakterlerin bağlayıcı sistemleri de özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Refrakterlerin kalitesini belirleyen en önemli kriterlerden birisi korozyona olan dayanımlarıdır (Banerjee, 2004).

Refrakterler, yüksek sıcaklıklarda korozif sıvılardan (cüruf içeren sıvılar) dolayı korozyona maruz kalırlar (Banerjee, 2004). Cüruflar değişik oksitlerin (kalsiya, silika, alümina ve magnezya vd.) karışımından meydana gelen karmaşık bir karışımdır (Gürel, 2009).

Ergimiş cüruflarla refrakter temas halindeyken sınır bölgedeki refrakter kompozisyonunda konsantrasyon değişimi oluşur. Refrakter bileşenleri ara yüzeydeki ince tabakaya doğru difüze olurlar ve sıvı içinde çözünürler. Ara yüzeydeki ince tabaka çözünme oranını etkiler (Banerjee, 2004). Cürufun mevcut olduğu ve temas ettiği yüzeylerde hasar meydana gelir. Genelde, cüruftan kaynaklanan korozyon sonucu gerçekleşen bozunma mekaniksel bozunmadan daha etkilidir (Gürel, 2009).

Refrakterler korozyona maruz kaldıklarında, korozyonun refrakter yüzeyini etkileme derecesi refrakter tanelerine ve refrakterlerin bağlanma özelliklerine bağlıdır. Refrakterlerde korozyona, sıvı, gaz-sıvı ya da katı reaksiyonlarının etkileşiminde çözünme gibi mekanizmalardan dolayı oluşabilir. Ayrıca korozyon gözeneklerde gaz ya

da sıvıların penetrasyonundan (nüfuz etmelerinden) dolayı da oluşabilir (Banerjee, 2004).

Gözeneklerden içeri doğru sızan cürufların refrakter karakteristiğini değiştirdiği açıklanmıştır (Gürel, 2009). Genellikle korozyon bu faktörlerden birkaçının kombinasyonu ile oluşur. Bir sıvıda ki (eriyikteki) refrakterin çözünme oran ve özelliği faz denge diyagramları kullanılarak hesaplanabilir (Banerjee, 2004).

Bir refrakterin kompozisyonunun hazırlanmasında tane ve bağ seçimi yukarıda da anlatıldığı gibi çok önemlidir. Doğru tane ve bağ seçimi, refrakterin kullanılacağı yere göre tayin edilir. Buna göre, demir endüstrisinde kullanılan refrakter, çelik endüstrisinde kullanılan refrakterden farklı olacaktır, çünkü metal ve cüruf özellikleri farklıdır. Demir eldesinde karşılaşılan, metal ve sıvı cüruflar esasen nötral ya da içerik olarak çok az asidik iken, çelik eldesinde karşılaşılan cüruflar kolaylıkla ayırt edile bilinen bazik cüruflardır. Demir endüstrilerinde alümina ve silikaya dayalı refrakterler seçilirken, çelik endüstrilerinde magnezyaya dayalı refrakterler seçilir (Banerjee, 2004).

### **1.4.3. Seramik Özellikler**

Refrakter malzemenin seramik özellikleri ısı işleme maruz kaldıklarında özellikleri ya da reaksiyonları ile tanımlanır. Refrakter malzemeler ısı işleme maruz kaldıklarında refrakter davranışındaki farklılık, refrakter tipine ve onun nasıl şekillendiğine bağlıdır. Pişmiş tuğlalar için, seramik reaksiyon ve bağları yüksek sıcaklık pişirimi ile zaten oluşturulmuştur. Bu nedenle yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında, daha fazla değişim göstermezler. Fakat pişirilmemiş tuğlalar için, yüksek sıcaklıklarda olması beklenen seramik reaksiyonlardan dolayı kimyasal bileşimler tasarlanır. Bu durumda, şamot, yüksek alümina, magnezya-krom tuğlalar gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilmiş tuğlalar, yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında hiçbir seramik reaksiyon göstermezler. Fakat MgO-Karbon ve alümina-karbon gibi pişmemiş tuğlalar için, kullanım sıcaklığında gelişecek olan seramik özellikleri için kimyasal bileşimler tasarlanır (Banerjee, 2004).

#### **1.4.4. Termal Özellikler**

##### **1.4.4.1. Isıl Genleşme**

Yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar soğutmaya maruz kalan refrakterlerin boyutsal kararlılığının bir ölçümüdür. Bu test kalıcı boyutsal değişim olarak tanımlanır (ASTM C-113) ve en uzun mesafelerdeki değişim ölçülür. Refrakter malzemenin çoğu ısıtıldığında genişler. Bu nedenle de refrakterler oda sıcaklığında kullanılacağı yerlere yerleştirildiğinde tüm yapı ısıtılırken gerilir. Fakat eğer bağlayıcı sistemin sıcaklığı, yumuşama sıcaklığından daha yükseğe ulaşırsa, yapı şekil değiştirebilir ya da çökebilir. Bu nedenle, refrakter sistemlerinin kullanım sırasında ulaşacağı sıcaklık, her zaman için refrakter taneleri ve bağlarının yumuşama ve erime sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda tasarlanmalıdır (Banerjee, 2004).

##### **1.4.4.2. Isıl Şok**

Refrakterler birbirini izleyen ısıtma ve soğutmalara maruz kaldığında özellikleri değişir. Termal şok, refrakter malzemeler için önemli bir özelliktir. Çoğu yüksek sıcaklık prosesi, ısıtma ve soğutma proseslerini bünyesinde barındıran proseslerdir. Refrakter tane ve bağları ısıtma sırasında genişler, soğutma sırasında da büzülür. Benzer tanelere sahip yapılarda, termal şok dayanımı bağlayıcı matris tanelerine bağlıdır (Banerjee, 2004).

#### **1.4.5. Refrakterlerde Bağlayıcı Sistemler**

Refrakterlerin üretim süreçleri incelendiğinde tanelerin bağlanma şekilleri temel olarak 3 ana sınıfa gruplanabilir; (i) Seramik bağ, (ii) Kimyasal bağ ve (iii) Hidrolik bağ. Seramik bağlar yüksek sıcaklık bağ tipidir. Taneler arasındaki bağlanmayı gerçekleştirmek için gelişecek olan faz yüksek sıcaklıktaki sinterleme sırasında oluşuyorsa seramik bağ olarak adlandırılır. Bağlayıcı faz sinterleme esnasında geliştiği için çoğu zaman in-situ bağ oluşumu olarak da adlandırılır. Seramik bağ oluşumu esnasında oluşan mineral fazların yanında önemli derecede camsı fazda oluşur. Seramik bağlar yüksek kararlılığa sahiptir ve refrakterin mukavemet davranışını etkiler. Seramik bağ oluşmadan önce düşük sıcaklıklarda taneleri bir arada tutan başka bir bağ

mekanizmasının kullanılması gereklidir. Bu bağda kimyasal bağdır. Kimyasal bağ türü seramik bağa göre daha düşük sıcaklıklarda fakat oda sıcaklığının üstünde etkili olan bir bağ türüdür. Sodyum silikat, fosforik asit, alüminyum fosfat ve karbon bağlayıcılar (zift, katran, reçine) kimyasal bağ tipine örneklerdir. Oda sıcaklığında şekillendirme kolaylığı sağlayan bu malzemeler yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi sonunda reaksiyona girerek seramik bağa dönüşürler (Başpınar, 2005).

#### **1.4.6. Refrakter Üretiminde Kullanılan Katkılar**

Refrakter üretiminde katkı olarak Grafit ve Fenolik reçine ön plana çıkmaktadır.

Bazik refrakterler, grafit ilavesi ile sıvı metal ve cüruf korozyonuna karşı yüksek direnç gösterirler. Grafit bazik refrakterlerde iki önemli özelliğe sahip olması nedeni ile ilave edilmektedir.

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

Grafit, yüzey enerjisi düşük olması nedeni ile eriyikler tarafından ıslanmazlık özelliğine sahiptir. Bu, onun eriyikle temas ettiğinde ortaya çıkan temas açısının  $90^\circ$ 'den büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde grafit cüruftan etkilenmez ve dolayısıyla tuğlayı da etkilenmelere karşı korur (Özgen, 1994).

Refrakterlerin gelişimi ile birlikte reçine ziftin yerini alarak en önemli bağlayıcı olarak öne çıkmıştır. Endüstride çok çeşitli reçineler kullanılmakla birlikte, fenol formaldehit reçineler yaygın kullanıma sahiptir. Reçinenin zifte göre çok sayıda avantajı vardır. Reçine bağlı tuğlaların üretimi daha basittir. Ayrıca reçine bağlı refrakterler zift bağlı refrakterlere göre daha yüksek oksidasyon direnci ve daha iyi fiziksel özelliklere sahiptir (Sağlam, 2006).

#### **1.5. MgO-Karbon Refrakterler**

MgO-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 karbon kullanılır. 3 çeşit karbon türü bulunur. Bunlar:

- Bağlayıcı karbon
- Karbon siyahı
- Tabii grafit

Magnezit ve grafit arasında daha uygun bir bağ yapısı elde etmek için pişirme sırasında katı karbona dönecek ve dolayısıyla toplam karbonu artıracak sıvı reçine veya zift kullanılır. Bu bağlayıcılar arzu edilen mukavemete ulaşmak için taneler arasındaki bağı sertleşerek ve 1000 °C'den yüksek sıcaklıklarda karbon gruplarına dönüşerek oluştururlar. Eğer kalıcı karbon miktarı % 7'den az ise karbon siyahı şeklinde normal karbon ilave edilir. Yüksek miktarda karbon gerekli olursa tabii pul grafit kullanılır; bu % 25'e kadar varabilir. Grafit ilavesi yoğunluğunun manyezitten düşük olması sebebiyle yoğunluğu düşürür ve düşük soğukta basınca mukavemeti getirir. Aynı zamanda termal genleşme düşer, ısı iletkenliği ve termal şok direnci artar. Tuğla bünyesi daha esnek olmaktadır.

Karbon oksidasyonu birkaç yüz derecede başlar. Birçok değişik karbon bileşeninin yanma hızları değişik sıcaklıktadır. Bakiye karbon oranı yüksek karbon bağlı tuğlalarda grafit bileşimi önem kazanır. Amaç, grafit yanma hızını mümkün olduğunca düşük tutmaktır. Bu % 2-8 kül içeren çok saf grafit kullanmakla mümkündür. Oksidasyonu frenlemenin bir diğer yolu da pul grafit kullanmaktır. Ayrıca, magnezyum, alüminyum, silikon gibi metalik ilaveler kullanılarak karbon oksidasyonu önlenir.

Zift bağlı MgO-Karbon tuğlalar, dolomit tuğlalar ve zift emdirilmiş, pişirilmiş tuğlalarda zift, bağlayıcı olarak kullanılır ve kullanım esnasında karbonize olur. Böylece cüruf atağına karşı direnci ve termal mukavemeti attırır. Ancak bunlar ağırlıkça % 10'dan daha az karbon içerirler. Dolayısıyla çalışma esnasında sıcak yüzeylerdeki karbonize olmamış tabakalara cüruf atağı nedeniyle yapısal dayanıklılık kontrol edilememektedir. Yani yapısal mukavemetin artırılması için C içeriğinin artırılması gerekir. Bu problemin çözümü ve ağırlıkça % 10'dan fazla C içeren magnezya-karbon tuğlaların üretimi fenolik reçinelerin kullanılmasıyla mümkün olmuştur. Böylece cüruf atağına karşı daha dirençli ve termal mukavemeti daha yüksek refrakterin üretimi gerçekleşmiştir. Bu tuğlaların karbon içeriği ağırlıkça % 10-25 arasında değişmektedir (DPT, 2001).

Reçine bağlayıcıların zifte göre avantajı:

- Çevre kirliliği reçine bağlı tuğlalarda daha azdır. Çünkü gaz çıkışı az olur.
- Soğukta reçinelerle harman hazırlanabilirken zift için ekonomik değildir.
- Reçine kullanılan tuğlalar ısıtma ile yumuşama göstermezler.
- Reçine bağlı tuğlaların kurutulma süreleri kısadır.
- Reçine bağlı tuğlalar zift bağlı tuğlalardan daha yüksek mukavemet ve aşınma direnci gösterirler (Özşahin, 1988).

### 1.5.1. Magnezya

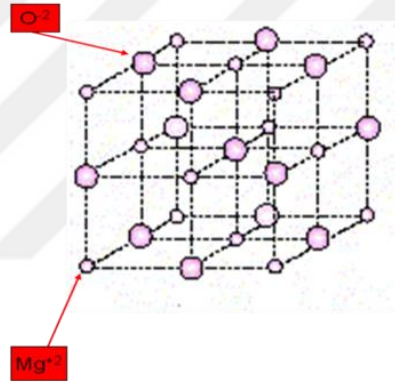
Magnezyum, gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir. En geniş magnezyum tüketimi, magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir (MgO, MgCl<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> vb.). Bütün bunların başında toplam dünya tüketiminin % 80'ini kapsayan ve magnezya adı verilen MgO (Sinter Manyezit) bulunmaktadır. Zira MgO yüksek ergime noktası nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır. İşte bu magnezyanın ve hatta diğer magnezya bileşiklerinin en önemli kaynağı manyezit'tir. Manyezit bir magnezyum karbonat minerali olup tabiatta sık rastlanan bileşiklerden birisidir.

Manyezit; formülü MgCO<sub>3</sub> olup, teorik olarak bileşiminde % 52.3 CO<sub>2</sub>, % 47.7 MgO ve çok az miktarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunan, sertliği 3.4-4.5 arasında, özgül ağırlığı 2.9-3.1 g/cm<sup>3</sup> olan mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir. Tabiatta Kripto kristalin (jel/amorf) ve kristalen (iri kristalli) olmak üzere iki şekilde teşekkül eder. Sert ve kompleks bir mineral olup, serpantin veya benzeri kayaçların alterasyonu veya dolomitlerin kontakt metamorfizması sonucu teşekkül eder. Sedimenter oluşumlu manyezit yatakları da vardır. Kriptokristalen manyezit, genellikle saf olarak bulunmakla beraber, bir miktar demir, kireç, alümin ve pek az serbest silis karışmış olabilir. Cevherin kalitesi de içerdiği bileşiklerin miktarlarına göre artar ya da azalır. Erzincan'da yaklaşık 30 m kalınlığa erişen zonda killi seviyeler manyezite eşlik etmektedir.

Kalsit ve dolomit'te olduğu gibi, manyezit ısıtılınca CO<sub>2</sub> içeriğini kaybetmektedir. 700 ile 1000 °C arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezit, 1450-1750 °C arasında yapılan ısı işlemi ile % 0.5 CO<sub>2</sub> ihtiva eden oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, % 0.1'in altında Fe içeren saf manyezit elektrik fırınlarında 1700 °C'nin

üstünde ısı işleme tabi tutularak çakmaktaşına benzer yoğun bir madde olan ergitilmiş magnezyum oksit (fused magnesit) elde edilir. Fused manyezitin özgül ağırlığı  $3.65 \text{ g/cm}^3$  olup çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir.

Manyezite tabiatta, kullanım alanlarının gereklerine uygun özelliklerde rastlamak oldukça zordur. Çünkü herhangi bir yabancı elementin manyezit içerisinde % 0.1 mertebesinde az veya çok bulunması, manyezitin bugünkü teknoloji ile ekonomik olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceğini belirleyebilmektedir. Ancak memleketimiz dünyanın en kaliteli manyezitlerini bünyesinde bulundurması yönünden oldukça şanslıdır. Manyezitte düşük porozite, yüksek refrakterlik, yüksek mukavemet, hacim istikrarı, kimyasal dayanıklılık aranır. Özgül ağırlık  $3.0 \text{ gr/cm}^3$  den büyük, Bor oranı ise azami % 0,17 olmalıdır. Kaliteli amorf manyezitler Türkiye'den başka Yunanistan, Yugoslavya ve Brezilya'da bulunmaktadır (DPT, 2001).



Şekil 1.1. Magnezya'nın yapısı

Sinter manyezit, manyezitin  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  nin üzerinde ( $1750 \text{ }^\circ\text{C}$  civarı) sinterlenmesi ile elde edilir. Dünyada sinter manyezitin % 75'i manyezit mineralinden üretilmektedir. Sinter manyezit üretiminin hemen hemen tamamına yakın kısmı refrakter endüstrisinde bazik refrakter tuğla ve monolitik malzeme olarak tüketilir. Bazik refrakter tuğla metalürji sanayisinde fırınlar, potalar ile çimento döner fırınları ve çelik endüstrisinde toplam üretimin en az % 70'i oranında tüketilmektedir. Monolitik harçlar ise fırın ve potalarda dövme, dökme, püskürtme tamir malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tüketim içindeki şekilsiz refrakter malzemelerin kullanımı şekilli refrakter malzemelere göre artış göstermektedir.

Kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır:

- Tarım endüstrisinde, ince tarım şeklinde hayvan yemine katılarak: iri taneliler gübre endüstrisinde kok oluşturmeyen ince tozlar pastörize tozsuzlaştırma malzemesi olarak.
- İnşaat endüstrisinde; askı taban, izolasyon inşaat blokları ve hafif yapı elemanı olarak.
- İlaç endüstrisi ve tıpta.
- Genel kimya endüstrisinde; magnezyum bileşiklerinin üretimini başlangıç malzemesi olarak.
- Lastik ve plastik endüstrisinde; stabilizatör madde vulkanizör madde olarak.
- Kağıt endüstrisinde.
- Otomotiv yağlama yağlarında; hızlı çalışan motorlar için etkin olarak asitlerin nötrleştirilmesinde katkı maddesi olarak.
- Uranyum cevherlerinden uranyum oksit eldesindeki karbonat devrelerinde absorbent ve katalizör olarak kullanılmaktadır (Yıldız ve Erdoğan, 1995).

Üretilen manyezit cevherinin % 90'dan fazlası kostik kalsine manyezit ve sinter manyezit'e dönüştürülerek bazik refrakter tuğla yapımında kullanılmaktadır. % 10 oranındaki ham manyezit ise, magnezyum tuzları ve bazı ilaç yapımı ile çimento, kâğıt ve şeker sanayisinde kullanılır. (Aksoy, 2012)

#### **1.5.1.1. Sinter Manyezit**

Sinter magnezit, magnezitin en az 1600 °C'de pişirilmesi ile elde edilen üründür ve refrakter malzemelerin temel ham maddesini oluşturur.

Magnezit cevherindeki CO<sub>2</sub> gazının çok büyük bölümünün yaklaşık 1000 °C'de tamamen cevherden uzaklaşmasına karşın geriye kalan MgO hava rutubetinden dahi etkilenmekte ve dolayısıyla refrakter üretimine uygun olmamaktadır. Ancak, sıcaklığın 1600 °C üzerine çıkarılması ve bu sıcaklıklarda malzemenin bir müddet pişmeye bırakılması ile MgO, sağlam yapılı ve kübik "periklas" kristallerine dönüşmektedir. Sıcaklık ve sıcaklığa maruz bırakma ne kadar fazla, soğutma ne kadar uzun sürede ve yavaş olursa periklas kristallerinin tane iriliği de o kadar büyümekte ve dolayısıyla yoğunluğu artarak rutubet ve asitlerle dayanıklı stabil hale gelmektedir. Bu şekilde elde edilen ve refrakter malzeme üretimine uygun olan sinter magnezite, refrakter

literatüründeki tamamen stabil hale gelmiş manasına “yanmış magnezit” (sinter magnezit) denilmektedir. Bazı sinterleme işlemlerinde ısı 2000 °C’ye kadar yükseltilmektedir.

Konya Krom Magnezit Tuğla Sanayi’nde döner fırından çıkan sinter magnezit tane iriliği bakımından 0-5 mm ve 5-12 mm şeklinde sınıflandırılmaktadır (DPT, 2001).

### 1.5.1.2. Fused Manyezit

Fused elektrik ark fırınlarında doğal veya deniz suyundan elde edilen kalsine-sinter magnezitin eritilmesi sonucu üretilir. Elde edilen erimiş magnezit bloğunda merkezde saf ve yoğun periklas iri kristalli olurken, kenar zonlarda safsızlıklarla birlikte gözeneklilik artışı nedeniyle yoğunluk düşmektedir.

Fused magnezit, bazik kimyasal malzeme olarak, beyaz rengi, yüksek saflığı, kübik iri periklas kristali ile karakterize edilir.

Özellikleri şöyledir:

- Yüksek sıcaklık mukavemeti
- 2800 °C erime noktası
- Yüksek saflık
- İri kristal büyüklüğü (> 800 µ)
- Yüksek yoğunluk
- Yüksek derecede kimyasal olarak inert
- Cürufta düşük reaktiviteli
- Düşük sublimasyon
- $MgO + C \rightarrow Mg + CO$  reaksiyonuna göre düşük reaktivitelidir (DPT, 2001).

### 1.5.2. Grafit

Grafit; karbonun doğal formudur. Kimyasal formül olarak “C” ile ifade edilir ve karakteristik olarak sekizgen kristal yapıya sahiptir. Mermer, şist ve gnays gibi metamorfik kayalar içerisinde oluşmaktadır. Aslında grafiti günlük hayatımızda oldukça yakından tanımaktayız. Grafit, kurşun kalemlerin içerisindeki yazmayı gerçekleştiren siyah kısımdır. Diğer iki önemli karbon allotropu ise kömür ve elmadır.

Grafit ilk olarak iki ana sınıfa ayrılabilir. Bunlar;

- Sentetik Grafit
- Doğal Grafit'tir.

Doğal grafiti de kendi arasında 3 ana sınıfa ayırmak mümkündür;

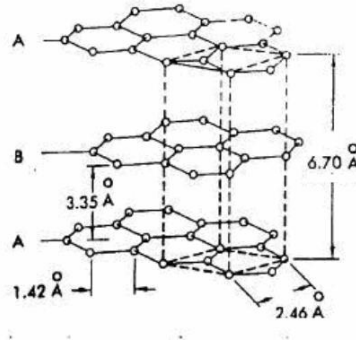
- Amorf Grafit (Mikro kristalin ya da kripto kristalin grafit olarak da bilinir)
- Pul Grafit
- Kristal Grafit

Bu sınıflandırma temel olarak grafit içerisindeki karbon elementinin yapısıyla doğrudan ilgilidir. Grafiti bu denli önemli yapan ve neredeyse başka bir malzeme ile ikamesinin olmamasının nedeni, sahip olduğu çok önemli özelliklerdir. Bunlar;

- Mükemmel ısı iletkenliği
- Mükemmel elektrik iletkenliği (Bakırdan 20 kata kadar daha iletken olabildiği söylenmektedir)
- Isıya dayanıklılığı (Erime derecesi 3927 °C'dir. Grafit erime ısısına eriştiğinde sıvı haline değil doğrudan gaz haline dönüşür)
- Kimyasal maddelere ve korozyona dayanımı
- Aside ve oksidasyona karşı dayanımı
- Yağlayıcı özelliğidir.

Grafit, yüksek sıcaklıkta mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek buharlaşma sıcaklığı, ıslanmazlık özelliği ve termal şoka karşı dirençli olması gibi üstün özellikleri nedeniyle ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan başlıca malzemeler arasında yer almaktadır. Bununla beraber grafit, bazı istenmeyen özelliklere de sahiptir. Bunlar, yapı ve özelliklerindeki heterojenlik, oksidasyona karşı düşük direnç göstermesi ile gevrek olmasıdır.

Karbonun grafit formunun yapısı şekil 1.2' de gösterilmiştir. Hegzagonal grafit latiste her karbon atomu 4 değerlikli yüke sahiptir. Bunlardan üçü komşu atomlarla güçlü kovalent bağ oluşturmaktadır. Dördüncüsü ise daha gevsek bağlanır. Bu hegzagonal halkaların oluşturduğu tabakalar daha zayıf olan van der Waals kuvvetleri ile bağlanmıştır. Tabakalardaki komşu atomlar (1,42 Å) birbirlerine tabakalar arası mesafeden (3,35 Å) daha yakındır. Bu durum ise kristal yapıda aşırı anizotropiye neden olmaktadır.



Şekil 1.2. Grafitin kristal yapısı

Anizotropi, kristal yapının özelliklerini ve üretilen grafiti önemli ölçüde etkiler. Örneğin, karbon düzlemlerine paralel yönde ısı ve elektrik iletkenliği yüksekken dik yönde düşüktür. Termal genişleme ise karbon düzlemlerine paralel yönde düşük, dik yönde daha yüksektir.

Grafitin oksidasyonu hammadde ve üretim parametrelerine karşı çok duyarlıdır. Bu parametrelerden en önemlileri tane ve gözenek boyutu ile gözenek cinsidir. Gözenekli grafitin oksitlenme hızı, yoğun olandan daha hızlıdır. Ayrıca oksitleyici gazların akış hızı da oksidasyonu önemli ölçüde etkilemektedir.

Grafit ergimiş metal ve cüruf tarafından ıslatmazlık ve yüksek termal iletkenlik gibi birçok avantaja sahiptir. Grafitin düşük su ıslatabilirliği ve oksidasyon direnci grafit içeren dökülebilirlerin uygulanmasını ve gelişimini engellemektedir. Grafitlerin su ıslatabilirliğini ve suda dağılma özelliğini geliştirmek için çeşitli yöntemler araştırılmıştır. En etkililerinden biri daha iyi su ıslatabilirliğine sahip malzemelerle grafit yüzeyini kaplamaktır (Yılmaz, 2007).



Şekil 1.3. Hidrofilik ve Hidrofobik Yüzey

Grafitin, dünya üretiminin hemen hemen yarısına yakın miktarı ergitme - pota endüstrisinde kullanılmaktadır. Grafitin ergime derecesi çok yüksek olduğundan (yaklaşık 4000 °C), ısıya dayanıklıdır. Genleşme sabitesi çok düşük; mekanik yüklenmeye, kimyasal etkilenmeye ve sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklılığı çok

iyidir. Isıyı çok iyi iletmesi ve dış yüzeylerinin bir sıvının metali kavrayıp tutmayacağı şekilde kaygan olması gibi nedenler de, özellikle döküm potaları için tercih edilen özellikler arasındadır. Bağlayıcı özellik kazandırmak için, ağırlığının yarısı kadar ateş kili veya kömür katranı; istenen özellikleri kazandırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla da kum, ateş tuğlası ve asbest gibi ilaveler yapılır. Karışıma giren maddelerin oranı, kullanılış amacına göre değişir. Pota için elverişli grafit türü, ince taneli (ortalama tane boyu 0.3 mm.), yoğunluğu fazla, kül ve kükürt içermeyen, yüksek tenörlü (% 85 veya daha fazla) grafitleşmiş karbon içerendir. Kül içerdiği takdirde, külün ergime derecesinin yüksek olması (Çoğunlukla Sri - Lanka Tipi) istenir.

Döküm Sanayinde; % 40-60 grafitleşmiş karbon içeren grafit tozlarının, asıl kullanıldığı yerler dökümhanelerdir. Kil ve kumla karıştırmak suretiyle döküm kalıpları yapımında kullanılır.

### 1.5.3. Fenolik Reçine

Günümüzde C içeren refrakterlerde kullanılan en yaygın bağlayıcıdır. Fenolik reçineler şu özelliklere sahiptir:

- Fenolik reçinenin grafit ve refrakter agregalara karşı kimyasal ilgisi onun kolaylıkla bünyeye nüfuz etmesine sebep olur.
- Yapışkandır, böylece tuğlanın mukavemetini artırır.
- Kuru mukavemeti yüksektir ve ısıtılıp biçimlendirildikten sonra soğuyup sertleşir.
- Kuvvetli C bağlarının oluşunu sağlayan yüksek C içeriğine sahiptir.
- Zifte göre daha az çevreye zararlıdır.
- Fenolik reçinelerin 2 tipi vardır: Isıtılıp biçimlendirildikten sonra soğuyup sertleşen resol tip ve termoplastik olan novalak tiptir.

Refrakterlerin yapısal mukavemeti düşünüldüğünde resol tip tercih edilir. Novalak tipi ise karışımın korunması anlamında daha uygundur.

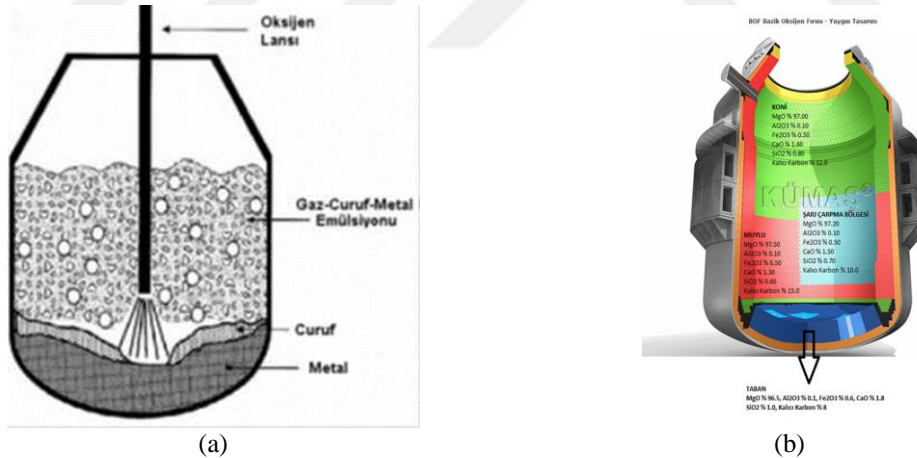
### 1.5.4. Oksidasyon Önleyiciler (İnhibitör)

C içeren refrakterlerin en önemli dezavantajı C'nin havadaki O<sub>2</sub>, cüruftaki CO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile oksitlenmesidir. Bu olumsuzluğu önlemek için silikon ve boron karbür gibi inhibitörler kullanılmaktadır.

### 1.6. MgO-Karbon Refrakterlerin Kullanıldığı Yerler

#### 1.6.1. BOF (Bazık Oksijen Fırını)

Magnezya-grafit refrakterlerin kullanımı, BOF çelik yapım prosesindeki en önemli gelişmelerden biridir. 1980'li yıllarda kullanımı hızla artmış ve temel refrakter malzemelerden biri haline gelmiştir. Magnezya-grafit refrakterlerin gelişimi, geçmişte BOF astar performansını önemli ölçüde artıran, magnezya içerisine zift ve karbon girişi ve zift emdirilmiş pişmiş magnezya refrakterlerin üretiminde CaO/SiO<sub>2</sub> oranının optimize edilmesi gibi diğer önemli gelişmeler ile kıyaslanabilir.



Şekil 1.4. a) Üstten üflemlili bazık oksijen fırını b) BOF'ta kullanılan refrakter tuğlalar

Magnezya-grafit refrakterleri BOF uygulamalarında genellikle % 10-20 grafit içerirler. Grafit amorf karbona benzer rol oynamakla birlikte magnezya refrakterlere bazı ilave gelişmeler de sağlar:

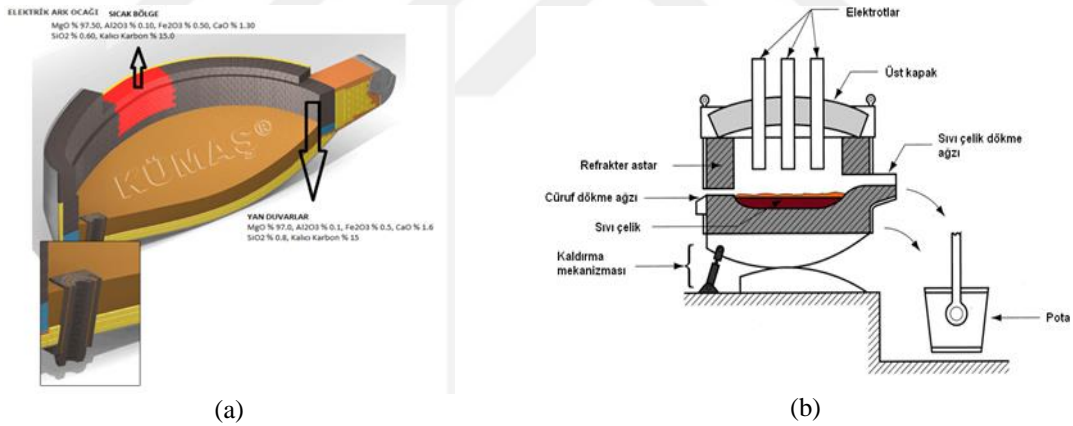
- Yüksek saflıktaki pul grafitin oksidasyon direnci amorf yapıdaki karbona göre çok daha iyidir.

- Grafit pulları ile reçine arasında iyi bağ oluşumu nedeniyle karbonlaştırma sonrası mukavemeti artar.
- Grafit içeren refrakter malzemelerin cüruf direncindeki önemli artışta kısmen de olsa cüruf tarafından düşük ıslatılma durumunun etkisi vardır.
- Termal iletkenlikteki artışın sorumlusu grafitir.

Grafit içeriğindeki artış ile birlikte termal şok direnci yükselmektedir. Daha yüksek karbon içeren numunelerin elastik modüllerinde daha düşük kayıplar görülmektedir; dolayısıyla daha yüksek termal şok direnci göstermektedirler (Sağlam, 2006).

### 1.6.2. Elektrik Ark Fırını

Elektrik ark fırınlarında (EAF) kullanılan refrakter türü manyezit ve manyezit karbon refrakterlerdir. Magnezyanın önemi kabul edilebilir seviyedeki hidrasyon direncinden, yüksek sıcaklık ve bazik ortamdaki kimyasal kararlılığından kaynaklanır.



Şekil 1.5. a) EAF'da kullanılan refrakter tuğlalar b) Elektrik ark ocağı

EAF teknolojisindeki son gelişmeler süper yüksek güçlerin ve su soğutma sistemlerinin kullanılmasını kapsamaktadır. Su soğutma sistemleri MgO-grafit refrakteriyle birlikte kullanılır. Bu ise EAF'nın daha hızlı bir şekilde kullanılmasını sağlar, (yani şarjdan şarja veya metal olmadan olmaya zaman kısadır.) Çatı ve kenar duvarları su soğutmalı çelik panellerden yapılmıştır. Oysa hazne, kısmı yüksek yoğunluğa sahip MgO monolitik refrakterden yapılır. MgO-grafit temel cüruf hattı malzemesidir ve ısıl iletkenliği maksimize edip su soğutma sisteminin tüm avantajlarını kullanabilmek için yüksek oranlarda (% 20) grafit kullanılır. Su soğutma ile cüruf panel

üzerinde katılaşır ve yerinde refrakter görevi görür. Astar ömrü yaklaşık 130–1000 ısıtmadır (Şahin, 2012).

### **1.6.3. Yüksek Fırın**

Yüksek fırınlarda kullanılan refrakterlerde amaç termomekaniksel ve termokimyasal özellikleri iyi olan düşük ısı iletkenliğe sahip refrakter kullanarak karbon hazne refrakterlerin tam üzerinde bulunan seramik bir kap (bardak) sistemi oluşturmaktır. Oluşturulan bu sistemin avantajı ısı kayıplarının daha düşük olmasıdır. Bu ise termomekaniksel streslerin ve yüksek sıcaklıkta alkalilerin karbon tuğla atıklarının azalmasına neden olur. Bununla birlikte, seramik kap dizaynının çok iyi soğutulması gerekmektedir. Seramik kap sisteminin bir dezavantajı cüruftaki solüsyona karşı hassaslığıdır (Şahin, 2012).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde lastik atıklarından elde edilen karbon ve reçinenin refrakter tuğlalarda kullanımına yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Fakat Altun (1996), Reçine bağlayıcılı magnezya karbon refrakter malzemesinin özelliklerinin geliştirilmesi doktora tezi ile ve Özen (1992), Magnezit-karbon refrakterlerde granülasyon incelemesi ve antioksidan katkısı başlıklı yüksek lisans tezinde MgO-Karbon refrakterler ile ilgili çalışmalar yapmışlardır.

Altun (1996), Elektrik Ark Ocağında ve Pota Döküm Ocaklarında kullanılan Mag - Karbon kompozitlerin ömürlerini etkileyen faktörleri inceleyip bir endüstriyel malzemede performansı azaltan nedenleri saptamaya yönelik araştırma yapmıştır. Bu çalışmada endüstriyel malzeme ile karşılaştırılmak için tabii sinter magnezya, deniz suyu sinter magnezyası, ergimiş magnezya ve Kanada Pul Grafitinden 9 farklı deney numunesi üretmiştir. Deney örneklerine ve hammaddelere fiziksel, termik, kimyasal ve mineralojik analiz ve test metodları uygulanıp, örnekler ve orijinal malzemenin iç yapıları mikroskopla incelemiştir. Sonuç olarak; malzemede kaliteyi azaltan nedenler tesbit edilip, malzemenin özellikleri geliştirilerek amaca ulaşmıştır. Malzemede kaliteyi azaltan nedeni Magnezyanın (MgO) su ile reaksiyona girip Brusit  $Mg(OH)_2$  mineralini oluşturması olarak bulmuştur. Bu mineral dönüşümünün yoğunluk farkından dolayı hacim artışını da beraberinde getirdiğini ve hacmi artan malzemenin yapısının bozulduğunu gözlemlemiştir.

Özen (1992), magnezit-karbon refrakterlerde tane iriliği dağılımının etkileri üzerine incelemeler yapmıştır. Ayrıca preslenmiş tuğlaların yapısındaki karbonun çalışma şartlarındaki oksitlenme davranışını da incelemiş ve antioksidan metal ilavelerinin oksitlenme üzerindeki koruyucu etkilerini araştırmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda magnezit tane boyut dağılımının ve bu dağılım içindeki maksimum tane boyutunun poroziteye etkisi olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca grafit içeren preslenmiş numunelerin, sadece magnezit içerenlere göre daha az poroziteye sahip olduğu, sabit grafit içeriklerinde de poroziteye magnezit tanelerinin boyut dağılımının etkilediğini saptamıştır. Grafitin oksitlenmesini engellemek amacıyla katılan antioksidan metallerin (Al ve Si kullanılmıştır) farklı sürelerdeki etkinlik derecelerini incelemiş ve ilave edilen antioksidan metal miktarı arttığında tuğlanın oksidasyon direncinde aynı ölçüde geliştiğini söylemiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Atık Lastiğe/Kauçuğa Uygulanan Analizler

Granül haldeki atık lastiğe uygulanan analizler; nem tayini, kül tayini, uçucu madde tayini, sabit karbon ve kükürt miktarı tayini ve sonrasında kimyasal analizi (XRF), tane boyut dağılımı tayini ve faz analizidir (XRD). Ayrıca atık lastiğin ısı bozunma davranışı termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir.

Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayinleri, tane boyut dağılımı analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Kükürt miktarının tayini ile XRD analizleri ve termogravimetri analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğaltaş Analiz Laboratuvarında (DAL) Rigaku/ZSXPRIMUS2 XRF cihazı ile gerçekleştirilmektedir.

Atık lastik granüllerinin:

- Yüzde nem tayini, nem tayin cihazı (AND, MX-50) kullanılarak
- Kül miktarı ağırlıkça yüzde olarak ASTM D 3174 test metoduna uygun olarak,
- Uçucu madde miktarı (% ağ.) ASTM D 3175 TEST metoduna uygun olarak
- Sabit karbon miktarı ağırlıkça yüzde olarak; nem, kül ve uçucu madde miktarı toplamının 100' den çıkarılması ile
- Kükürt miktarı (% ağ.), karbon-kükürt analiz cihazı (Met, Multilab) ile
- Tane boyut dağılımı ise Eylüllab 200'lük KAL 060 model titreşimli elek cihazı kullanılarak
- Faz analizi 10-100 derece çekim aralığında Buker/D8 Advance XRD cihazı kullanılarak
- Termogravimetrik analizi, Linseis marka bilgisayar kontrollü cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Termogravimetrik analiz; azot atmosferinde, maksimum sıcaklık 500°C ve ısıtma hızı 10°C/dk koşullarında gerçekleştirilmiştir. Atık lastiğe ait termogravimetrik eğri (TG) ve diferansiyel termogravimetrik eğri (DTG) elde edilmiştir.

## 3.2. Atık Lastiklerin/Kauçuğun Pirolizi ve Piroliz Parametrelerinin Tayini

### 3.2.1. Piroliz Reaktörü

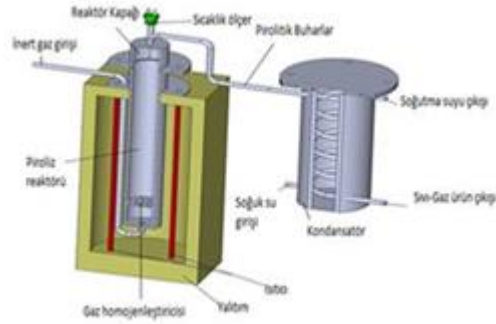
Atık pirolizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda yer alan piroliz reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör sistemi ve bileşenleri şekil 3.1' de gösterilmektedir. Isı yalıtımı amacıyla kullanılan dış yalıtım kutusu içerisinde dik pozisyonda durmakta olan sabit yataklı reaktör 50 cm uzunluğunda, 5 cm çapındadır ve 3 mm et kalınlığına sahiptir.

Kontrol paneli kullanılarak istenilen parametreler ayarlanarak kontrollü bir piroliz rejimi uygulanabilmektedir. İstenilen sıcaklık, ısıtma hızı ve bekleme süresi değerleri ayarlanarak piroliz ısıtma eğrisi oluşturulabilmektedir. Sabit yataklı reaktör içerisinde inert atmosfer sağlamak amacıyla  $N_2$  gazı akışı sağlanmaktadır.  $N_2$  gazı, reaktörün üst kısmında yer alan borunun koruyucu kutu içerisinde alt tarafa kıvrılması yoluyla reaktörün alt kısmından beslenmektedir. Reaktörün en alt kısmında gözenekli gaz homojenizatörü bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Piroliz reaktör ünitesi

Gözenekli homojenizatör üzerine ısıya dayanıklı cam yünü koyularak sabit yatak oluşturulur. Sabit yatak üzerine atık lastik koyulur. Sabit yatağı geçen  $N_2$  gazı, piroliz süresince atık malzeme ile temas halinde bulunmaktadır.  $N_2$  gazının bir diğer rolü de sürükleyici gaz oluşudur. Piroliz reaksiyonları sırasında açığa çıkan gazlar,  $N_2$  gazı beraberinde yoğunlaştırıcıya doğru sürüklenir. Reaktörün çizimi ve yoğunlaştırıcı ile bağlantısı şekil 3.2' de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Piroliz reaktörünün şematik gösterimi

### 3.2.2. Piroliz Deneyinin Yapılışı

Öncelikle 50 g atık lastik numunesi tartılır. Reaktörün haznesine yaklaşık 10-15 g cam yünü konularak reaktöre yerleştirilir ve hazne içerisine tartımı alınan numune konulur. Reaktörün ekipman ve teçhizatının bağlantıları tamamen yapılır (Boru bağlantısı, yoğuşturucu su vanası, sürükleyici gaz akış hızı ayarı, termocouple, elektrik bağlantısı). Reaktörün güç ve ısıtma düğmeleri açılarak deney koşulları ayarlanır. Farklı sıcaklık, ısıtma hızı değerleri ayarlanır. Tüm deneylerde tepe sıcaklığında bekleme süresi 20 dk olarak sabit tutulmuştur. Reaktörün çalışma şartları tekrar kontrol edilerek deney başlatılır. Reaksiyon bittikten sonra reaktörün 100-150°C dolaylarına soğuması için beklenir. Reaktörün yoğuşturucu ile bağlantısını sağlayan boru sökülerek diklorometan ile yıkanır; sıvı ürün reaktörden alınır. Yoğuşturucu girişine takılan ilave borudan diklorometan doldurularak yoğuşturucu içindeki sıvı ürünün alınması sağlanır. Boru ve yoğuşturucu bölümden alınan sıvı ürün adi süzgeç kâğıdı kullanılarak süzülür; içerisindeki tortulardan ayrıştırılır. Süzülen sıvı ürün-diklorometan karışımından, sıvı ürünü almak için şekil 3.3' te gösterilen döner buharlaştırıcı kullanılarak diklorometan-sıvı ürün karışımı distilasyon işlemi gerçekleştirilir ve sıvı ürün ayrılır. Evaporasyon işlemi; 50 °C sıcaklık, 165 rpm hız ve 35 dk süre ile yapılır.

Ayrılan sıvı ürünün tartımı yapılarak sıvı ürün verimi hesaplanır (Eşitlik 1). Reaktör haznesinde kalan katı ürün (char) alınıp tartılarak katı ürün verimi hesaplanır (Eşitlik 2). Sıvı ürün verimi ve katı ürün verimleri hesaplandıktan sonra kütle denliğinden gaz ürün verimi de hesaplanır (Eşitlik 3).

$$\text{Sıvı Ürün Verimi (\%S)} = \frac{\text{Sıvı Ürün Miktarı}}{\text{Numune Miktarı}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Katı Ürün Verimi (\%S)} = \frac{\text{Katı Ürün Miktarı}}{\text{Numune Miktarı}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Gaz ürün verimi (\%)} = 100 - (\%S + \%K) \quad (3)$$



Şekil 3.3. Döner buharlaştırıcı

### 3.2.3. Atık Lastiğin Piroliz Parametrelerinin Belirlenmesi

Piroliz işlemi 50 gram numunenin farklı koşullarda, maksimum sıcaklıkta 20 dakika bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sıvı, katı ve gaz ürünün verimi bütün piroliz sıcaklıklarında hesaplanmıştır. Piroliz deneyi azot atmosferinde 20 °C/dk. ısıtma hızı ile 400 °C, 450 °C ve 500 °C 'de gerçekleştirilmiştir. 450 °C 'de gerçekleştirilen deney için 10 °C/dk. ve 15 °C/dk ısıtma hızı denenmiştir. 450 °C sıcaklık ve 10 °C/dk ısıtma hızı için 0.5, 1, 1.5 L/dk azot akış hızı araştırılmıştır. Yağın kalorifik değeri bomba kalorimetre kullanılarak ölçülmüştür (IKA-WERKE, model: C2000 Basic).

### 3.2.4. Katı Ürüne Uygulanan Analizler

Farklı piroliz koşullarında üretilen katı ürünlerin kükürt ve kül miktarları ağırlıkça yüzde olarak tespit edilmiştir.

Katı ürün içerisindeki kükürt miktarı (% ağı.), karbon-kükürt analiz cihazı (Met, Multilab) kullanılarak Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesinde bulunan TUAM laboratuvarlarında tespit edilmiştir. Katı ürünün içerdiği kül miktarı ağırlıkça yüzde olarak ASTM D 3174 test metoduna uygun olarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında tayin edilmiştir.

Piroliz sonrası elde edilen karbon siyahının (katı ürün) tane boyut dağılımı Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında Eylüllab 200'lük KAL 060 model elek cihazı kullanılarak; faz analizi 10-100 derece çekim aralığında Buker/D8 Advance XRD cihazı kullanılarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğaltaş Analiz Laboratuvarında (DAL) Rigaku/ZSXPRIMUS2 XRF cihazı ile gerçekleştirilmektedir.

### 3.2.5. Sıvı Ürüne Uygulanan Analizler

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürüne 25 ml'lik cam piknometre ile yoğunluk tayini, Bante marka phs-3bw model pHmetre ile pH ölçümü ve Fungilab marka, Smart series model dönel viskozimetre ile viskozite tayini Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünün içerdiği kimyasal bileşikler Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) bünyesindeki GC/MS (Gaz kromatografisi-Kütle spektroskopisi) cihazı kullanılarak (Agilent HP-5MS) belirlenmiştir. GC/MS analizinde, sıvı ürün aseton ile çözülüp, 0.20 µm'lik filtreden süzöldükten sonra Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi sistemi ile aşağıdaki şartlarda analiz edilmiştir. Çizelge 3.1' de yer alan analiz koşulları uygulanmıştır.

**Çizelge 3.1.** GC/MS koşulları

Kolon	Agilent HP-5MS (30 m uzunluk, 0.32 mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı)
GC 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, 4 dak. 3°C/dak. 280°C, 30 dak.
Taşıyıcı gaz: Helyum	

### 3.2.6. Katı Ürün İyileştirme İşlemleri

Piroliz sonrası elde edilen katı ürüne öncelikle kükürt daha sonra kül giderimi işlemleri uygulanmıştır. Kükürt ve kül giderimleri için farklı tür ve konsantrasyonlardaki asitler kullanılarak ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır.

### 3.2.6.1. Kükürt Giderimi

Kükürt giderimini sağlayabilmek için 1 gr karbon siyahı başına 20 ml'lik asit karışımı kullanılmıştır. Asit karışımı %37'lik HCl ve %65' lik HNO<sub>3</sub> asitlerinin 1:1 hacim oranında bir araya getirilmesiyle oluşturulmuştur. 1 gr karbon siyahı 20 ml asit karışımı ile 15 dakika boyunca 175°C' ye ayarlanmış etüvde ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtılma sırasında kükürt gaz halinde karbon siyahından uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.4-a).



**Şekil 3.4.** Katı üründen kükürt giderim işlemi a) Isıtılma sırasında gaz çıkışı b) Isıtılma işlemi sonrası asit-katı ürün karışımının süzme-yıkama işlemleri

Isıtılma işlemi sonrasında adi süzgeç kâğıdı kullanılarak karbon siyahı-asit karışımı süzölmüştür. 1000 ml kadar saf suyla süzme işlemi tamamlanmıştır (Şekil 3.4-b). Süzme işleminin ardından karbon siyahı 100°C' ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

### 3.2.6.2. Kül Giderimi

Kükürt giderme işleminden sonra pirolitik karbon siyahının kül giderimi için iki aşamalı asitle ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır.

1. aşama:

Öncelikle kükürdü giderilmiş olan karbon siyahı %37'lik HCl ve %65' lik HNO<sub>3</sub> asitlerinin 1:1 hacim oranında karıştırılmasıyla oluşturulan asit karışımında 175°C'de etüvde 30 dakika boyunca ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde yine kükürt giderim aşamasındaki gibi 1 gr karbon siyahına 20 ml asit karışımı ilave edilmiştir. Isıtılma işlemi sonrasında adi süzgeç kâğıdından süzülerek saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak karbon siyahı, 100°C' ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

## 2. aşama:

1. aşamanın ardından 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 10N NaOH çözeltileri hacimce 1:1 oranında karıştırılarak bir karışım elde edilmiştir. 1 gram pirolitik karbon siyahı ile 10 ml karışım bir beherde bir araya getirilerek 30 dakika boyunca 60°C'de etüvde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlemden sonra karışım adi süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Süzme işleminden sonra süzgeç kâğıdı üzerindeki karbon siyahı 1500 ml saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra karbon siyahı 100°C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

### 3.2.6.3. Kül ve Kükürt Giderim Sonrası Analizler

Kükürt ve kül giderimi yapılmış pirolitik karbon siyahının pH değeri ASTM D-1512'ye uygun şekilde analiz edilmiştir.

Kül ve kükürt giderim işlemlerinden sonra karbon siyahı, XRD (X-ışınları difraksiyonu) ve LEO 1430 VP model SEM cihazı SEM (Taramalı elektron mikroskopu) cihazları ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) karakterize edilmiştir. Kimyasal analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğaltaş Analiz Laboratuvarında (DAL) Rigaku/ZSXPRIMUS2 XRF cihazı ile gerçekleştirilmektedir.

### 3.2.7. Sıvı Ürün İyileştirme İşlemleri

Piroliz işlemi sonunda elde edilen sıvıya, hazırlanan %98 saflıktaki ağırlıkça %10'luk 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 1 saat karışımı sağlanmıştır. 1 saatlik karışımın ardından numune 8 saat dinlendirilmiş ve 8 saatin sonunda oluşan çökelti ayırma hunisi kullanılarak sıvıdan ayrıştırılmıştır. Üst kısımdan alınan piroliz sıvısı kükürt miktarı belirlenmesi için kükürt analizine gönderilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki kükürt miktarı (% ağı.), karbon-kükürt analiz cihazı (Met, Multilab) kullanılarak Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesinde bulunan TUAM laboratuvarlarında tespit edilmiştir.

25 ml lik cam piknometre ile yoğunluk tayini, Bante marka phs-3bw model pHmetre ile pH ölçümü ve Fungilab marka, Smart series model dönel viskozimetre ile viskozite tayini Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

İçerdiği kimyasal bileşiklerinin GC/MS (Gaz kromatografisi-Kütle spektroskopisi) cihazı kullanılarak analizi için Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezine (BİBAM) gönderilmiştir.

En düşük kükürt içeriğine sahip katı ürünün elde edildiği 500°C sıcaklık, 15 °C/dk ısıtma hızı ve 0,5 lt/dk azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün asit ile yıkanması sonucu üretilen ve dolayısıyla 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 yapılmış olup sonuç % 1.18 çıkmıştır.

Sıvı ürün kükürt miktarını düşürmek ve aynı zamanda viskozitesini artırmak amacıyla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. %10' luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanmış ve 1:1 hacim oranında olacak şekilde sıvı ürün üzerine ilave edilmiştir. Karışım 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra 12 saat boyunca beklemeye bırakılmıştır. Bekleme süresinin sonunda karışımın altında çöken kısım bir ayırma hunisi yardımıyla sıvı üründen ayrılmıştır. Aynı işlem arka arkaya 2 defa uygulanmıştır. Elde edilen sıvının yoğunluğu 0,98 g/ml, viskozitesi 351,4 cST, ph değeri ise 5,8 olarak ölçülmüştür. Kükürt analizi yapılmış olup sonuç % 1,08 çıkmıştır.

Her iki sıvı ürün de GC-MS analizi için Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezine (BİBAM) gönderilmiştir.

### **3.3. Pirolitik Katı ve Sıvının Kükürt ve Kül Miktarlarının Etkilerinin Araştırılması için Malzemelerin Üretimi**

Çizelge 3.5'te belirtilen 5, 6, 7, 11, 12, 14, 25, 27 ve 28 numaralı reçeteler için, % 10 karbon içeren MgO-Karbon refrakter tuğla malzemesi olacak şekilde, belirlenen fraksiyonlarda hammaddeler tartılmış, % 2 toz novalak ve % 2 sıvı fenolik reçine ile karıştırılmış, Selçuk Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Laboratuvarında özel yapım pres ile ~100 MPa (35 bar) basınç uygulanarak ~50 mm çapında ve ~50 mm boyunda silindir şeklinde şekillendirilmiştir. Reçete tayini çalışmalarında şekillendirme işlemi manuel olarak yapılmıştır.

Reçete tayini çalışmalarında şekillendirilen numuneler Selçuk Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü Laboratuvarında Nüve marka MF 120 model

kül fırını içerisinde 1.kademede 250 °C'de 3 saat bekletilerek temperlenmiştir. Temperlemede 5°C/dk'lık ısıtma hızı kullanılmıştır.

### 3.4. MgO-C Refrakter Malzemelerin Reçete Tayini

Mekanik, ısıl şok ve korozyon testleri yapılacak malzemelerin üretilmesi için, kullanılacak hammaddelerin paketleme yoğunluğu ve dolayısı ile hangi boyuttaki malzemeden ağırlıkça yüzde ne kadar kullanılacağı belirlenmesi, başka ifade ile uygun reçetenin belirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Reçetede kullanılacak olan MgO'nun elek analizine bakılmıştır. Elek analizi Retsch AS200 marka titreşimli elek cihazında 50 genlikte 300 gram numune üzerinde 30 dakika titreşim uygulanarak yapılmıştır. Süre sonunda her bir elek aralığının gramajı belirlenip yüzdesi hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Elek analizi % değerleri

	1-4 mm % Ağırlık	0-1 mm % Ağırlık
+4	0	
+3	7,71	
+2	36,07	
+1	52,04	0,35
+0,5	1,71	41,05
+0,250	0,4	31,69
+0,063	0,58	25,92
Toz	1,49	0,99
Toplam	100	100

Çizelge 3.3 ve 3.4'te görüldüğü gibi, 1-4/0-1 mm MgO karışımı ve 1-4 mm MgO 100 ml'lik (yükseklik 247 mm) mezür içine doldurularak artan sürelerde titreşimli eleme cihazında (Retsch, titreşim genliği 100) titreşime maruz bırakılmış ve mezür içindeki dolu kısmın yükseklikleri ölçülerek, uygulanacak titreşim süresi tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 4 dakikalık titreşim uygulamasının yeterli olacağı tespit edilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Süreye bağlı 1-4/0-1 mm boyutlu MgO için kaydedilen yükseklik değişimleri

Süre (dk)	Yükseklik (mm)
1	44
2	43,5
3	43
4	42,5
5	44

**Çizelge 3.4.** Süreye bağlı 1-4 mm boyutlu MgO için kaydedilen yükseklik değişimleri

Süre (dk)	Yükseklik (mm)
2	39,5
3	38,5
4	38,2
5	39
6	40

Optimum süre tespitinden sonra farklı oranlardaki ince ( $< 63 \mu\text{m}$ ) ve orta (0-1 mm) ve iri (1-4 mm) boyutlu MgO 1 dakika süre ile elde karıştırılarak, 4 dakika süreyle 50 genlikte titreşim uygulanmış ve dolu kısım yükseklikleri ölçülmüştür (Çizelge 3.5).

Ölçülen yükseklik değeri ne kadar düşük ise, paketlenme o kadar yoğun demektir. Bu nedenle 5, 6, 7, 11, 12, 14, 25, 27 ve 28 numaralı reçetelerin şekillendirilmesine karar verilmiştir. En iyi yükseklik değerlerinin elde edildiği reçeteler, yaklaşık 35 bar (100 MPa) basınç ile şekillendirilmiş ve 250 °C'de temperlendikten sonra, tuğlaların yoğunluk değerleri ve soğuk basma mukavemeti tespit edilmiştir. Tespit edilen değerler çizelge 3.6'da verilmiştir.

**Çizelge 3.5.** İri-orta-ince MgO oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri

Reçete Numarası	1-4 mm	0-1 mm	Toz	Yükseklik (mm)
1	80	10	10	46,2
2	75	15	10	45,5
3	70	20	10	44,1
4	65	25	10	45,2
<b>5</b>	<b>60</b>	<b>30</b>	<b>10</b>	<b>43,3</b>
<b>6</b>	<b>55</b>	<b>35</b>	<b>10</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>50</b>	<b>40</b>	<b>10</b>	<b>43,8</b>
8	80	5	15	47
9	75	10	15	44,5
10	70	15	15	45
<b>11</b>	<b>65</b>	<b>20</b>	<b>15</b>	<b>41,8</b>
<b>12</b>	<b>60</b>	<b>25</b>	<b>15</b>	<b>43,8</b>
13	55	30	15	44
<b>14</b>	<b>50</b>	<b>35</b>	<b>15</b>	<b>42,5</b>
15	90	5	5	51,5
16	85	5	10	49
17	80	5	15	47,5
18	75	5	20	46,5
19	85	10	5	50,5
20	80	10	10	48
21	75	10	15	47
22	70	10	20	44,2
23	75	5	20	44
24	70	10	20	45
<b>25</b>	<b>65</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>43,5</b>
26	60	20	20	44
<b>27</b>	<b>55</b>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>43,5</b>
<b>28</b>	<b>50</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>42,5</b>

**Çizelge 3.6.** Belirlenen iri-orta-ince MgO oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri, arşimet yoğunlukları ve soğuk basma mukavemetleri

Reçete Numarası	1-4 mm	0-1 mm	Toz	Yükseklik (mm)	Arşimet yoğunluğu (g/mm <sup>3</sup> )	Soğuk basma mukavemeti
5	60	30	10	43,3	3,00	84,52
6	55	35	10	43	2,90	91,95
<b>7</b>	<b>50</b>	<b>40</b>	<b>10</b>	<b>43,8</b>	<b>2,99</b>	<b>107,04</b>
11	65	20	15	41,8	2,92	91,11
12	60	25	15	43,8	2,95	90,37
14	50	35	15	42,5	2,90	66,01
25	65	15	20	43,5	2,94	92,47
27	55	25	20	43,5	2,82	70,43
28	50	30	20	42,5	2,76	48,54

### 3.5. MgO-C Refrakter Malzemelerin Şekillendirilmesi

Çizelge 3.7. Kompozisyon reçetesi

	1-4 mm (%)	0-1 mm (%)	Toz MgO (%)	Pul Grafit (%)	Pirolitik Katı Atık (%)	Reçine (%)	Sıvı Atık (%)	Novalak (%)	Hegzamin (%)	Antioksidan (%)
K-1	50	30	10	10	0	2	0	2	0,02	1
K-2	50	30	10	10	0	0	2	2	0,02	1
K-3	50	30	10	0	10	2	0	2	0,02	1
K-4	50	30	10	0	10	0	2	2	0,02	1
K-5	50	30	10	6,66	3,33	2	0	2	0,02	1
K-6	50	30	10	6,66	3,33	0	2	2	0,02	1
K-7	50	30	10	10	0	1,33	0,66	2	0,02	1
K-8	50	30	10	0	10	1,33	0,66	2	0,02	1
K-9	50	30	10	6,66	3,33	1,33	0,66	2	0,02	1

(\*)Pirolitik katı atık tane boyut aralığı  $70 \mu\text{m} < D_p < 180 \mu\text{m}$

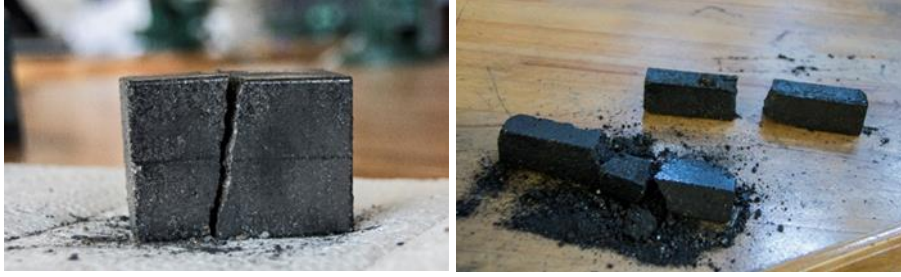
Çizelge 3.7’de belirtilen kompozisyonlardan K-4 hariç diğer tüm kompozisyonlar Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında, özel yapım mikserde karıştırılıp Hürsan marka 100 tonluk (241 bar) preste:

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

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

K-4 kompozisyonunda sıvı ve katı atık birlikte kullanılmış, oldukça gevrek bir karışım elde edilmiş ve şekil 3.5’te görüldüğü gibi şekillendirme sonunda parçalanmıştır. Sıvı oranı % 2, % 4 ve % 6 olacak şekilde denenmiş ve hiçbir sıvı girdisinde kompozisyon şekillendirilememiştir. Aynı sıvı içeriklerinde K-4 kompozisyon numunelerine uygulanan basıncın yüksek gelme olasılığına karşılık, şekillendirme basıncı 100 MPa’dan düşürülerek 75 MPa (46,5 bar) olarak uygulanmış ve şekillendirme yine sağlanamamıştır. Katı atığın pirolitik sıvıyı çektiği, MgO tanelerinin ise pirolitik sıvı tarafından ıslatılmadığı düşünülmektedir. Bu durumda da katı ve sıvı atıkların birlikte MgO-C refrakter tuğlada kullanılamayacağı sonucuna ulaşılmıştır. K-4 kompozisyonu şekillendirilemediği için yoğunluk, SBM, ve ısıl şok

testleri ile analizleri yapılamamaktadır ve bununla birlikte korozyon testleri ve mikroyapı incelemeleri de yapılamayacaktır.



Şekil 3.5. Parçalanmış K-4 kompozisyonunun görüntüleri

### 3.6. MgO-C Refrakter Malzemelerin Temperlenmesi

Belirlenen kompozisyonlar Necmettin Erbakan Üniversitesi Kimya laboratuvarında Nabertherm N11/R model kül fırını içerisinde 250 °C'de 3 saat bekletilerek temperlenmiştir. Temperlemede 5°C/dk'lık ısıtma hızı kullanılmıştır.

### 3.7. Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü

Bir malzemede yer alan porozite miktarı malzemenin sahip olduğu mukavemet, elastisite gibi mekanik özelliklerini, ısı özelliklerini, korozyon ve mekanik davranışlarını etkiler. Yoğunluk ölçüm metodu; Archimedes prensibine dayanır. Archimedes prensibine göre, katı bir madde bir sıvı içine daldırıldığında bu maddenin taşıyacağı suyun ağırlığı kadar bir kaldırma kuvveti söz konusudur. Yığınsal (bulk) yoğunluk ise; kuru veya pişmiş ağırlığın, numune içindeki boşluklarına ihtiva eden dış hacmi ile bölünmesi yoluyla hesaplanır.

Bu çalışmada, farklı kompozisyonda hazırlanan parçalar 24 saat oda sıcaklığında suda bekletilmiştir. 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 (Wb). Daha sonra 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 (Eşitlik 4) ve bulk yoğunluk (Eşitlik 5) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Görünen Porozite} = [(w_c - w_a) / (w_c - w_b)] * 100 \quad (4)$$

$$\text{Yığınsal (Bulk) Yoğunluk} = [w_a / (w_c - w_b)] \quad (5)$$

### 3.8. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

#### 3.8.1. Soğuk Basma Mukavemeti Testi

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

Çizelge 3.5'te belirtilen 5, 6, 7, 11, 12, 14, 25, 27 ve 28 numaralı reçetelerin Arşimet yoğunlukları ve Soğukta Basma Mukavemetleri çizelge 3.6'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 7 numaralı reçetenin uygunluğuna karar verilmiştir.

#### 3.8.2. 3 Nokta Eğme Testi

Malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak mekanik özelliklerini belirlemek için 25mm\*25mm\*150mm (genişlik\*kalınlık\*uzunluk) çubuk şeklinde üretilen malzemelerden 5'er adet numuneye, ASTM C1161-90'a uygun olarak Shimadzu AGS-X marka cihazda üç nokta eğme deneyi uygulanmıştır. Burada 25x25x150 mm boyutlarında örneklere destekler arası uzaklık L=125 mm ve numunenin ortasından yükleme hızı 0,15 MPa/s olacak şekilde yükleme yapılmıştır. 3-nokta eğme testi ile mukavemet ve elastik modül 6 ve 7 numaralı eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir:

$$\text{Mukavemet: } \sigma = \frac{3.P.L}{2.W.D^2} \quad (6)$$

$$\text{Elastik Modül: } E = \frac{L^3.m}{4.W.D^3} \quad (7)$$

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)

Her bir kompozisyon için 5 adet çubuk şeklinde üretilen numuneye deney yapılmış olup ortalama değerleri alınmıştır.

### 3.9. Isıl Şok

50mm\*50mm\*50mm (en\*boy\*yükseklik) kare prizma şeklinde üretilen ve temperlenen her bir kompozisyon için 5'er adet ve aynı kompozisyonlardan 25mm\*25mm\*150mm (genişlik\*kalınlık\*uzunluk) çubuk şeklinde üretilen malzemelerden 5'er adet numune, özellikle katı ve sıvı atıkların kullanıldığı numuneler, şamot refrakter malzemesinden yapılan kap içerisinde oksitlenmelerini engellenmek amacı ile grafit ile kapatılmış ve Necmettin Erbakan Üniversitesi Kimya laboratuvarında Nabertherm N11/R kül fırını içerisinde 10°C/dk'lık ısıtma hızı ile 1000 °C'ye ısıtılmış ve 1000 °C'de 10 dk bekletilerek fırından alınıp soğuk su içerisine atılarak ısıl şok deneyi yapılmıştır.

### 3.10. Kırık Yüzey Analizi ve Mikroyapı Analizleri İçin Numune Hazırlama

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemek için temperlenmiş numunelerden her bir kompozisyondan bir tanesi Selçuk Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Laboratuvarında bulunan MAC Allister marka sulu seramik kesme cihazı ile ortalama 20mm\*20mm\*20mm boyutunda kesilmiştir. Kesilen numuneler, 20 ml poliesterin 1 ml sertleştirici ile 1 dakika karıştırılıp daha sonra 1 ml hızlandırıcı ilave edilerek 1 dakika daha karıştırılmasıyla hazırlanan reçinenin kalıp içinde numune üzerine dökülerek 30 dakika beklenmesiyle soğuk kalıplama yapılmıştır. Daha sonra Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknoloji Merkezi (İLTEM)'ne, Metkon marka parlatma cihazında 5'er dakika sırası ile 120, 240, 600 ve 1200 'lük zımpara ve sonrasında keçe ile parlatma yapıp taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile geri yansıyan elektron dedektörü ile 1000x büyütmede analizleri yapılmıştır.

Isıl şok öncesi ve sonrası kırık yüzey incelemesi için de, 25mm\*25mm\*150mm (genişlik\*kalınlık\*uzunluk) çubuk şeklinde şekillendirilen ve eğme testleri yapılan numunelerden Selçuk Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Laboratuvarında bulunan MAC Allister marka sulu seramik kesme cihazı ile numuneler kesilmiş, 24 saat etüvde kurutulduktan sonra soğuk kalıplamaya alınmıştır. Kırık yüzey incelemeleri Dumlupınar

Üniversitesi İleri Teknoloji Merkezi (İLTEM)'nde Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) ikincil elektron görüntüsü ile 1000x büyütmede yapılmıştır.

### **3.11. X-Işını Kırınım XRD ve X-Işını Floresans XRF Analizleri**

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 tozların faz analizleri (XRD) ve kimyasal analizleri (XRF) Kütahya Dumlupınar Üniversitesi bünyesindeki İLTEM'de yapılmıştır.

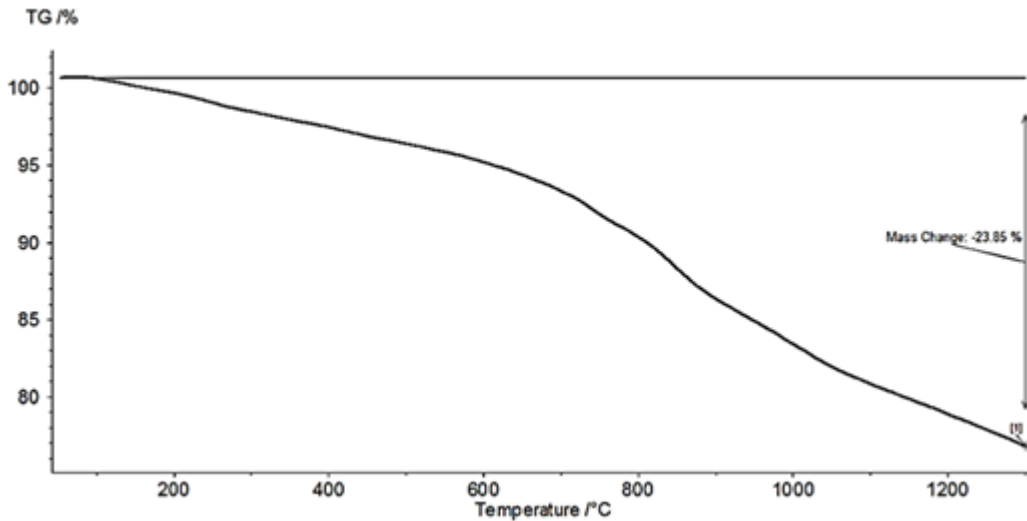


## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

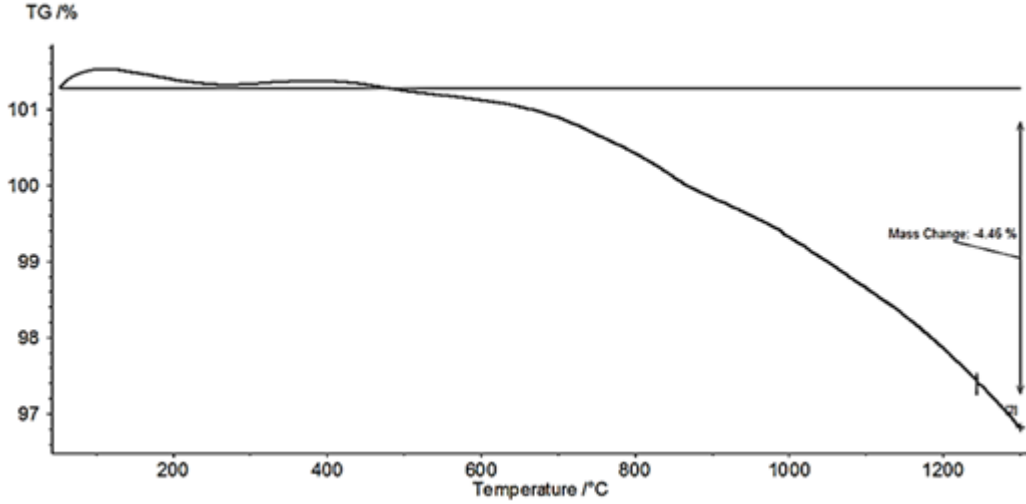
### 4.1. Pul Grafit ve Karbon Siyahı Numunelerinin TG-DTA Analizleri

Pul grafit ve karbon siyahı numunelerinin termogravimetrik analizi, Linseis marka bilgisayar kontrollü cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz; oksijen atmosferinde, maksimum sıcaklık 1200°C ve ısıtma hızı 10°C/dk koşullarında gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait termogravimetrik eğri (TG) ve diferansiyel termogravimetrik eğri (DTA) elde edilmiştir.

TG eğrileri karşılaştırıldığında, pul grafitin ayrışma oranının %4,46 olduğu (Şekil 4.2), karbon siyahının ise %23,85 (Şekil 4.1) oranında ayrıştığı görülmektedir. TG analizleri, oksijen atmosferinde yapıldığından, ayrışma oranları yanma reaksiyonu ile ilişkilidir. Buna göre, karbon siyahının pul grafitten daha yanıcı özellikte olduğu görülmüştür. TG analizlerinden görülen bir diğer farklılık ise kütle kaybının başlama sıcaklıklarıdır. Karbon siyahı 150°C' de kütle kaybına başlıyorken, pul grafit yaklaşık 480°C' de kütle kaybına başlamaktadır. Buna göre, pul grafit daha yüksek yanma başlama sıcaklığına sahip olduğundan karbon siyahına göre daha az reaktiftir; termal kararlılığı daha yüksektir.

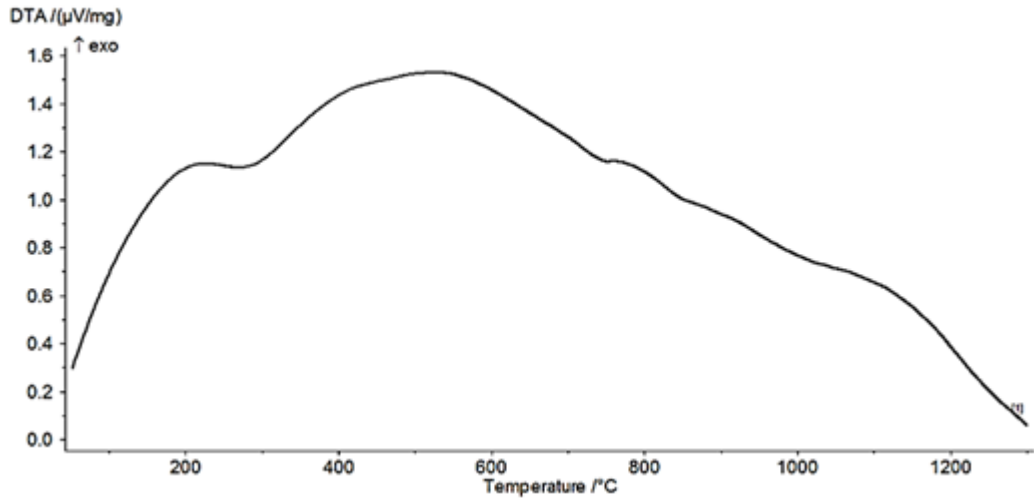


Şekil 4.1. Karbon Siyahına Ait TG Eğrisi

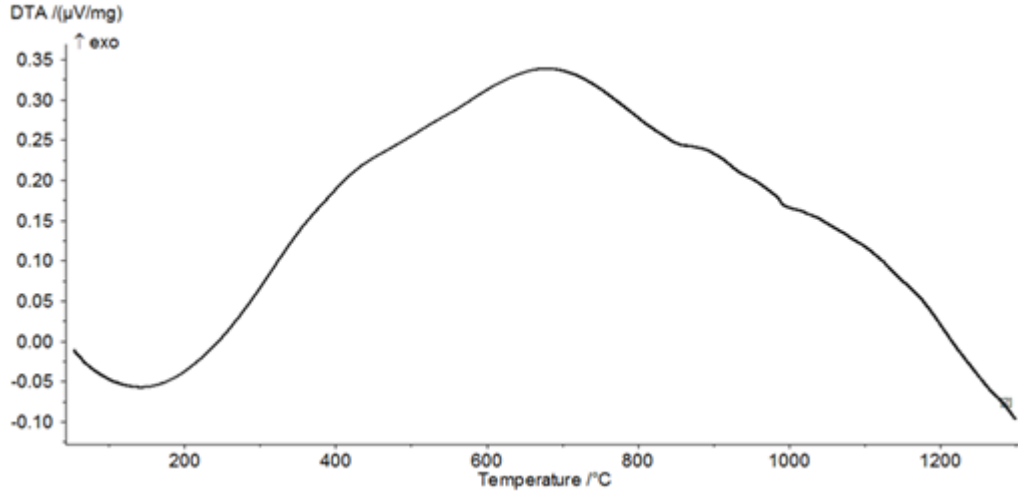


Şekil 4.2. Pul Grafitte Ait TG Eğrisi

DTA eğrileri incelendiğinde, her iki numunenin de tek bir ekzotermik pike sahip olduğu görülmüştür. Bu pik, yanma reaksiyonu sonucunda numunelerin yaydığı ısı enerjisini temsil etmektedir. Pik sıcaklıkları karbon siyahı için 500°C iken (Şekil 4.3) pul grafit için 680°C civarındadır (Şekil 4.4). Piklerin altında kalan alanlar karşılaştırılarak, yanma entalpilerinin büyüklüğü kıyaslanabilir. DTA eğrilerinin yüksekliği  $\mu\text{V}/\text{mg}$  cinsinden verilmektedir. Bu değerler, karbon siyahının ekzotermik piki için pul grafitin pikine oranla daha büyüktür. Buna göre, karbon siyahının yanma entalpisinin pul grafitin yanma entalpisinden daha büyük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3. Karbon Siyahına Ait DTA Eğrisi



Şekil 4.4. Pul Grafit Ait DTA Eğrisi

## 4.2. Atık Lastik ve Fenolik Reçinenin Özellikleri

Granül haldeki atık lastiğin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kükürt miktarı analiz sonuçları, çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

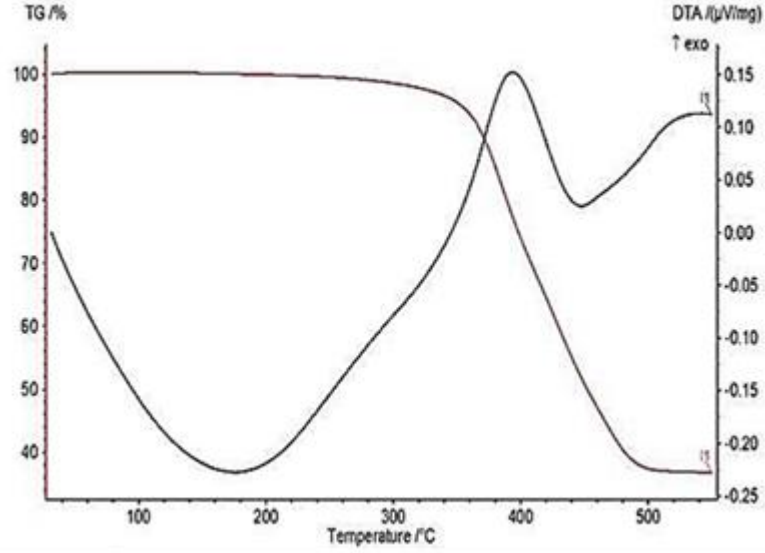
Çizelge 4.1. Atık lastik analiz sonuçları

	Nem (Ağ. %)	Kül (Ağ. %)	Uçucu Madde (Ağ. %)	Sabit Karbon (Ağ. %)	Kükürt Miktarı (Ağ. %)
	0,24	8,66	62,63	28,47	2,6
Metod	And, MX-50 Nem Tayin Cihazı	ASTM D 3174	ASTM D 3175	Toplam kütle farkından hesaplanmıştır	MetMultilab, C-S Analiz Cihazı

Kullanılan atık lastik ince ve kalın olmak üzere iki tür tane boyutuna sahiptir. Kalın atık lastiğin elek analizi sonuçlarına göre;  $0,850 \text{ mm} < D_p < 1,6 \text{ mm}$  aralığında tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür. İnce atık lastik ise  $70 \text{ µm} < D_p < 850 \text{ µm}$  aralığında tane boyutuna sahiptir.

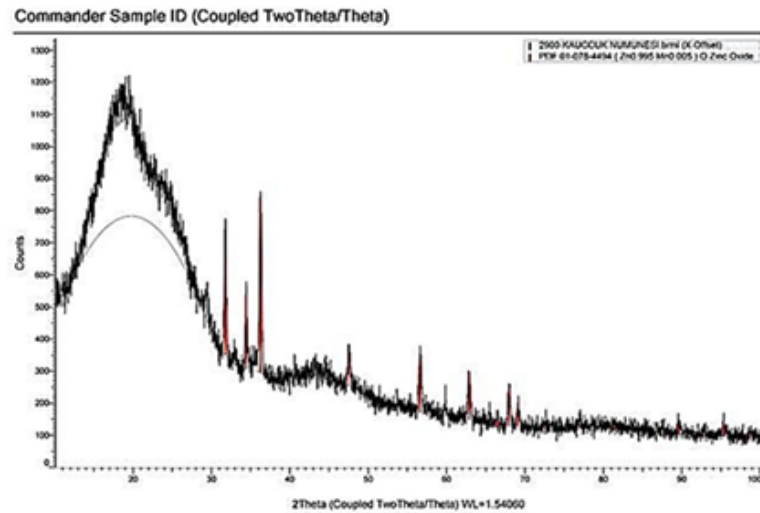
Çalışmada kullanılan kauçuk iki farklı tane boyutuna sahip olacak şekilde parçalara ayrılmıştır. İnce kauçuk  $0,850 \text{ mm} < D_p < 1,6 \text{ mm}$  aralığında tane boyutuna sahip iken kalın kauçuk  $D_p > 1,6 \text{ mm}$  iriliğinde tanelerden oluşmaktadır.

Atık lastiğin ısı işlem sırasındaki bozunma davranışını incelemek amacıyla yapılan termogravimetrik analiz sonucu şekil 4.5' de sunulmaktadır.



Şekil 4.5. Atık lastiğe ait termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz eğrileri

Atık lastiğe ait TG eğrisi, 250-500°C aralığında bir ısıl ayrışmanın olduğunu göstermektedir. DTG eğrisi ise 3 ayrı bozunma bölgesi olduğunu göstermektedir. 240-300°C aralığında görülen ilk bölge, yağlar ve stearik asitler gibi katkı maddelerinin yapıdan uzaklaşmasıyla ortaya çıkmaktadır. 380-400°C civarında net bir pik ile gözlemlenen ikinci bölgenin, doğal kauçuğun ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 450-500°C aralığında görülen son bölge ise, stiren-bütadien ve bütadien kauçuklarının ayrışmasına dayandırılmaktadır. TGA analizlerinin sonuçları temel alınarak, piroliz deneyleri üç farklı sıcaklıkta; 400, 450 ve 500 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Atık Lastik XRD Analiz Sonucu

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi atık lastiğin XRD sonucunda amorf karbon yapısı ve ZnO'e ait pikler görülmektedir.

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 reçetenin bileşik içeriği GC-MS analizi sonucunda çizelge 4.2'de belirtilmiştir. Bu bileşiğin en yüksek piki C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> Trimethylbenzene (% 25,73) olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.2.** Fenolik Reçineye Ait GC-MS sonucu

RT	Pik Alan %	Bileşik	Kapalı Formül
5,94	1,29	3-ethyltoluene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
6,248	25,73	1,2,4-Trimethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
6,711	1,58	Diethylene glycol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
6,814	1,48	2-Ethyltoluene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
11,556	0,63	m-Propyltoluene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
12,068	0,57	2-Methyl-p-ethyltoluene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
13,74	0,59	o-Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
25,506	5,1	Dodecamethylcyclhexasiloxane	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub>
31,434	3,81	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-Dodecamethylhexasiloxane	C <sub>12</sub> H <sub>38</sub>
36,505	0,79	Bis[1,4]benzodithiino[2,3-b:2',3'-e]pyridine	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub>
39,714	7,8	(3,5-Dimethylphenoxy)(dimethyl)phenylsilane	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>
45,033	7,59	2,2'-Methylenediphenol	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>
45,74	32,7	2-(4-Hydroxybenzyl)phenol	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>
47,283	10,32	Phenol, 4,4'-methylenebis-	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>

### 4.3. Piroliz Koşullarının Ürün Verimleri Üzerine Etkileri

Piroliz deneyleri, 50 g atık lastik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, farklı sıcaklık ve ısıtma hızı koşullarında gerçekleştirilirken her deneyde maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 20 dk. olarak sabit tutulmuştur. Piroliz deneyleri azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Piroliz deneylerinde öncelikle sıcaklığın ürünlerin verimliliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Bunun için seçilen 20°C/dk ısıtma hızında ve 1 L/dk azot akış hızında çalışılırken farklı sıcaklıklarda; 400°C, 450°C, 500°C deneyler yapılmıştır. Her bir piroliz sıcaklığı için sıvı ürün verimi, katı ürün verimi ve gaz ürün verimi hesaplanmıştır. Çizelge 4.3'te piroliz sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkilerini gösteren veriler sunulmuştur.

**Çizelge 4.3.** Piroliz sıcaklığının ürün verimi üzerine etkileri

Sabit parametreler	Sıcaklık	Katı ürün verimi (ağ.%)	Sıvı ürün verimi (ağ.%)	Gaz ürün verimi (ağ. %) (*)
Isıtma hızı:	400 °C	35,19±0,02	41±0,001	23,81±0,01
20 °C/dk	450 °C	36,11 ± 0,53	43,25±1,21	19,35±2,21
N <sub>2</sub> akış hızı: 1L/dk	500 °C	37,32±0,368	41±0,02	21,68±0,368

(\*) Kütle farkından hesaplanmıştır

Maksimum sıvı ürün verimini veren sıcaklık 450°C (%43,25) olarak gözlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte katı ürün veriminde bir miktar azalma görülürken, sıvı ürün ve gaz ürün miktarlarının toplamında artış görülmektedir.

Sıvı ürün veriminin maksimum düzeyde olması aynı zamanda atık lastiğin maksimum düzeyde ayrıştığını gösterdiğinden; deneylerde sıvı ürün verimini yüksek oranda elde etmek hedeflenmiştir. Maksimum sıvı ürün veriminin 450°C' de elde edildiği gözlemlendikten sonra, optimum ısıtma hızını tespit etmek amacıyla yeni bir seri deney yapılmıştır. Bu defa piroliz sıcaklığı 450°C' de sabit tutulurken, 10, 15, 20°C/dk'lık farklı ısıtma hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları çizelge 4.4.' de sunulmaktadır. Sonuçlara göre, maksimum sıvı ürün verimi 10°C/dk'lık ısıtma hızında elde edilmiştir (%53,33).

**Çizelge 4.4.** Farklı ısıtma hızlarında ürün verimleri (% ağ.)

Sabit parametreler	Isıtma hızı	Katı ürün verimi (ağ.%)	Sıvı ürün verimi (ağ.%)	Gaz ürün verimi (ağ.%) (*)
Sıcaklık: 450 °C	10 °C/dk	37,69±0,45	53,33±0,79	8,98±1,24
N <sub>2</sub> akış hızı: 1L/dk	15 °C/dk	36,70±0,43	44±0,55	19,3±0,87
	20 °C/dk	36,11 ± 0,53	43,25±1,21	19,35±2,21

(\*) Kütle farkından hesaplanmıştır

Isıtma hızları içerisinde en yüksek sıvı ürün verimini veren değer 10 °C/dk olduğu tespit edildikten sonra, bu defa azot gazı akış hızının sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, 450°C sıcaklık ve 10 °C/dk ısıtma hızı sabit tutularak üç farklı azot akış hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Denenen üç farklı N<sub>2</sub> gazı akış hızı: 0.5 L/dk, 1 L/dk ve 1.5 L/dk değerleridir. Deneylerin sonuçları çizelge 4.5.' de

sunulmaktadır. Sonuçlara göre, en yüksek sıvı ürün verimi 1L/dk'lık N<sub>2</sub> gazı akış hızında elde edilmiştir.

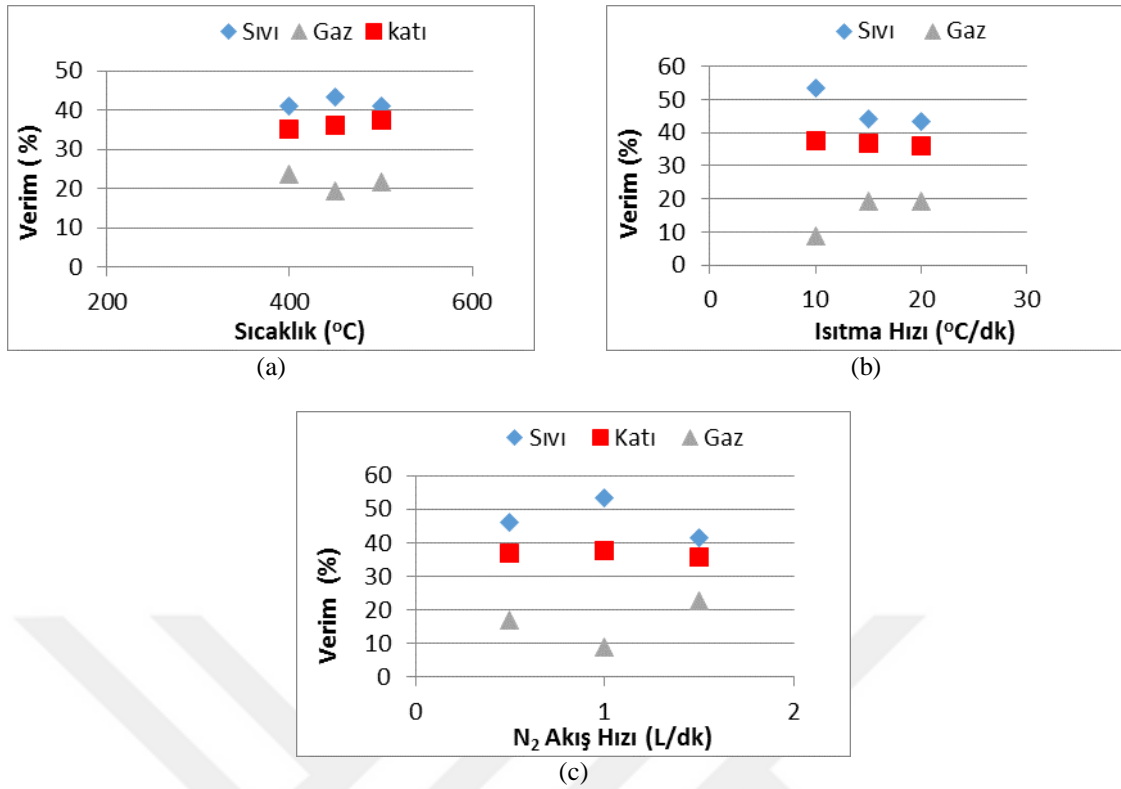
**Çizelge 4.5.** Farklı N<sub>2</sub> gazı akış hızlarında ürün verimleri (ağ.%)

Sabit parametreler	N <sub>2</sub> Akış hızı	Katı ürün verimi (ağ.%)	Sıvı ürün verimi (ağ.%)	Gaz ürün verimi (ağ.%) (*)
	0,5 L/dk	36,97±0,27	45,67±0,41	17,36±0,14
Sıcaklık: 450 °C	1 L/dk	37,69±0,45	53,33±0,79	8,98±1,24
Isıtma hızı: 10 °C/dk	1,5 L/dk	35,88±0,23	41,03±0,14	22,82±0,08

(\*) Kütle farkından hesaplanmıştır

Sıcaklık, ısıtma hızı ve azot akış hızları değiştirilerek elde edilen verim grafikleri şekil 4.7'de verilmiştir.

Sıcaklık, atık lastik pirolizinde önemli bir parametredir. Literatürde, pirolitik dönüşümün 500°C dolaylarında tamamlandığını gözlemleyen çok sayıda çalışma mevcuttur (Yanık ve Uçar, 2005, Mastral ve ark. 2000, Rodrigez ve ark. 2001). Ayrıca, sabit yataklı reaktörde 500°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı ürün verimindeki değişimin çok düşük miktarda olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Laresgoiti ve Caballero, 2004, Murillo ve ark. 2006). Bir çalışmada, sabit yataklı reaktörde 500°C' de sıvı ürün verimi ağırlıkça %38 iken, 700°C' de ise yalnızca %38,5' e yükselmiştir (Laresgoiti ve Caballero, 2004). TG analizi sonuçları literatür çalışmalarını destekler niteliktedir. TG sonuçlarına göre, en büyük ayrışma 450°C civarında başlar ve 500°C' de neredeyse tamamen ayrılmış olur. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre, artan ısıtma hızı sıvı ürün veriminde az miktarda düşüşe sebep oluyorken gaz ürün veriminde bir miktar artışa sebep olmaktadır. Isıtma hızındaki artışın, deneylerde kullanılan sabit yataklı reaktör içerisinde bağların hızlı bir şekilde kırılmasını sağladığı düşünülmektedir. Bağların ani şekilde kırılması, yoğunlaştırulamayan ve sıvıya dönüşmeyen çok düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbon moleküllerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Artan ısıtma hızlarının sıvı ürün verimini düşürmesi başka araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir (Banar ve ark. 2012).



Şekil 4.7. Farklı piroliz parametreleri ile sıvı verim değişimi (a) sıcaklık, (b) ısıtma hızı, (c) azot akış hızı

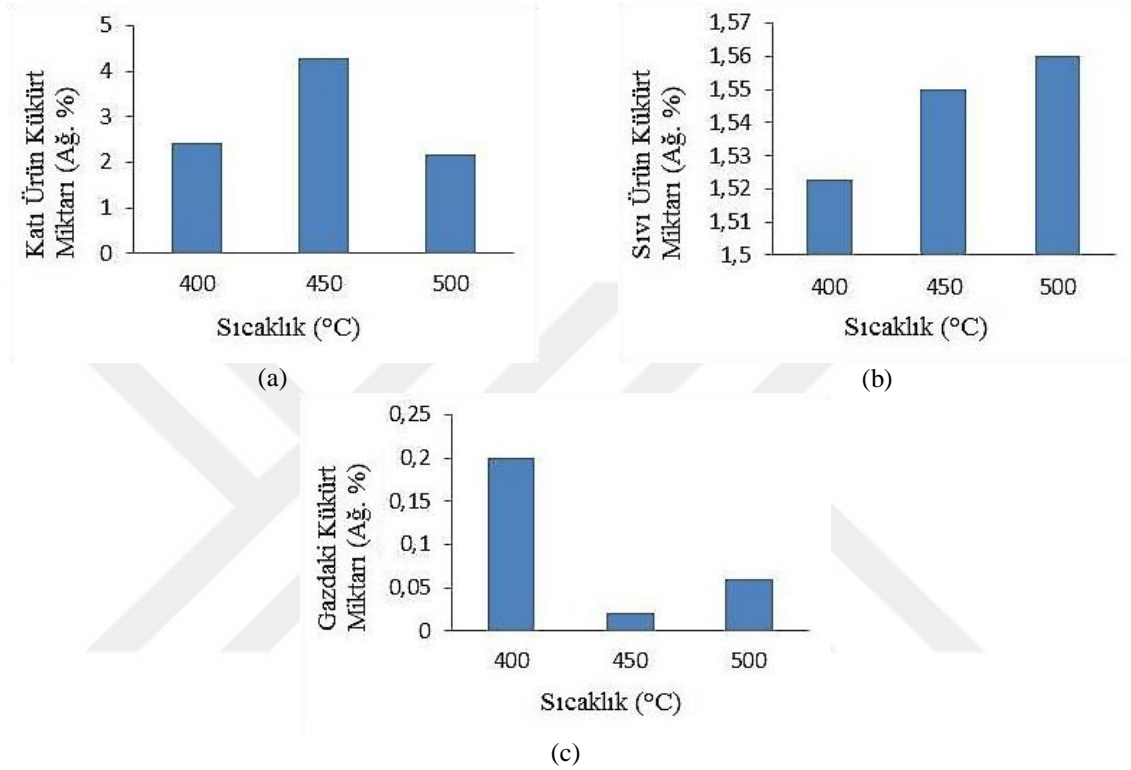
Sürükleyici olarak inert gaz kullanımı, öncelikle reaktör içerisinde oksidasyona sebep olabilecek oksijenin uzaklaştırılmasını garanti etmektedir. Daha da önemlisi, inert gaz kullanımı; termal kraming, yeniden polimerleşme, yeniden yoğunlaşma ve çar oluşumu gibi ikincil reaksiyonların oluşumunu kontrol altında tutar (Martinez ve ark. 2013). Dolayısıyla, azot gazı akış hızı ürünlerin miktarlarını etkileyebilir. Deney sonuçlarına göre, 3 farklı azot akış hızı içerisinde orta dereceli olan 1 L/dk'lık akış hızı maksimum sıvı ürün verimine yol açmıştır. Optimum akış hızı olan 1 L/dk, uçucuların reaktör içerisindeki tutulma süresini azaltarak ikincil reaksiyonların oluşumunu önlemek için yeterli olmuştur. Daha yüksek akış hızları, molekülleri sıcak bölgeden hızlı bir şekilde sürükleyerek yeterli süre kalmalarına engel olur ve böylelikle sıvı ürün verimi düşmektedir.

#### 4.4. Piroliz Parametrelerinin (sıcaklık, ısıtma hızı ve azot akış hızı) pirolitik ürünlerin kükürt miktarına etkisi

Sıcaklık, ısıtma hızı ve azot akış hızının bir fonksiyonu olarak, sıvı ürünlerde kükürt miktarında önemli bir fark gözlenmezken, katı ürünlerde; sıvı ürün verimi

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

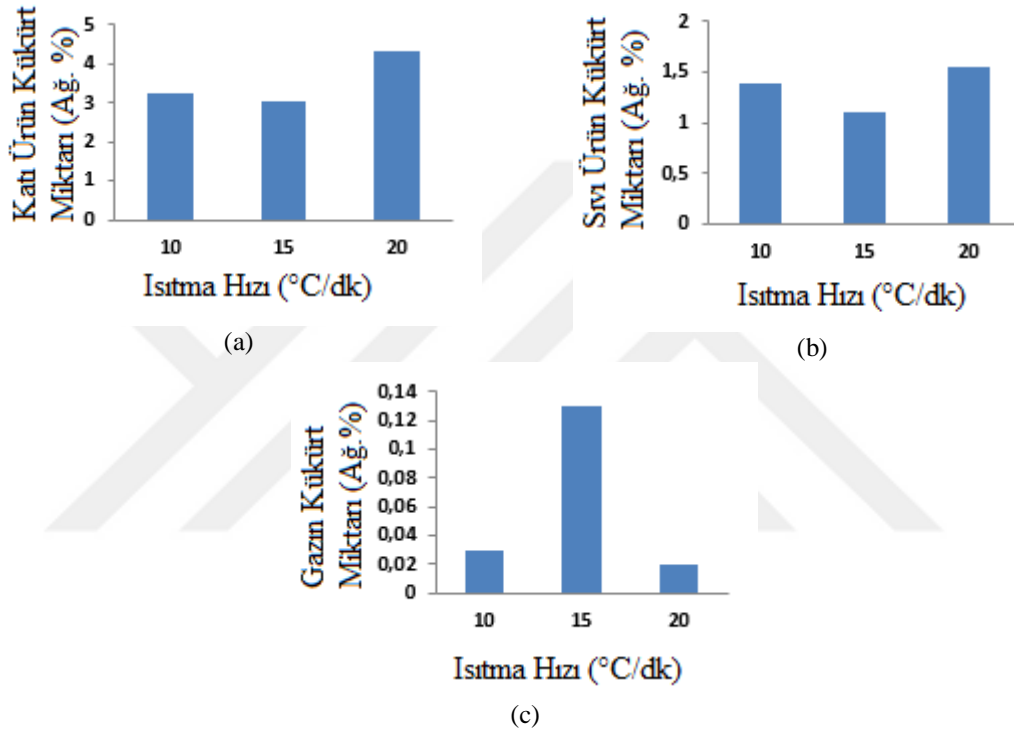
Kükürt miktarına göre, üretilen refrakter malzemelerin SBM, yoğunluk ve açık gözenek değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Piroliz Sıcaklığının Piroliz Sonrası Ürünlerin Kükürt Miktarına Etkisi

Piroliz sırasında oluşan kükürt içerikli bileşiklerin yüksek termal dayanımı nedeniyle, kükürdün büyük bölümü katı ürün içerisinde yer almıştır (Hu ve ark. 2014). Yine de kükürdün önemli bir kısmı sıvı ürün içerisinde dahil olurken, çok az bir bölümü gaz ürün içerisinde yer almıştır. Sıvı ürün içerisindeki kükürt miktarı artan sıcaklıkla birlikte bir miktar artış göstermektedir. Atık lastik pirolizi sırasında, desülfürizasyon reaksiyonları yaklaşık 120°C gibi düşük sıcaklıklarda başlar, 250°C civarında sülfür içerikli bileşiklerin ayrışması neredeyse tamamlanır (Uzun ve Yaman, 2014). 250°C üzerindeki sıcaklıklarda, sırasıyla benzotiazol ve H<sub>2</sub>S gibi bileşikler sıvı ve gaz içerisinde oluşurlar (Susa ve Haydary, 2013). Yüksek sıcaklıklar, katıdan desülfürizasyon reaksiyonlarını teşvik ederek, sıvı içerisinde tutunmuş olan kükürt miktarının artmasına neden olmaktadır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, en yüksek piroliz sıcaklığı olan 500°C' de katı ürün içerisindeki kükürt miktarı en düşük

seviyededir. Aynı zamanda 500°C' de sıvı ürün içerisindeki maksimum kükürt miktarı elde edilmiştir. Gaz ürün çok düşük miktarda kükürt içermektedir. Gaz ürün içerisindeki kükürt miktarının sıcaklıkla değişimi, sıvı üründekinin tersi yönde bir davranış göstermektedir. Sıcaklık artışı, gaz üründeki kükürt miktarında düşüğe sebep olmaktadır. Kükürt içerikli gazlar ve diğer uçucularla katı ürün arasındaki etkileşimler, sıvı içerisindeki kükürt miktarını artırmaktadır (Hu ve ark. 2014). Bu durum, kükürt içerikli gazların miktarının azalmasına neden olmaktadır.



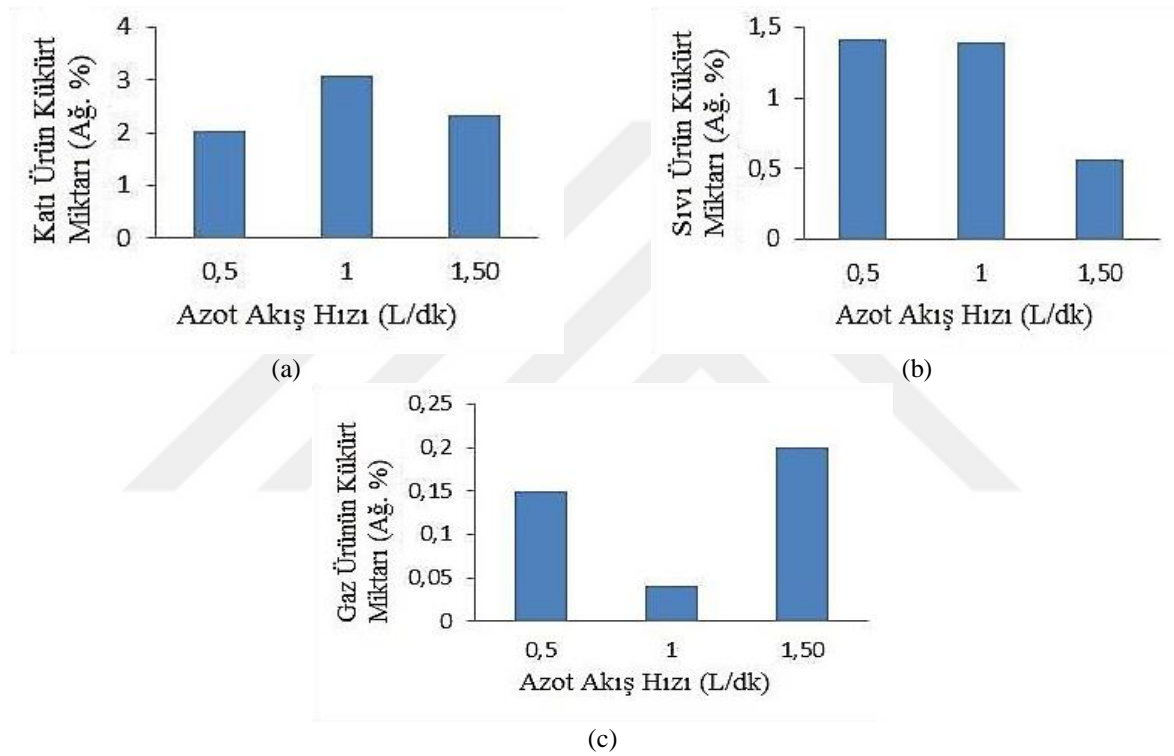
Şekil 4.9. Piroлиз ısıtma hızının Piroлиз sonrası ürünlerin kükürt miktarına etkisi

Şekil 4.9'da, ısıtma hızının kükürt miktarı üzerindeki etkileri görülmektedir. Çok net bir davranış olmasa da 15°C/dk'lık ısıtma hızında belirgin bir etki gözlenmektedir. Bu ısıtma hızında, kükürt içeren bileşiklerin gazlaşması maksimum seviyededir. Bu durum, gaz üründe en yüksek kükürt miktarı ile kendisini göstermiştir. Beklenildiği üzere, 15°C/dk'lık ısıtma hızında sıvı ve katı üründeki kükürt miktarı en düşük seviyelerdedir.

N<sub>2</sub> akış hızının artırılması, gaz ürünün içerdiği kükürt miktarında artışa sebep oluyorken sıvı ürünün kükürt miktarında düşüğe sebep olmaktadır. İnert gaz 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, ürünlerin kükürt miktarları üzerindeki en etkin parametrelerin sıcaklık ve N<sub>2</sub> akış hızı olduğu belirlenmiştir. Katı üründe en düşük kükürt miktarına olanak sağlayan parametreler; 500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı ve 0,5L/dk N<sub>2</sub> akış hızıdır. Sıvı üründe en düşük kükürt miktarı ise; 400°C sıcaklık, 15 °C/dk ısıtma hızı ve 1,5 L/dk N<sub>2</sub> akış hızı parametrelerinde elde edilmektedir.



Şekil 4.10. Pirolizde Azot Akış Hızının Piroliz Sonrası Ürünlerin Kükürt Miktarına Etkisi

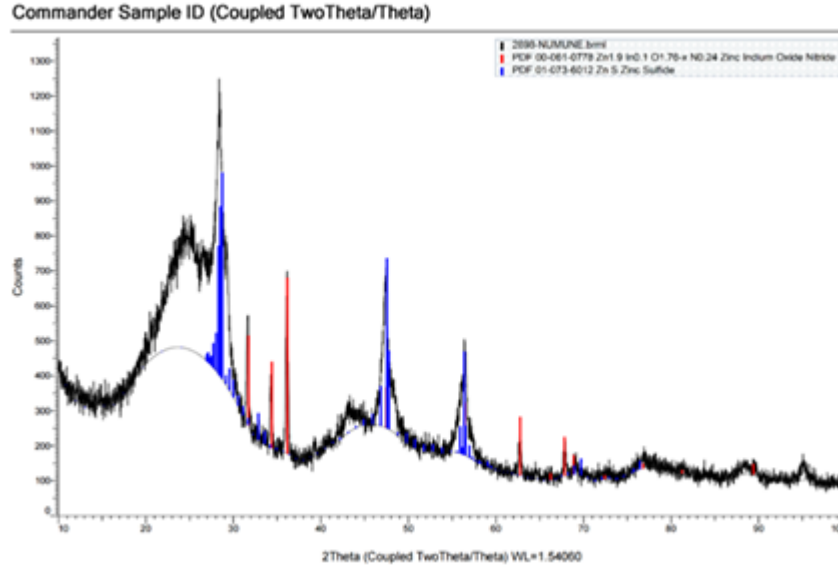
## 4.5. Pirolitik Sıvı ve Katı Ürünlerin Piroliz ve İyileştirme Sonrası Analiz Sonuçları

### 4.5.1. Pirolitik Katı Ürünün Analiz Sonuçları

Piroliz sonrası katı ürünün elek analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarında ince ürünün 70 µm < D<sub>p</sub> < 180 µm aralığında tane boyutuna sahip olduğu, kalın ürünün ise 0,090 mm < D<sub>p</sub> < 1,6 mm aralığında tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür.

Piroliz sonrası katı ürüne uygulanan XRD analizi sonucu şekil 4.11'de verilmiştir ve içerisinde amorf yapıda karbon, Zn<sub>1.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>1.76-x</sub>N<sub>0.24</sub> ile ZnS

fazlarına ait pikler gözlenmiştir. XRD sonuçlarına göre; atık lastik içerisinde bulunan ZnO bileşenin piroliz sıcaklığı ile yapısal kararlılığının kaybolduğu, dekompoze olduğu ve kükürt ile yeniden bir bileşik oluşturduğu düşünülmektedir.



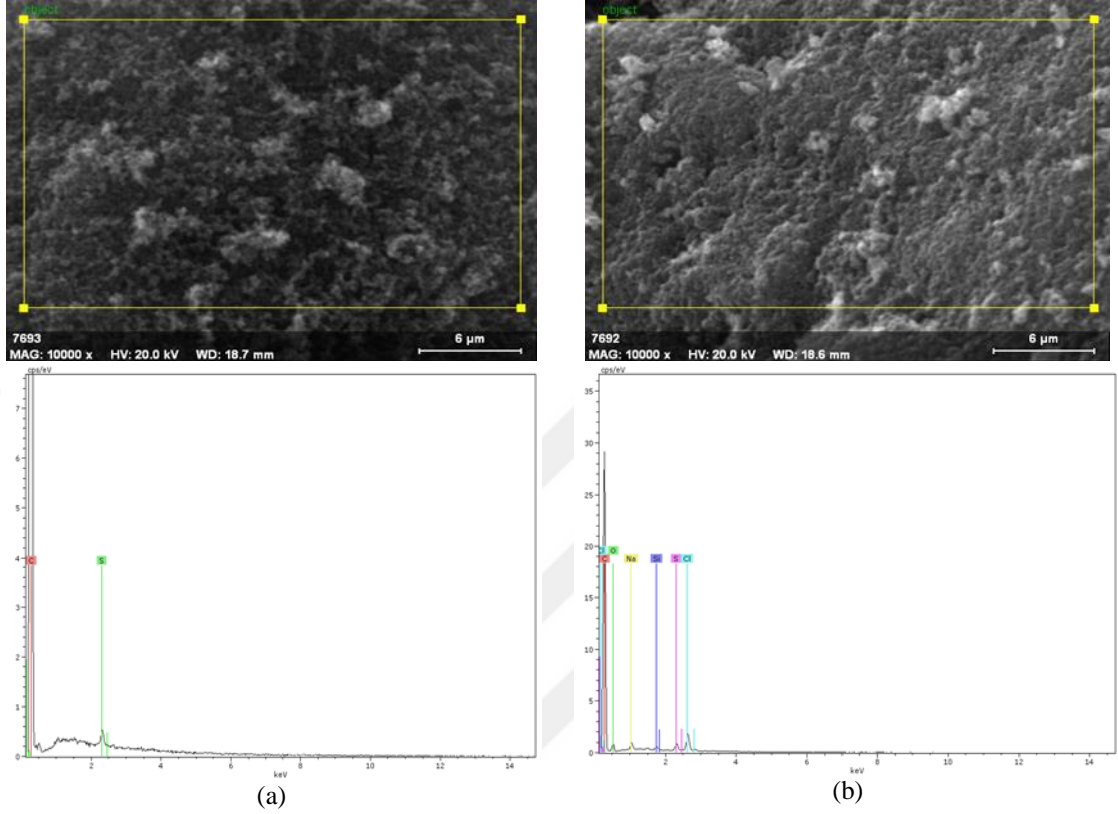
Şekil 4.11. Piroliz Sonrası Atık Lastik XRD Analiz Sonucu

HAF 330 karbon siyahı ile üretilen pirolitik karbon siyahının morfolojik özelliklerini kıyaslamak amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Ayrıca, her iki karbon siyahının içermekte olduğu elementlerin türlerini tespit etmek amacıyla EDX (Enerji Yayınımlı X-Işınları) analizi uygulanmıştır. Sırasıyla, HAF 330 ve pirolitik karbon siyahı için SEM-EDX sonuçları Şekil 4.12’de sunulmuştur.

Sonuçlara göre, beklenildiği gibi HAF 330, yüksek oranda karbon içermektedir. Karbon haricinde yapısında bulunan diğer elementin yalnızca kükürt olduğu görülmüştür. Pirolitik karbon siyahına ait SEM-EDX sonuçları ise, pirolitik karbon siyahını karbon yanı sıra yapı içerisinde oksijen, sodyum, silikon, klor ve kükürt içerdiğini göstermektedir. Bu durum, HAF 330 ile kıyaslandığında pirolitik karbon siyahının yüksek kül içeriğini doğrular niteliktedir. Tüm bu inorganik elementler, karbon iskeleti içerisinde kalmıştır. Saflaştırma işlemleri sonrası giderilemeden kalan bu elementler, kül miktarını artırıcı faktörlerdir.

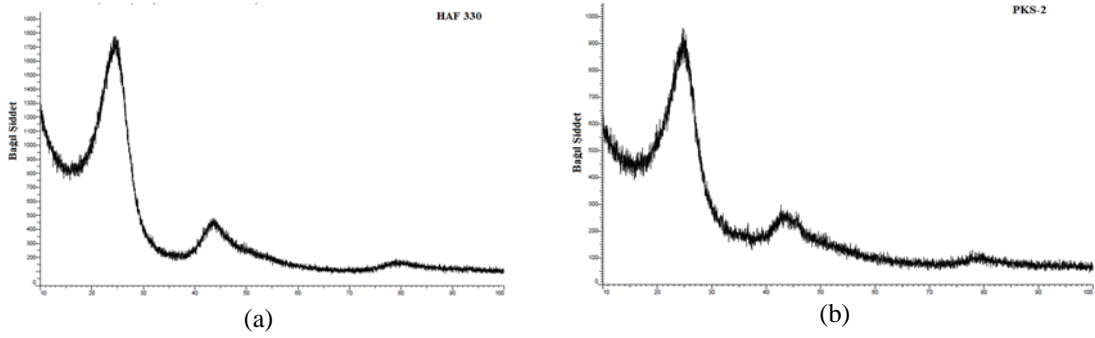
Şekil 4.12’de yer alan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, pirolitik karbon siyahının HAF 330’a benzer bir morfolojik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Pirolitik karbon siyahının sahip olduğu pürüzlü yüzey özellikleri ile geniş bir yüzey

alanına sahip olarak görünmektedir. Geniş yüzey alanı karbon siyahında istenilen bir özelliktir. Kauçuk sanayinde kullanılan karbon siyahı, geniş yüzey alanı sayesinde yapı ile etkin bir şekilde bütünleşerek mukavemeti artırabilmektedir.



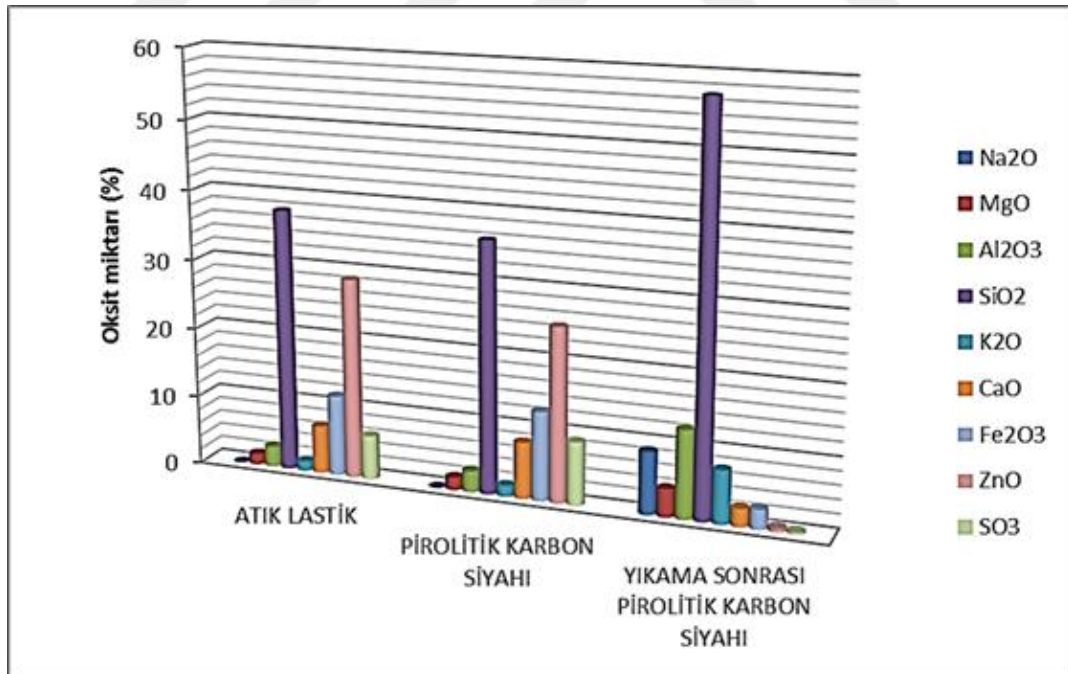
Şekil 4.12. SEM-EDX Analiz Sonuçları a) HAF 330 Karbon Siyahı, b) Pirolitik Karbon Siyahı

Pirolitik Karbon Siyahına uygulanan kükürt ve kül giderim işlemlerinin ardından elde edilen son ürünün içerdiği inorganik madde miktarının yüksek oranda düşürülmüş olduğu XRD sonucunda görülmektedir. HAF 330 karbon siyahına ait olan X-ışınları kırınım paterni ve Pirolitik Karbon Siyahına ait kırınım paterni şekil 4.13' de sunulmuştur. HAF 330'un kırınım paterni görüldüğü gibi amorf bir yapıyı işaret etmektedir. Bu durum HAF 330'un düşük kül miktarından kaynaklanan bir sonuçtur. Aynı durum Pirolitik Karbon Siyahının kırınım paternlerinde de gözlenmiştir. Pirolitik Karbon Siyahı da büyük ölçüde amorf yapı sergilemektedir.



**Şekil 4.13.** İyileştirme Sonrası XRD Paternleri a) HAF 330 Karbon Siyahı, b) Pirolitik Karbon Siyahı

Atık Lastik, Pirolitik Karbon Siyahı ve İyileştirilmiş Pirolitik Karbon Siyahı Küllerinin XRF Analizleri incelendiğinde; atık lastik, pirolitik karbon siyahı ve yıkama sonrası pirolitik karbon siyahı öncelikle kül fırınında ASTM D3174'e uygun şekilde 950 °C sıcaklıkta kül haline getirilmiştir. Bu şekilde, karbon içerikli uçucu kısım giderilmiştir. Kül halinde elde edilen inorganik kısımlar XRF analizine tabi tutulmuştur. Analiz sonuçları çizelge 4.6'da sunulmuştur. Miktarı önemli ölçüde değişmekte olan oksitlerin değişimi grafik halinde şekil 4.14'de sunulmuştur.



**Şekil 4.14.** Atık Lastik, Pirolitik Karbon Siyahı Ve Yıkama Sonrası Pirolitik Karbon Siyahının Oksit Miktarları

**Çizelge 4.6.** Atık Lastik, Pirolitik Karbon Siyahı Ve Yıkama Sonrası Pirolitik Karbon Siyahının XRF Analizi

Oksitler	Atık Lastik (Ağ.%)	Pirolitik Karbon Siyahı (Ağ.%)	Yıkama Sonrası İyileştirilmiş Pirolitik Karbon Siyahı (Ağ.%)
Na <sub>2</sub> O	0	0	8,95
MgO	1,55	1,78	4,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,94	3,02	12,6
SiO <sub>2</sub>	37,7	36	57,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,831	0,821	0,418
SO <sub>3</sub>	6,32	9,09	0,348
K <sub>2</sub> O	1,35	1,56	7,62
CaO	6,85	8,09	2,57
TiO <sub>2</sub>	0,172	0,146	1,19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,274	0,16	1,65
MnO	0,0798	0,0898	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,6	12,8	2,79
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,528	0,514	-
NiO	0,0503	0,0339	0,177
CuO	1,05	0,962	-
ZnO	28,7	25	0,535

Şekilde oksit miktarlarının değişimi incelendiğinde, atık lastik ve pirolitik karbon siyahının içerdiği oksit miktarlarında çok büyük farklılıklar görülmektedir. Ancak, mineral giderimi için yapılan yıkama işlemlerinin ardından oksit miktarlarında belirgin farklılıklar görülmüştür. Yıkama işlemleri sonrasında kükürt giderim basamağının etkisiyle SO<sub>3</sub> miktarı önemli ölçüde azalmıştır. Yıkama işlemleri sonrasında, kül içeriğinde önemli yer tutmakta olan ZnO' in büyük miktarda azaldığı görülmüştür. ZnO' den sonra kül içeriğinde olan ve yüzde miktarı düşen diğer oksitler, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO olmuştur. Atık lastikte ve pirolitik karbon siyahında görülmeyen Na<sub>2</sub>O, yıkama sonrasında görülmektedir. Bu durumun yıkamada kullanılan sudan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yıkama sonrasında yüzde miktarlarında artış görülen oksitler MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O olmuştur. Gerçekte, bu oksitlerin miktarları değişmemektedir ancak diğer oksitlerin miktarlarının azalmasına bağlı olarak yüzde içerisindeki miktarları artmıştır.

#### 4.5.2. Pirolitik Sıvı Ürünün Analiz Sonuçları

En yüksek sıvı veriminin elde edildiği 450°C sıcaklık, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 1L/dk azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 0,99 g/ml, viskozitesi 28,5 cST, ph değeri ise 6,8 olarak ölçülmüştür. Bu sıvıya ait GC-MS sonucu çizelge 4.7.'da verilmiştir. Sonuçlar pirolitik yağ hakkında çeşitli bilgiler sunmaktadır.

Analiz sonuçlarına göre atık lastik 200 den fazla bileşen içermektedir. Ancak analizde yüksek hassasiyette ( $\geq 80$ ) pik veren ve GC-MS spektrum aralığı % 0.1 den büyük pik alanlarından 85 tanesi seçilmiştir. Sonuçlara göre pirolitik yağ C5-C15 den daha aromatikdir. Bu bileşiğin en yüksek piki limonene'dir (% 3.71). Limonene'den sonra benzene, naphthalene, indene, stirene, tolüene ve xylene en yaygın kimyasal katkı bileşiklerdir. Benzothiazol GC-MS analizinde %1.42 pik alanında belirlenen sıvı ürünün ana kaynağıdır.

**Çizelge 4.7.** En yüksek sıvı veriminin elde edildiği 450°C sıcaklık, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 1Lt/dk azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz Sonuçları

Rt Min	Peak Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül	Rt Min	Peak Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül
2,962	1,28	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	15,835	0,64	Benzene, 2-Ethenyl-1,4-Dimethyl	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
3,056	0,09	2-Methyl-Cyclohexa-1,3-Diene	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	16,217	0,38	Benzene, 1-Methyl-4-(1-Methylpropyl)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
4,901	0,49	2-Pentanone, 4-Hydroxy-4-Methyl-	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	16,476	0,28	1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4-Tetramethyl-5-Methylene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
5,247	0,84	Benzene, Ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	16,714	0,77	Benzene, 1,2,4,5-Tetramethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
5,377	0,12	2,3-Dimethyl-Cyclohexa-1,3-Diene	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	16,967	0,48	Benzene, 4-Ethenyl-1,2-Dimethyl	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
5,535	3,33	Benzene, 1,4-Dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	17,255	0,35	2,4-Dimethylstyrene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
5,694	0,13	Octa-2,4,6-Triene	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	17,579	0,66	1h-Indene, 2,3-Dihydro-5-Methyl-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
6,177	0,11	Thiophene, 2,3-Dimethyl-	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	18,134	3,12	2-Methylindene	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
6,285	1,38	Styrene	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	18,415	2,55	1h-Indene, 3-Methyl-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
6,335	0,96	P-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	18,61	0,58	Triquinacene	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
7,539	0,3	Benzene, (1-Methylethyl)-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	18,769	0,33	Naphthalene, 1,2-Dihydro-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
8,461	0,27	Benzene, 2-Propenyl-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	19,734	2,06	Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
8,771	0,31	Benzene, Propyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	19,987	0,58	2,2-Dimethylindene	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
8,872	0,6	dl-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	20,484	0,51	1h-Indene, 2,3-Dihydro-1,6-Dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
9,175	2,41	Benzene, 1-Ethyl-3-Methyl (M-Ethylmethylbenzene)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	21,94	1,42	Benzothiazole	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS
9,225	1,16	Benzene, 1-Ethyl-2-Methyl (O-Ethylmethylbenzene)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	23,18	1,45	1h-Indene, 1,3-Dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
9,449	0,68	Benzene, 1,3,5-Trimethyl(S-Trimethylbenzene)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	23,454	1,71	1h-Indene, 4,7-Dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
9,939	0,57	Benzene, 1-Ethyl-2-Methyl-		23,706	1,71	1,1a,7,7a-Tetrahydro-2h-Cyclopropa[B]Naphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>

**Çizelge 4.7. (Devamı)** En yüksek sıvı veriminin elde edildiği 450°C sıcaklık, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 1Lt/dk azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz Sonuçları

Rt Min	Peak Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül	Rt Min	Peak Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül
10,112	1,16	Benzene, (1-Methylethenyl)-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	23,893	0,63	1h-Indene, 1,3-Dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
10,602	2,41	Benzene, 1,2,3-Trimethyl	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	25,025	2,68	Naphthalene, 2-Methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
10,689	1,22	Benzene, Ethenylmethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	25,774	1,84	Naphthalene, 1-Methyl	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
10,746	0,44	Benzene, 2-Propenyl-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	28,701	1,04	1h-Indene, 1,1,3-Trimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
10,84	0,93	Benzene, 1-Ethenyl-3-Methyl	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	29,508	0,52	Naphthalene, 2-Ethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
11,51	0,17	Benzene, Methyl(1-Methylethenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	30,005	1,83	Naphthalene, 1,6-Dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
11,654	0,26	Alpha -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	30,632	2,32	Naphthalene, 1,3-Dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
11,936	1,95	Benzene, 1,2,4-Trimethyl	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	30,784	1,86	Naphthalene, 1,7-Dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
12,123	2,15	Benzene, 1-Methyl-2-Ethyl	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	31,959	1,38	Quinoline, 2,4-Dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N
12,332	3,71	L-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	32,081	0,85	Naphthalene, 2,3-Dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
12,808	0,11	Isolimonene	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O	33,544	0,8	1,1'-Biphenyl, 3-Methyl-	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>
12,981	1,46	Indene	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	33,898	0,91	1,1'-Biphenyl, 4-Methyl-	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>
13,11	0,23	Benzene, 2-Butenyl	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	34,222	1,63	Naphthalene, 1,4,6-Trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>
13,298	0,1	Benzene, 1,2-Diethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	35,339	1,78	Naphthalene, 1,6,7-Trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>
13,384	0,45	Benzene, 1-Methyl-3-Propyl	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	36,06	0,58	2,3,5-Trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>
13,528	0,22	Benzene, (1-Methylpropyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	37,112	2,21	9H-Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>
13,752	0,66	5-Ethyl-M-Xylene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	37,566	0,39	5-Methoxy-2,2-Di-Methylindan-1-One	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O
14,105	0,23	Phenol, 3-Methyl	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	38,237	0,42	1-Methylethylidene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
14,285	0,1	(+)-Trans-Isolimonene		42,561	1,62	1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>
14,631	0,18	Benzene, 4-Ethyl-1,2-Dimethyl	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	43,318	0,32	3h-Benz[e]İndene, 2-Methyl-	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>
14,811	0,11	1H-Indene, 1-Methyl-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	44,724	0,51	Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
15,028	1,14	Benzene, (2-Methylcyclopropyl)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	48,789	0,42	Phenanthrene, 2-Methyl-	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>
15,193	0,25	Alpha Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	49,791	0,45	Phenanthrene, 2-Methyl-	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>
15,338	2	Benzene, 1-Methyl-4-(1-Methylethenyl)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	56,047	0,34	Heptadecanenitrile	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> N
15,568	0,26	Benzene, 1-Ethenyl-3,5-Dimethyl	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>				

En düşük kükürt içeriğine sahip katı ürünün elde edildiği 500°C sıcaklık, 15 °C/dk ısıtma hızı ve 0,5 lt/dk azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün yoğunluğu 0,79, viskozitesi 274 cST, ph değeri 6,1 olarak ölçülmüştür. Bu sıvıya ait

GC-MS sonucu çizelge 4.8’de verilmiştir. Bu bileşiğin en yüksek piki cymene’dir (% 6,42). Benzothiazol GC-MS analizinde %1.27 pik alanında belirlenmiş olup, en yüksek verime sahip sıvıdan yaklaşık ancak daha düşük kükürt içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 4.8.** En düşük kükürt içeriğine sahip katı ürünün elde edildiği 500°C sıcaklık, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 1L/dk azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz Sonuçları

Rt Min	Peak Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül	Rt Min	Peak Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül
3,109	0,25	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	14,605	0,14	(±)-Myrtenal	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O
5,451	0,19	Benzene, ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	15,355	0,85	(2-ethylcyclopropyl)benzene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
5,830	1,89	p-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	15,729	2,44	2-p-Tolyl-1-propene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
5,920	0,11	1,5,5-Trimethylcyclopentadiene	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	16,573	0,49	1-sec-Butyl-4-ethylbenzene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
6,503	0,22	Styrene	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	17,084	0,9	Durene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
6,561	0,44	o-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	17,272	0,34	1-phenyl-2-methylpropene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
6,705	0,11	1-Ethyl-5,5-dimethyl-1,3-cyclopentadiene	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	17,603	0,43	1,4-Dimethyl-2-vinylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
8,075	0,2	trans-β-Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	17,726	0,77	4-allyltoluene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
8,587	0,17	2,5,5-trimethyl-1,3,6-heptatriene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	18,483	1,61	Methylindene	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
9,156	0,67	dl-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	18,757	1,23	3-Methylindene	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
9,502	2,4	4-Ethyltoluene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	19,095	0,19	Tetracyclo[4.2.1.1(2,5).0(9,10)]deca-3,7-diene	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
9,754	0,62	1,2,4-Trimethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	20,068	1,36	Mesitylethylene	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
10,237	0,36	2-Ethyltoluene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	20,328	0,73	1,6-Dimethylindan	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
10,388	0,79	α-methylstyrene	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	21,02	0,3	1,7,7-Trimethyl-2-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>
10,965	2,28	1,2,4-Trimethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	22,324	<b>1,27</b>	<b>1,3-Benzothiazole</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NS</b>
11,044	0,86	3-Vinyltoluene	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	23,052	0,28	1-Vinylindane	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
11,16	0,49	4-Vinyltoluene	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	23,55	4,2	1,3-Dimethyl-1H-indene	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
11,549	0,37	p-tolylmethanol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	24,883	0,31	3,8-Dimethyl-1,8a-dihydroazulene	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
11,679	0,32	1-Nonen-3-yne	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	25,366	2,06	2-Methylnaphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
11,96	0,43	Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	26,865	0,47	1,1,3-Trimethylindane	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
12,356	6,42	o-Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	27,673	0,21	4-[(2E)-2-Butenyl]-1,2-dimethylbenzene	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
12,781	3,94	l-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	27,896	0,23	(3E)-3,5-Hexadien-2-ylbenzene	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
13,127	0,12	Cycloheptene	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	29,121	2,04	1,1,3-Trimethyl-1H-indene	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
13,315	0,36	phenylpropyne	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	29,381	0,92	Mesitylene, 2-propadienyl-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
13,43	0,13	1-phenyl-2-methylpropene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	30,383	1,53	2,7-Dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
13,718	0,63	m-Propyltoluene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	30,548	0,76	1,2-dihydro-3,5,8-trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>
14,093	0,63	1,3-dimethyl-5-ethylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	31,204	2,9	2,6-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>

En düşük kükürt içeriğine sahip katı ürünün elde edildiği 500°C sıcaklık, 15 °C/dk ısıtma hızı ve 0,5 lt/dk azot akış hızı parametrelerinde elde edilen sıvı ürünün asit ile yıkanması sonucu üretilen ve dolayısıyla 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 yapılmış olup sonuç % 1.18 çıkmıştır. Sıvı ürünün bir ve iki yıkama sonrası GC-MS analizleri çizelge 4.9 ve çizelge 4.10'te gösterilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Bir Yıkama Sonrası Pirolitik Sıvı Ürünün GC-MS Analizi

RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
4,176	0,12	Cyclohexene	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>
5,35	1,45	m-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
6,129	0,41	Styrene	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
6,705	0,16	6,6a-Dihydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
9,005	1,04	dl-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
9,142	0,22	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
9,315	1,13	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
10,057	0,53	1,3-Cyclopentadiene,	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
10,208	0,94	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
11,383	0,45	1,6-Dimethylhepta-1,3,5-triene	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>
11,837	0,76	3-Isopropenyl-5-methylcyclohexene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
12,111	2,17	o-Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
12,666	18,21	l-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
15,362	1,54	Terpilonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
16,349	0,39	benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
18,014	0,26	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
18,468	0,22	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
19,831	0,39	Styrene, 2,4,6-trimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
20,083	0,15	2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
20,58	0,37	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
21,899	1,01	1,3-Benzothiazole	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS
23,247	1,21	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
23,752	0,34	1H-Indene, 4,7-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
25,611	0,38	Phenol, m-tert-butyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O
28,804	1,11	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
30,88	1,54	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
31,169	1,69	α-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
31,305	0,69	(+)-β-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
34,059	0,73	Naphthalene, 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>
34,434	0,73	Pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>
35,472	1,26	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>
38,131	0,72	1H-Thieno[3,4-d]imidazole-4-propanoic acid, hexahydro-2-oxo-	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
42,261	0,67	n-Heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>
42,665	1,17	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>
45,065	0,11	1H-Cycloprop[e]azulene	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub>
46,539	0,36	Isobenzofuran-1(3H)-one, 3,6,7-trimethoxy-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O
48,316	0,27	Thunbergene	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>

Çizelge 4.9. (Devamı) Bir Yıkama Sonrası Piroolitik Sıvı Ürünün GC-MS Analizi

RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
49	1,73	Cycloheptane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
49,498	0,82	Hexadecanenitrile	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N
56,136	0,66	Heptadecanenitrile	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> N
56,691	0,27	(-)-β-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
57,325	0,15	Piazthiole	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
58,226	0,9	Retinol	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O
58,644	0,17	Platambin	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
59,228	0,2	Naphtho[1,2-c]furan-1(3H)-one	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
61,261	0,87	Benzenamine	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
61,852	0,2	(-)-β-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
63,373	0,36	1,4-Benzenediamine	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
67,2	0,21	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>
67,332	0,32	Pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>
69,932	0,28	Hexacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>
70,66	0,37	Benzenamine	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
70,811	0,13	1H-Imidazole-4-methanol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
72,454	0,55	Lanol	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O
73,269	0,22	Clionasterol	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O
74,026	0,57	Androst-5-en-17.beta.-ol-3-one	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O
74,876	0,32	Kauren-18-ol, acetate, (4.beta.)-	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O
77,212	0,85	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)-	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O
79,468	0,3	Triacontane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>
80,455	0,59	4.alpha.-Methylcholest-7-en-3-one	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O
81,5	0,61	Ergosta-4,6,22-trien-3.beta.-ol	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O
81,961	0,24	Isodihydrobisvertinol 6-methylation	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> O
83,864	0,23	Tetratriacontane	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>
85,789	0,31	hexahydro-3H-oxazolo[3,4-a]pyridine	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>
86,43	0,2	Cycloartenol acetate	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>
103,678	0,36	Heptane, 1,7-dibromo-	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Br

Çizelge 4.10. İkinci Yıkama Sonrası Piroolitik Sıvı Ürünün GC-MS Analizi

RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
4,204	0,1	Bicyclo[3.1.0]hexane	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>
5,134	0,1	1,3-Cyclopentadiene	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
5,602	0,92	Benzene, 1,3-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
6,366	0,43	Styrene	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
6,734	0,23	2(3H,4H)-Cyclopenta[b]furanone	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
7,195	0,2	1,3-Cyclohexadiene	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>
7,959	0,62	α-Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
8,514	0,58	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>
9,033	16,87	dl-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
9,343	1,16	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
10,237	1,18	1,3-Cyclohexadiene	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>
10,878	0,56	Alloocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
11,397	0,43	1,3-Cyclopentadiene	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
11,541	0,38	Bicyclo[3.1.0]hexane	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>
11,808	0,43	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>
13,026	0,17	Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
13,192	0,12	Benzene, 1-propynyl-	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>
13,956	0,21	Cyclooctane-1,4-diol, cis	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
14,866	0,33	m-cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>

Çizelge 4.10. (Devamı) İkinci Yıkama Sonrası Piroolitik Sıvı Ürünün GC-MS Analizi

RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
15,397	0,93	Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
15,513	1,21	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
16,385	0,32	1-Sec-butyl-4-methylbenzene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
16,846	0,26	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
17,682	0,33	Benzene, pentamethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
18,05	0,25	2,4,6-Octatriene	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>
18,511	0,16	Benzene, 1-butynyl-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
19,866	0,4	1-(3-Buten-2-yl)-4-methylbenzene	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
20,119	0,48	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
20,616	0,35	2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
21,928	0,5	Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
23,283	1,58	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>
28,84	0,89	1,2,3-Trimethylindene	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
30,916	0,89	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
31,197	1,58	α-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
31,536	0,43	Azulene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
34,102	0,66	Naphthalene, 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>
34,462	0,72	pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>
35,507	1,08	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>
42,297	0,65	n-Heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>
42,7	1,08	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>
45,922	0,28	9,10-Anthracenediol	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O
46,218	0,12	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>
47,421	0,11	(+)-Cembrene	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>
47,976	0,5	Pentachloroaniline	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>
48,135	0,5	Cembrene	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>
48,596	1,78	Cycloheptane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
49,533	0,7	Hexadecanenitrile	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N
50,427	0,15	Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O
52,734	1,02	Vitamin A aldehyde	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O
53,216	0,21	Longifolenaldehyde	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
55,177	0,22	Diethyl 2,2'-(methylenedisulfaneydiyl)diacetate	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
56,179	0,68	Heptadecanenitrile	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> N
56,849	1,02	Octadecanoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O
58,924	0,24	Hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
<b>61,75</b>	<b>0,26</b>	<b>Bisnorbiotin</b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S</b>
64,706	0,28	(-)-Neoclovene-(I), dihydro-	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
67,25	0,19	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>
67,387	0,27	Pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>
69,974	0,36	Hexacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>
70,7	0,34	Pentachloroaminobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>
70,86	0,14	1H-Imidazole-4-methanol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
71,43	1,39	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)-	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O
74,07	0,73	Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methane	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
77,269	0,38	Lanosterol	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O
78,89	0,29	2,3,4,5,6-Pentachlorobenzenamine	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> N
80,23	0,48	4-Methylcholesta-8,24-dien-3-ol	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O
80,534	0,55	4.alpha.-Methylcholest-7-en-3-one	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O
81,01	0,73	Benzenamine, 2,3,4,5,6-pentachloro-	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> N
81,56	0,56	Ergosta-4,6,22-trien-3.beta.-ol	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O
81,72	0,31	Dotriacontane	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>
82,03	0,2	Dusoline	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O
82,42	0,11	Oleanan-3-ol	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O
83,94	0,44	Tetracontane	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>
89,59	0,14	3-O-Acetylcycloartenol	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>

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 2 yıkama uygulanan üründe 2 farklı bileşik tespit edilmiştir. Ancak, 1 yıkama olan ürünlerdeki bileşiklerin miktarlarıyla ilgili bilgi veren pik alan, 2 yıkama uygulanan sıvıdaki iki bileşiğin pik alanları toplamından daha yüksektir. 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 C20-C34 arasında büyük moleküller içerdiği görülmektedir. Ancak, bu aralıktaki büyük moleküllerin pik alanları toplamı karşılaştırıldığında 2 yıkama sonrası sıvıda pik alan değerinin 1 yıkamaya göre yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre, sülfirik asit ile ekstraksiyon işleminin büyük moleküllerin oluşumunu sağladığı söylenebilir. Aynı durum, yıkama yapılmamış sıvı ürünün yalnızca C15'e kadar moleküller içermesiyle de açıklanabilmektedir. Hiç yıkanmamış sıvı ürünün yıkama sonrasında daha uzun karbon zincirlerine dönüştüğü görülmektedir.

GC-MS sonuçlarından görülen karbon zincirlerindeki uzama, sıvıların fiziksel özelliklerine de yansımaktadır. Sülfirik asit ile ekstraksiyon sonrası uzun moleküllü zincirlerin artması nedeniyle sıvı viskozitelerine yükselme görülmektedir. (2 yıkama sonrası kinematik viskozite 398 cST değerine kadar çıkmıştır.)

Çalışmalar sonucunda; en düşük kükürt içeriğine sahip katı ürünün elde edildiği 500°C sıcaklık, 15 °C/dk ısıtma hızı ve 0,5 lt/dk azot akış hızı piroliz parametrelerinde elde edilen katı ve sıvı ürünlerin kükürt/kül giderimleri ile iyileştirildikten sonra, %10 karbon içeren farklı kompozisyonlardaki MgO-C refrakter malzemelerin üretiminde, 3.4 Reçete Tayini bölümünde belirtilen 7 numaralı reçeteye uygun olacak şekilde, kullanılacaktır.

#### **4.6. Piroliz Parametrelerine Bağlı Olarak Elde Edilen Atıklarla Yapılan Denemelerin Mekanik (Soğuk Basma Testi) ve Yoğunluk Tayini**

Değişen piroliz parametreleri sonucu elde edilen katı ürün ve reçine karışımı ile sıvı ürün ve pul grafit karışımı ile elde edilen numunelere ait yoğunluk, % açık gözenek ile soğuk basma mukavemetleri çizelge 4.11. ve çizelge 4.12. de verilmiştir. MgO içine

ilave edilen Karbon siyahı (pirolitik katı ürün) malzemeler reçine ile pirolitik sıvı ürün ise pul grafitle karıştırılarak harman hazırlanmıştır.

**Çizelge 4.11.** Piroliz Sonucu Elde Edilen Karbon Siyahı Denemelerinin Yoğunluk, SBM ve Gözeneklilik Sonuçları

Numune Numarası	Piroliz Parametreleri	Arşimet Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Soğuk Basma Mukavemeti (MPa)	Açık Gözenek (%)	Kükürt miktarı (%)
M-1	450 °C 15 °C/dk 1 lt/dk	2,34	29,98	15,59	3,04
M-2	450 °C 10 °C/dk 1 lt/dk	2,40	31,28	16,41	3,07
M-3	500 °C 15 °C/dk 0,5 lt/dk (İri)	2,47	42,34	11,85	2,42
M-4	500 °C 15 °C/dk 0,5 lt/dk (İnce)	2,50	45,18	9,69	2,00

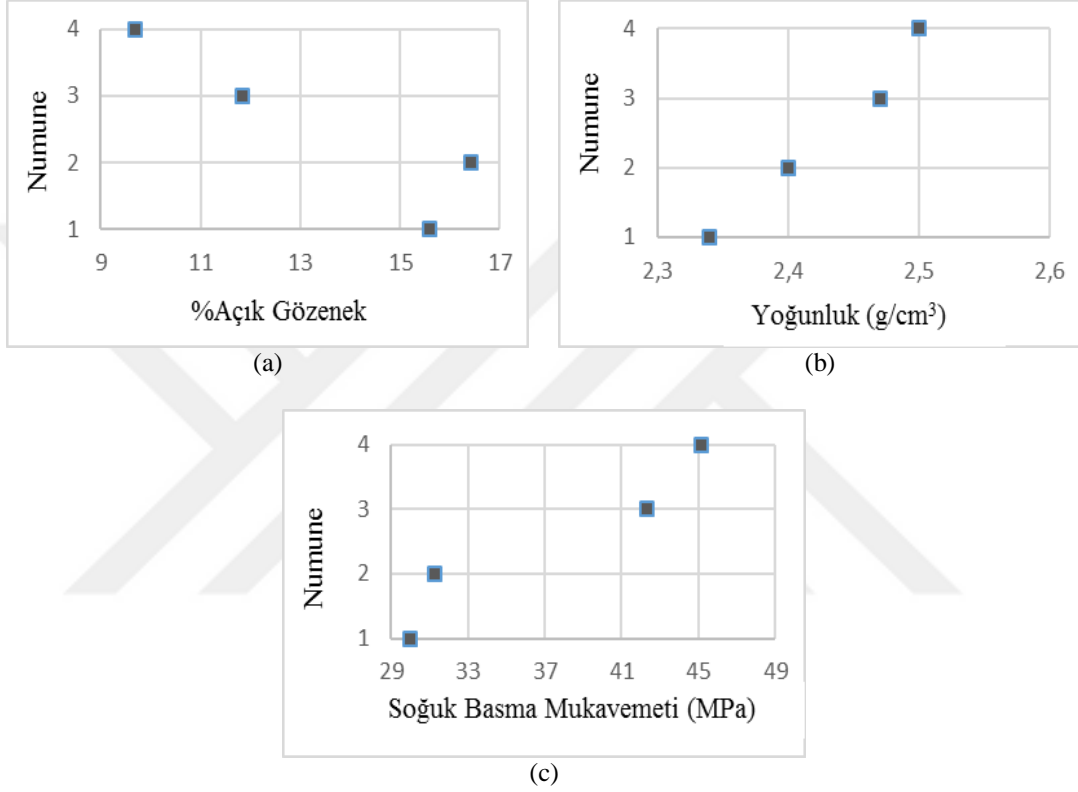
**Çizelge 4.12.** Piroliz Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürün Denemelerinin Yoğunluk, SBM ve Gözeneklilik Sonuçları

Numune Numarası	Piroliz Parametreleri	Arşimet Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Soğuk Basma Mukavemeti (MPa)	Açık Gözenek (%)	Kükürt miktarı (%)
M-5	450 °C 15 °C/dk 1 lt/dk	2,72	16,57	6,24	1,1
M-6	450 °C 20 °C/dk 1 lt/dk	2,76	18,68	6,13	1,42
M-7	450 °C 10 °C/dk 1 lt/dk	2,79	15,68	5,90	1,38
M-8	400 °C 20 °C/dk 1 lt/dk	2,67	19,09	7,43	1,52
M-9	450 °C 20 °C/dk 1 lt/dk	2,68	17,30	7,71	1,55
M-10	450 °C 10 °C/dk 1 lt/dk	2,69	20,35	7,05	1,38
M-11	450 °C 10 °C/dk 1,5 lt/dk	2,72	23,63	6,65	1,38
M-12	450 °C 10 °C/dk 0,5 lt/dk	2,75	24,30	6,22	1,41
M-13	500 °C 15 °C/dk 0,5 lt/dk	2,70	22,71	7,53	1,56

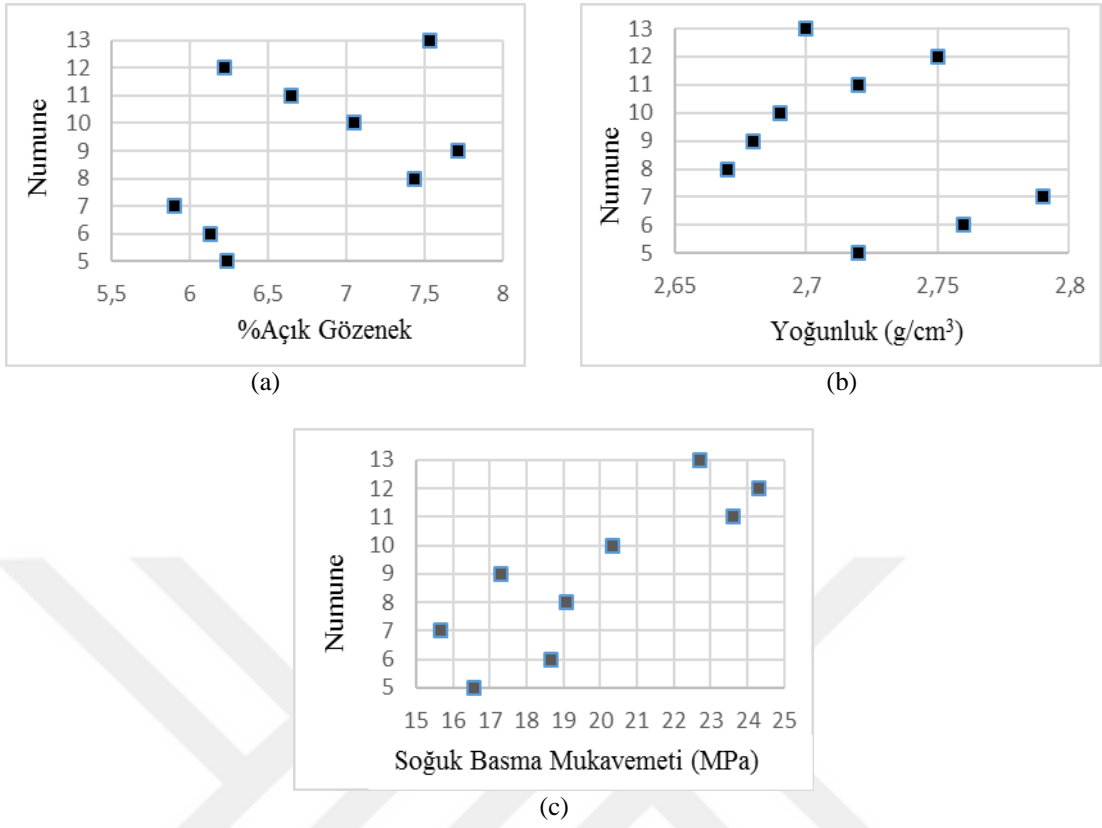
Soğuk basma mukavemeti, yoğunluk, açık gözenek miktarları değerine göre; refrakterlerde katı üründeki kükürt miktarı, sıvı verimine göre daha verimli parametredir. Bu sebeple en düşük kükürt miktarına göre 500°C sıcaklık, 15°C/dk ısıtma hızı, 0.5 lt/dk N<sub>2</sub> akış hızı; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve N<sub>2</sub> akış hızı parametreleri olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.11'de incelendiğinde, kükürt miktarı en az olan piroliz parametrelerinde üretilen katı ürünün kullanıldığı M-3 ve M-4 numaralı MgO-C refrakter malzemelerin en iyi yoğunluk değerine sahip olduğu görülmüştür. En iyi yoğunluğa sahip bu numunelerin SBM. değerinin en iyi olduğu ve % Açık Gözenek miktarının da en düşük olduğu gözlemlenmiştir. Sıvı veriminin en iyi olduğu piroliz parametrelerinde üretilen katı ürünün kullanıldığı M-2 refrakter malzemesinin M-3 ve M-4 malzemesine göre yoğunluk ve SBM değerlerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Sıvılar için ise, sıvı veriminin en iyi olduğu piroliz parametrelerinde üretilen sıvının kullanıldığı M-7 numaralı MgO-C refrakter numunesinin en iyi yoğunluğa fakat düşük

SBM değerine sahip olduğu görülmektedir. Kükürt miktarı en az olan piroliz parametrelerinde üretilen sıvı ürünün kullanıldığı M-13 numaralı MgO-C refrakter malzemesinin ise M-7 malzemesine göre yaklaşık aynı fakat düşük yoğunluk değerine sahip olmasına rağmen, yaklaşık %50 daha fazla SBM değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Numunelerin Yoğunluk, SBM ve % Açık Gözenek miktarlarının değişim grafikleri şekil 4.15 ve şekil 4.16' da verilmiştir.

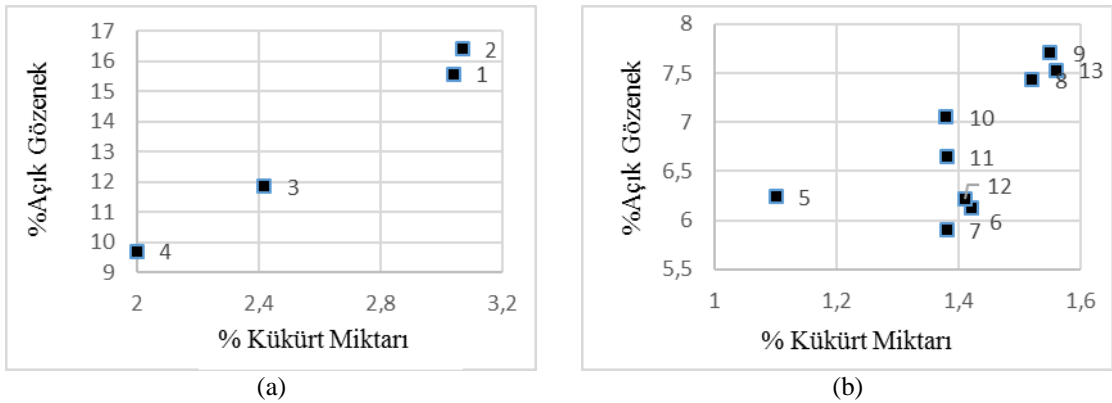


**Şekil 4.15.** Piroliz sonucu elde edilen karbon siyahı denemelerinin a) % açık gözenek, b) yoğunluk ve c) soğuk basma mukavemeti grafikleri



Şekil 4.16. Piroлиз Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürün Denemelerinin a) % Açık Gözenek, b) Yoğunluk ve c) Soğuk Basma Mukavemeti Grafikleri

Katı ve sıvı malzemelerin kükürt miktarına bağlı % Açık gözenek, yoğunluk ve soğuk Basma Mukavemeti (SBM) grafikleri şekil 4.17, şekil 4.18 ve şekil 4.19'da verilmiştir. Genel olarak, kükürt ve kül miktarları azaldıkça, bu ürünlerin kullandığı refrakter malzemelerin % açık gözenek miktarının da azaldığı, yoğunluk ve Soğuk Basma Mukavemeti değerlerinin ise arttığı görülmüştür.



Şekil 4.17. Kükürt Miktarına bağlı olarak değişen %Açık Gözenek Grafikleri a) Katı Ürün b) Sıvı Ürün

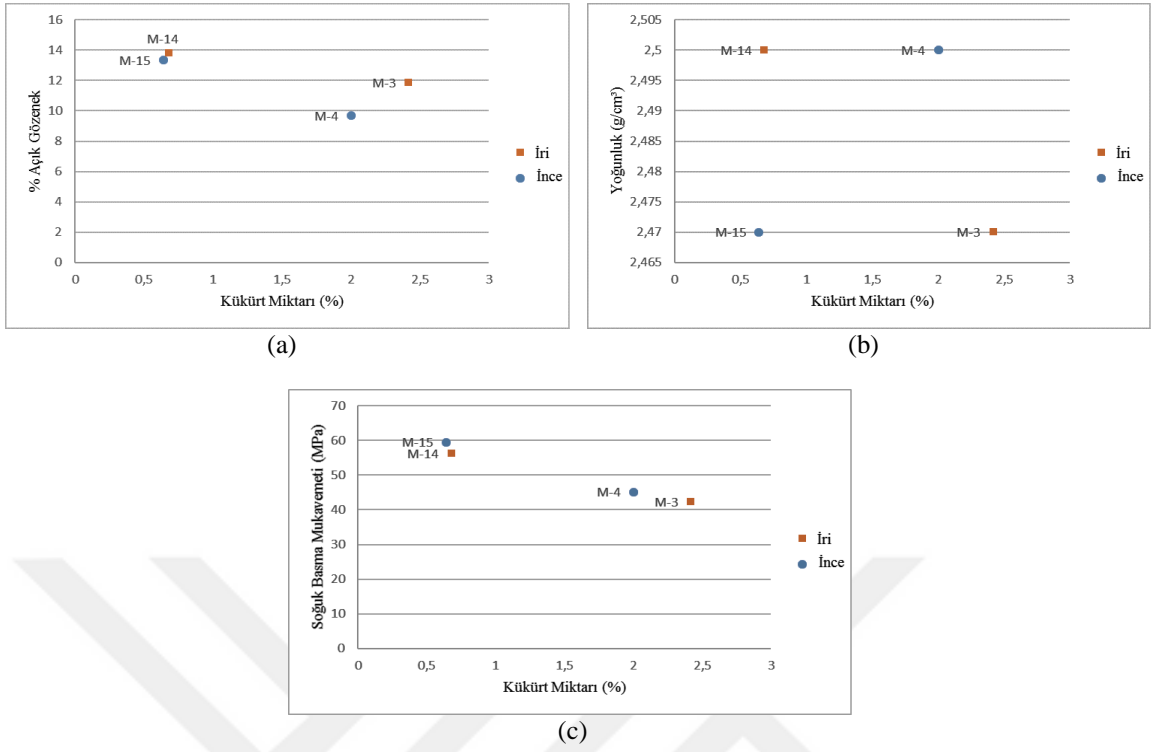


Aynı çalışmalar atık kauçuk numunelerine de uygulanmıştır. Çalışmaların sonuçları çizelge 4.14'de sunulmaktadır.

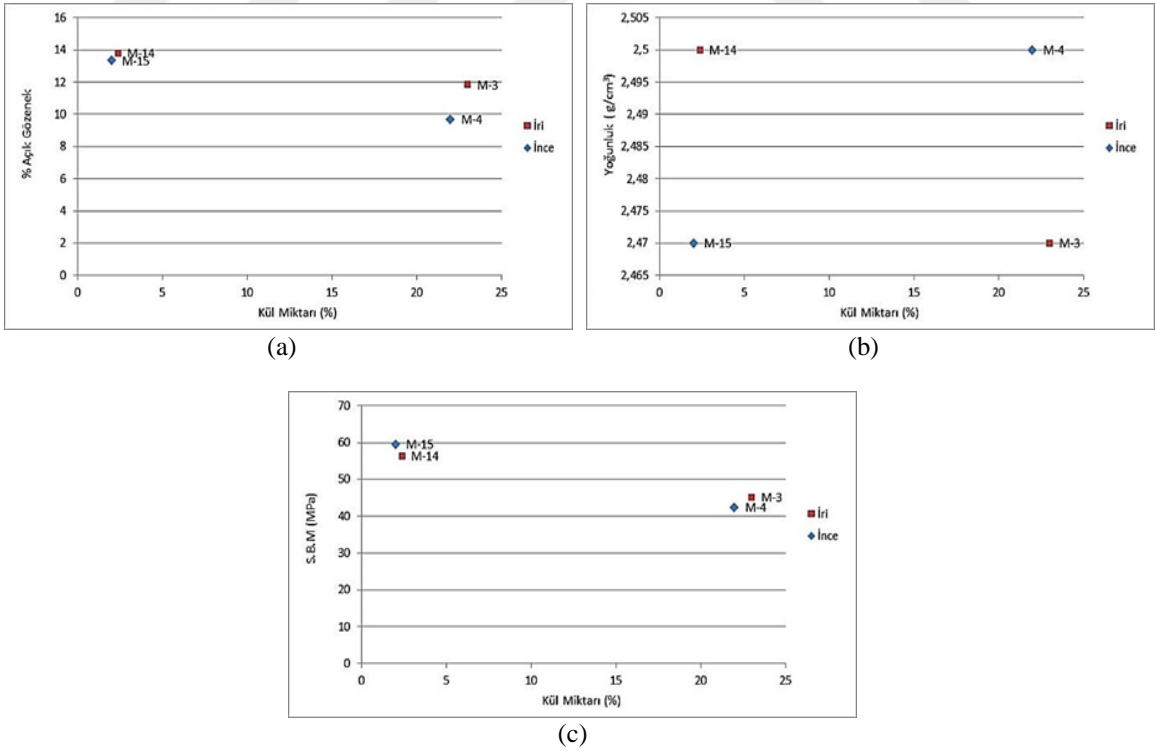
**Çizelge 4.14.** Katı Ürün İyileştirme Çalışmaları Sonuçları

	Lastik Karbon Siyahı (LaKS)		Kükürt giderimi sonrası LaKS (LaKS1)		Kül giderimi sonrası LaKS (LaKS2)		Kauçuk Karbon Siyahı (KaKS)		Kükürt giderimi sonrası KaKS (KaKS1)		Kül giderimi sonrası KaKS (KaKS2)	
	İnce	Kalın	İnce	Kalın	İnce	Kalın	İnce	Kalın	İnce	Kalın	İnce	Kalın
Kül Miktarı (%)	22	23	8,16	9,02	2,02	2,40	21,82	20,92	15,63	17,25	8,90	12,82
Kükürt Miktarı (%)	2,00	2,42	0,64	0,68	0,49	0,51	2,20	1,13	1,25	0,22	1,12	0,10

İyileştirme sonrası (kükürt giderimi ve ardından iki aşamalı kül giderimi) katı ürünün kükürt miktarına bağlı açık gözenek, yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti grafikleri ile kül giderim sonrası kül miktarına bağlı % açık gözenek, yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti grafikleri sırası ile şekil 4.20 ve şekil 4.21'de verilmiştir. Kükürt ve kül miktarları azaldıkça, bu ürünlerin kullanıldığı refrakter malzemelerin % açık gözenek miktarının da azaldığı, yoğunluk ve Soğuk Basma Mukavemeti değerlerinin ise arttığı görülmüştür.



Şekil 4.20. Kükürt miktarı en düşük olan katı ürün için iyileştirme öncesi ve sonrası, a) % Açık Gözenek b) Yoğunluk ve c) Soğuk Basma Mukavemeti

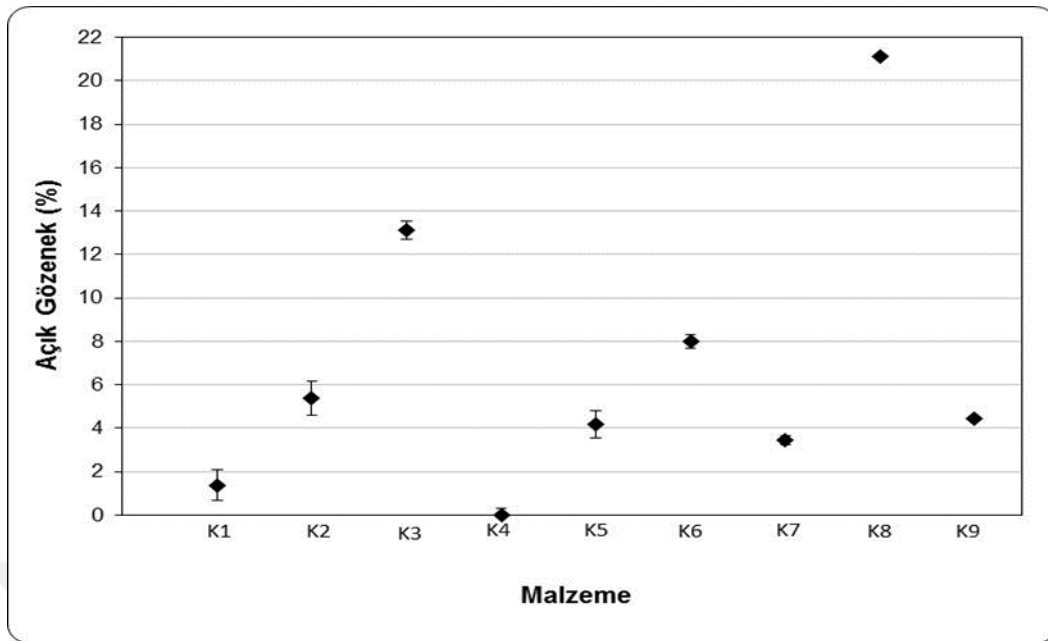


Şekil 4.21. Kükürt miktarı en düşük olan katı ürün için iyileştirme öncesi ve sonrası, kül miktarına bağlı a) % Açık Gözenek, b) Yoğunluk ve c) SBM Grafikleri

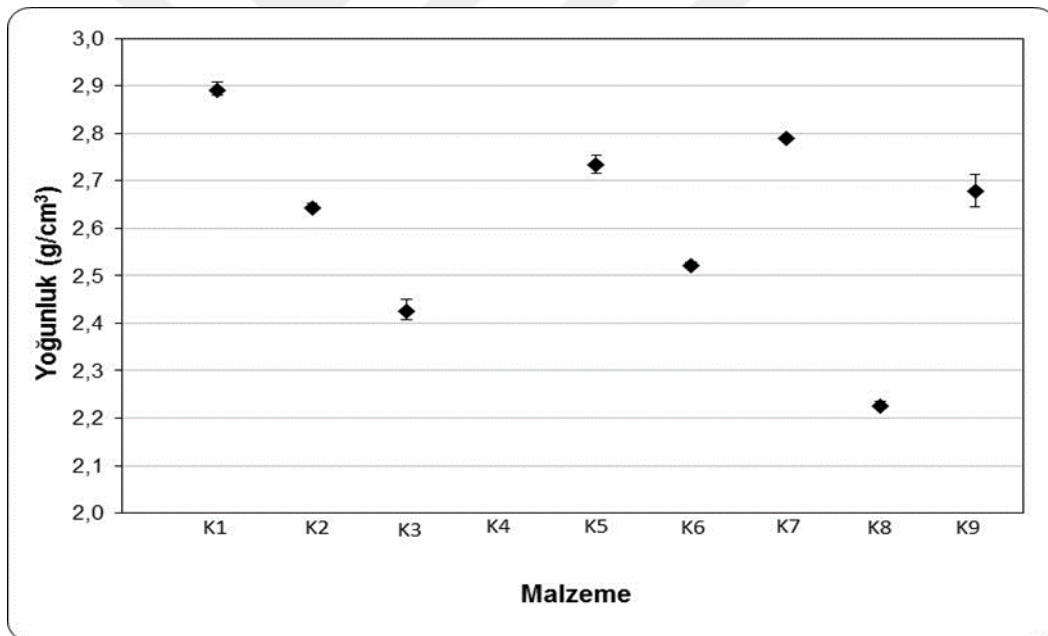
#### 4.8. MgO-C Refrakter Malzemelerin % Açık Gözenek ve Yoğunluk Tayini

MgO içerisine belirli oranlarda karıştırılan grafit, karbon siyahı, pirolitik sıvı ve fenolik reçine ilaveleriyle hazırlanan kompozisyonlara ait % açık gözenek, yoğunluk grafikleri şekil 4.22 'da verilmiştir.

Kompozisyonların yoğunluk değerleri, açık gözenek miktarı azaldıkça artmaktadır. En yüksek yoğunluk değeri grafit ve reçine ile elde edilen K1 numunesidir. Grafit ve reçine içeren kompozisyonların da genel olarak yoğunluk değerleri daha yüksektir. Reçine ve grafit malzemesi temper sıcaklığında bağlanma gerçekleştirerek yoğun yapı elde edilmiştir. Pirolitik sıvı ve katı atık girdisi ile üretilen kompozisyonlarda yoğunluk değeri azalmaya başlamıştır. Sektörde üretilmekte olan ve % 10 grafit ile fused MgO içeren MgO-C refrakter tuğlanın yoğunluğu  $2.95-3.01 \text{ g/cm}^3$ , görünür porozite % 5.0 (ASTM C 830-93) olup, üretilen pirolitik katı ve sıvı içerikli refrakter malzemeler sektörde üretilen MgO-C refrakterden de daha düşük yoğunluğa sahip olduğu gözlenmiştir. Pirolitik sıvının taneleri ıslattığı ancak temper sıcaklığında bağlayıcılık özelliği gösteremediğinden yoğunluğun azaldığı, pirolitik katının ise grafit malzemesine göre yapıda daha düşük paketlenme yoğunluğuna sebep olduğu ve dolayısı ile gözenek miktarını arttırdığı düşünülmektedir. En düşük yoğunluk ve en yüksek % açık gözenek miktarına pirolitik katı atık ve pirolitik sıvı+reçine ile üretilen K8 kompozisyonunda ulaşılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.22. Kompozisyonların a) % Açık Gözenek ve b) Yoğunluk Grafikleri

#### 4.9. MgO-C Refrakter Malzemelerin XRD ve XRF Analiz Sonuçları

Temperlenmiş numunelerinin kimyasal analizleri (XRF) çizelge 4.15'te 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 katı atık ve sıvı atık girdisi olan malzemelerde

daha yüksek oranda  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ve  $SO_3$ 'e rastlanmıştır, diğer elementlerin yüzdeleri grafit ve reçine kullanılan malzemeler ile yaklaşık değerlerdedir ve sonuçlar çizelge 4.6'da iyileştirilmiş katı ürünün XRF sonuçları ile uyumludur.

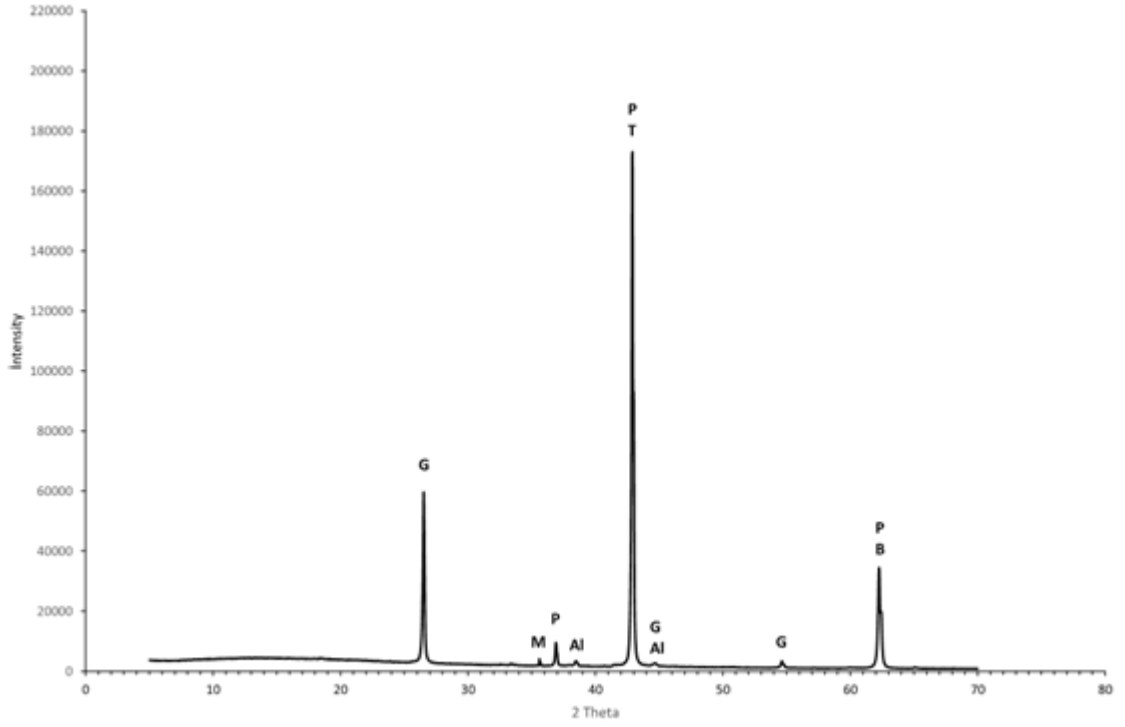
**Çizelge 4.15.** Üretilen kompozisyonların XRF analizleri

	%							
	K1	K2	K3	K5	K6	K7	K8	K9
MgO	86,52	88,32	89,94	83,0	83,77	83,56	87,98	79,17
$Al_2O_3$	5,64	6,33	3,67	8,56	6,96	7,62	6,01	10,45
$SiO_2$	2,91	2,41	3,03	3,25	2,98	3,15	2,19	3,32
CaO	2,50	1,37	1,02	2,43	2,49	2,75	1,40	2,89
$Fe_2O_3$	1,60	0,72	0,43	1,56	1,08	1,87	0,66	1,56
$SO_3$	0,30	0,37	0,50	0,61	0,91	0,48	0,68	0,95
$Na_2O$	0,19	0,23	0,70	0,30	0,52	0,17	0,50	0,36
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	0,14
$P_2O_5$	0,11	0,07	0,06	0,12	0,12	0,14	0,07	0,14
MnO	0,09	0,04	0,03	0,09	0,08	0,08	0,04	0,10
Cl	0,06	0,01	0,56	-	0,97	0,08	0,41	0,73
$K_2O$	0,05	0,04	0,03	0,05	0,05	0,06	0,04	0,07
CuO	-	0,08	0,01	-	0,04	-	0,01	0,06
$TiO_2$	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,05
$Cr_2O_3$	-	-	0,01	-	-	-	-	0,01
NiO	-	-	-	-	0,02	-	-	-

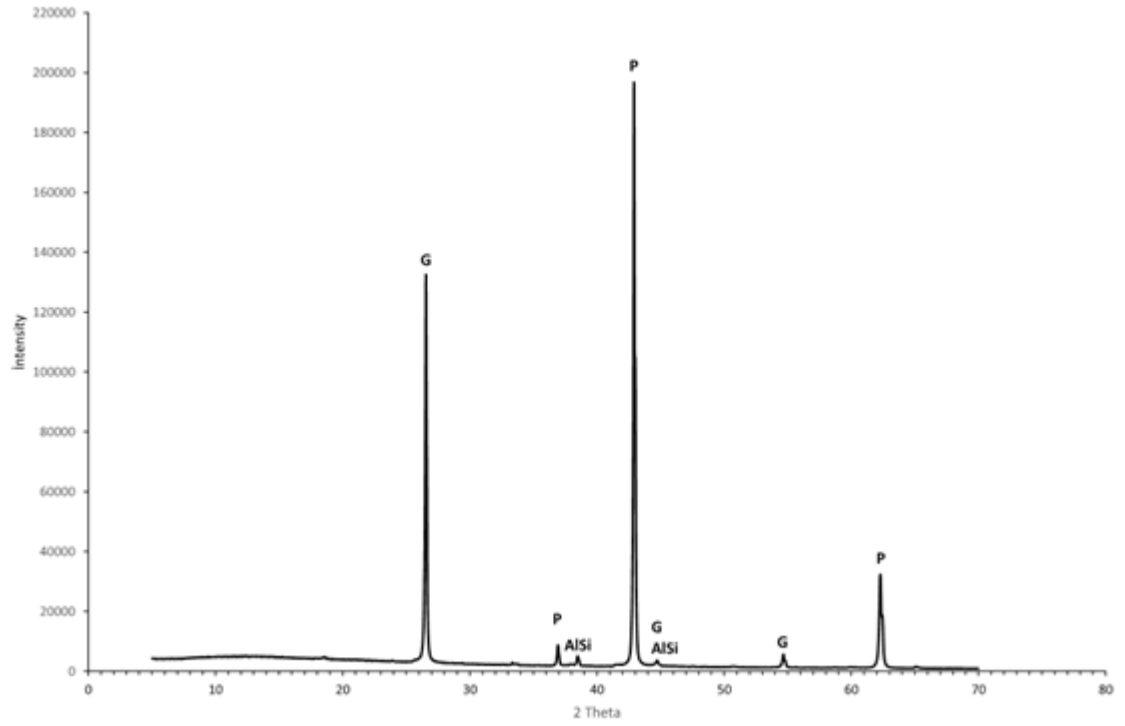
Temperlenmiş kompozisyonların faz analizleri (XRD) çizelge 4.16'da ve şekil 4.22'de belirtilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde, tüm kompozisyonlar için ana fazların Periklas (MgO) ve Karbon olduğu gözlenmiştir. Özellikle katı ve sıvı pirolitik ürünlerin kullanıldığı malzemelerde çizelge 4.6 ve 4.16'da da yüksek oranlarda çıkan Al ve Si elementlerinin de fazlarına rastlanmıştır.

**Çizelge 4.16.** Üretilen kompozisyonların XRD sonuçları

	Mineral Miktarı (%)							
	K1	K2	K3	K5	K6	K7	K8	K9
Periklas (MgO)	65,6	47,5	96,3	62,4	52,8	47,8	95,5	50,3
Grafit (C)	32,8	-	-	36,8	-	51,2	-	-
Grafit 2H (C)	-	52,4	-	-	47	-	1,5	48,5
Grafit 3R	-	-	1,7	-	-	-	-	-
Troilit (FeS)	1,5	-	-	-	-	-	1,5	-
Alüminyum (Al)	0,1	-	-	0,6	0,1	0,8	1,5	0,8
Alüminyum Silikon (AlSi)	-	0,1	1,5	-	-	-	-	-
Brusit [Mg (OH)2]	-	-	0,5	-	0,1	-	-	0,3
Kieserit (MgSO4·H2O)	-	-	-	0,2	-	-	-	-
Wüstit (FeO)	-	-	-	-	-	0,2	-	0,1

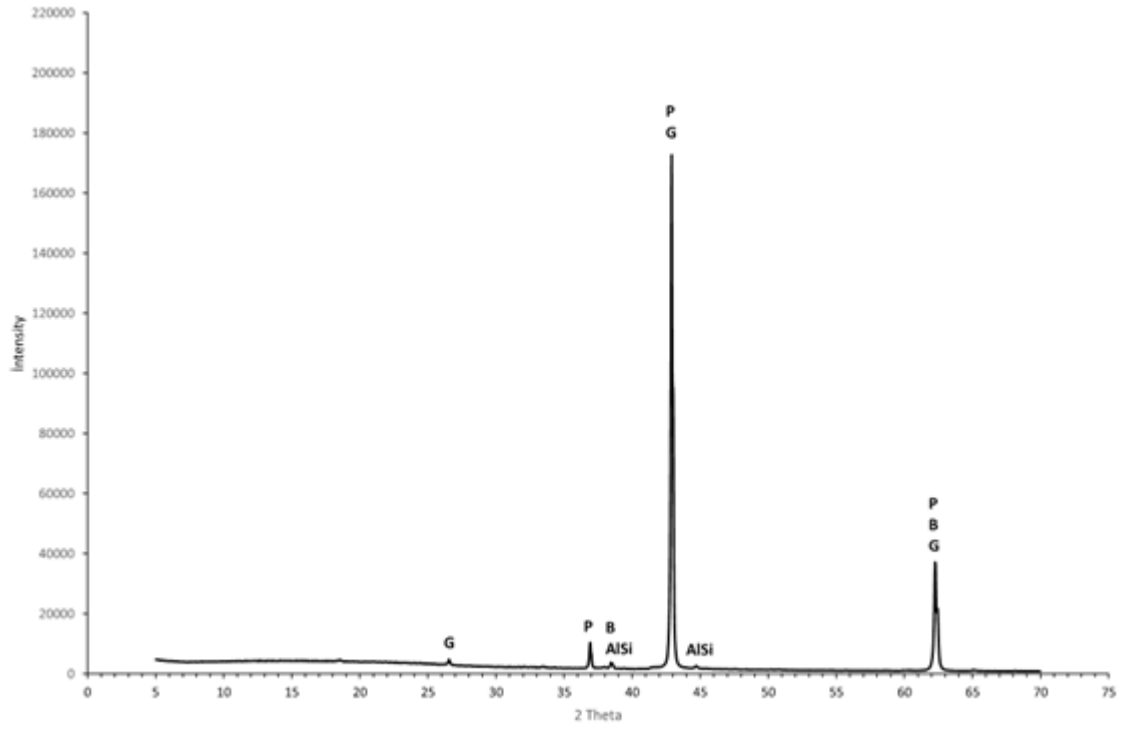


(a)

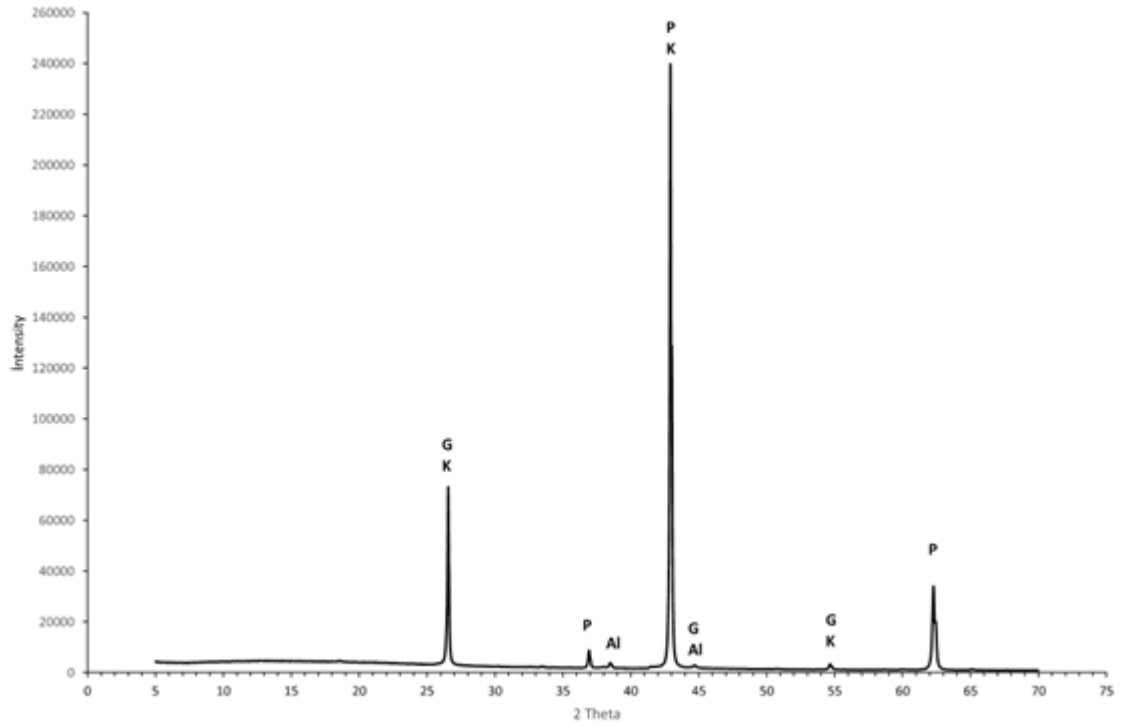


(b)

**Şekil 4.23.** Üretilen Kompozisyonların XRD Analizi Grafikleri a) Kompozisyon 1, b) Kompozisyon 2, c) Kompozisyon 3, d) Kompozisyon 5, e) Kompozisyon 6, f) Kompozisyon 7, g) Kompozisyon 8 ve h) Kompozisyon 9 (G:Grafit, P:Periklas, Al: Alüminyum, M:Moissanit, B:Brusit, AlSi: Alüminyum Silikon, K:Kieserit)

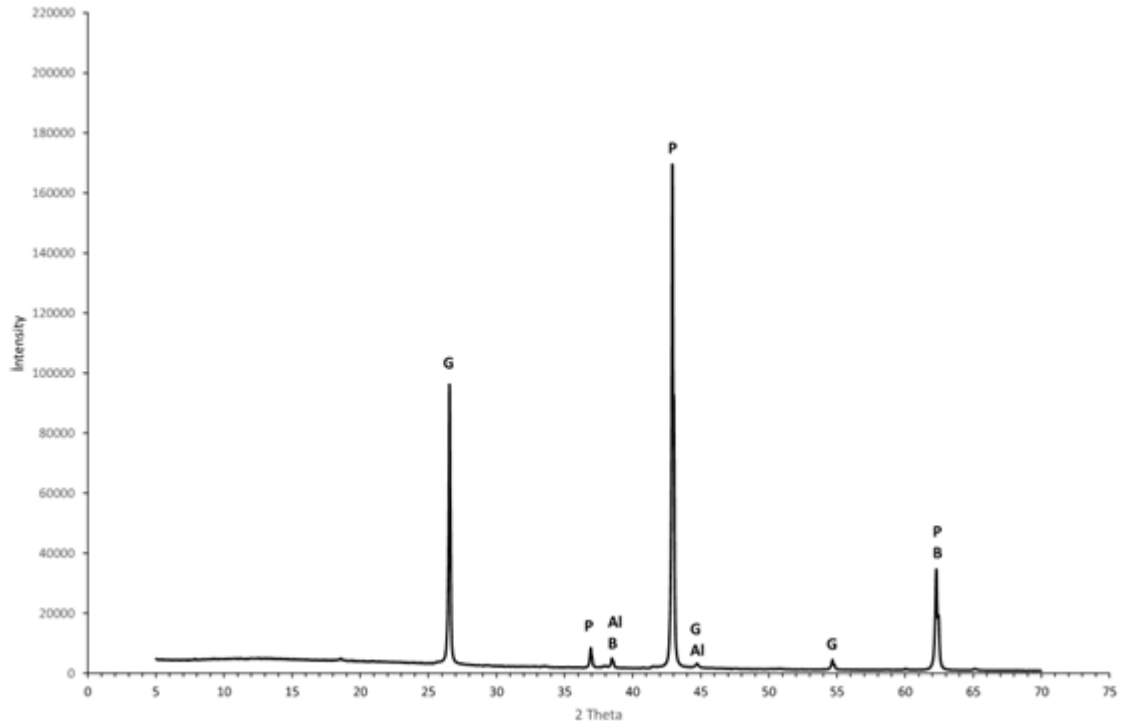


(c)

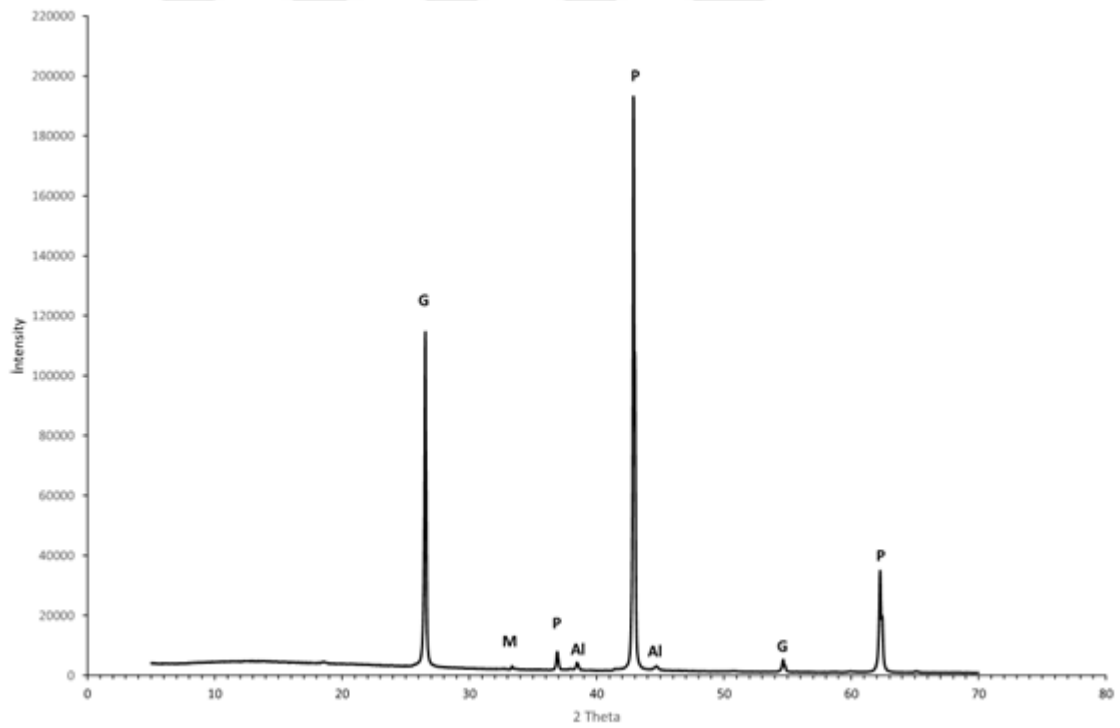


(d)

**Şekil 4.23. (Devamı)** Üretilen Kompozisyonların XRD Analizi Grafikleri a) Kompozisyon 1, b) Kompozisyon 2, c) Kompozisyon 3, d) Kompozisyon 5, e) Kompozisyon 6, f) Kompozisyon 7, g) Kompozisyon 8 ve h) Kompozisyon 9 (G:Grafit, P:Periklas, Al: Alüminyum, M:Moissanit, B:Brusit, AISi: Alüminyum Silikon, K:Kieserit)

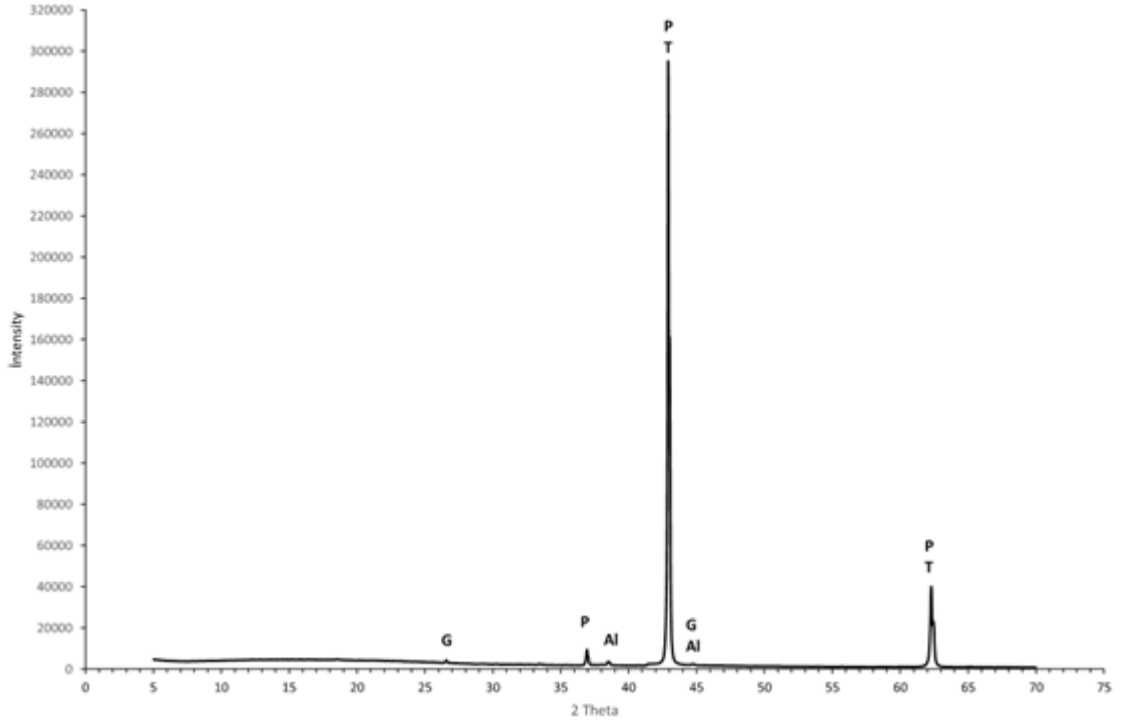


(e)

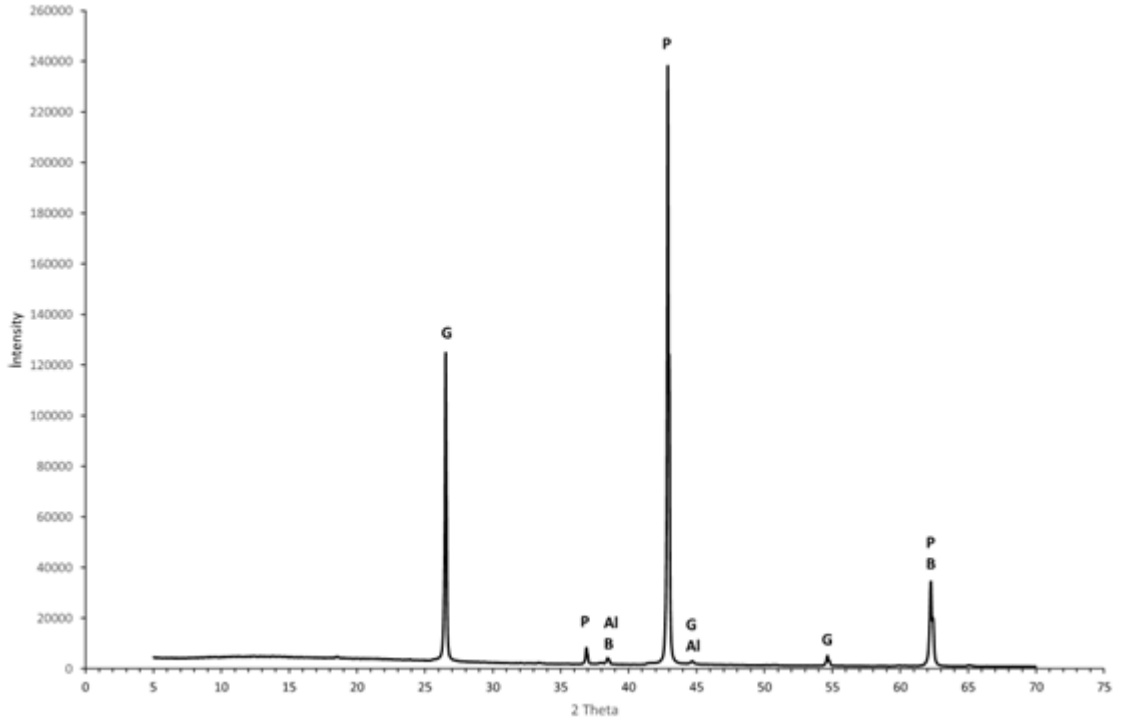


(f)

**Şekil 4.23. (Devamı)** Üretilen Kompozisyonların XRD Analizi Grafikleri a) Kompozisyon 1, b) Kompozisyon 2, c) Kompozisyon 3, d) Kompozisyon 5, e) Kompozisyon 6, f) Kompozisyon 7, g) Kompozisyon 8 ve h) Kompozisyon 9 (G:Grafit, P:Periklas, Al: Alüminyum, M:Moissanit, B:Brusit, AlSi: Alüminyum Silikon, K:Kieserit)



(g)



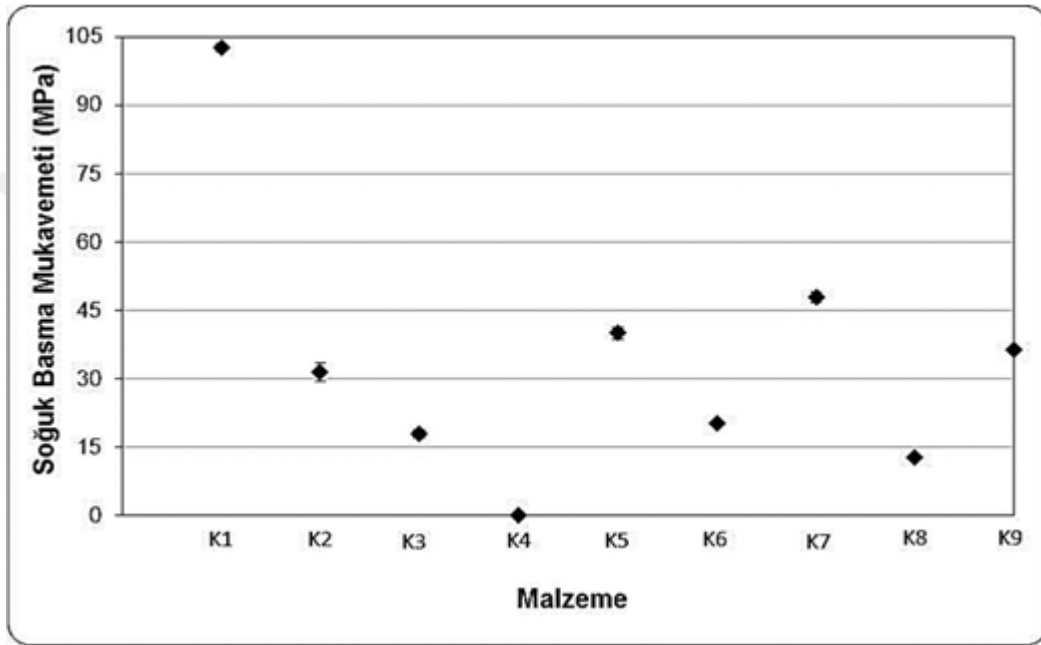
(h)

**Şekil 4.23. (Devamı)** Üretilen Kompozisyonların XRD Analizi Grafikleri a) Kompozisyon 1, b) Kompozisyon 2, c) Kompozisyon 3, d) Kompozisyon 5, e) Kompozisyon 6, f) Kompozisyon 7, g) Kompozisyon 8 ve h) Kompozisyon 9 (G:Grafit, P:Periklas, Al: Aliminyum, M:Moissanit, B:Brusit, AlSi: Alüminyum Silikon, K:Kieserit)

#### 4.10. MgO-C Refrakter Malzemelerin Mekanik Özellikleri

##### 4.10.1. MgO-C Refrakter Malzemelerin Soğuk Basma Mukavemeti Sonuçları

50mm\*50mm\*50mm (en\*boy\*yükseklik) ebatında şekillendirilen kompozisyonlara ait Soğuk Basma Mukavemeti (SBM) grafiği şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24. Kompozisyonların Soğuk Basma Mukavemeti Grafikleri

Grafik incelendiğinde en yüksek mukavemet değerinin grafit ve reçine ile üretilen K1 kompozisyonuna ait olduğu görülmüştür. Soğuk basma mukavemetlerini kıyaslayacak olursak  $K1 > K7 > K5 > K9 > K2 > K6 > K3 > K8$ . Reçine ve grafit girdileri ile üretilen kompozisyonların soğuk basma mukavemet değerleri, reçine ve MgO taneleri temper sıcaklığında bağlanma sağladığı için daha yoğun yapı ve daha yüksek soğuk basma mukavemet değerine sahip olduğu düşünülmektedir. Katı atık ve pirolitik sıvı girdileri ile SBM azalmaya başlamaktadır. Karbon kaynağı olarak grafit ve pirolitik katı kullanılan kompozisyonların SBM değerlerini kıyaslar isek pirolitik katı miktarı arttıkça grafit azaltıldıkça SBM değeri azalmaktadır. Grafitin plaka yapısı ve daha kaygan yüzeye sahip olması sebebi ile paketlenmesinin daha sıkı olmasının, pirolitik karbon siyahı yapısının ise kendi yapısında da boşluk içermesi ve dolayısı ile

eklendiği refrakterin yoğunluğunu daha fazla düşürmesinin, grafitli ürünlerde SBM değerlerinin daha yüksek çıkmasında etken parametreler olduğunu düşünülmüştür.

Pirolitik katının gerek reçineli sistemde gerekse pirolitik sistemde paketlenme yoğunluğunu düşürdüğü görülmektedir:

$$i) \quad K1 (\text{Grafit+Reçine}) > K7 (\text{Grafit+ Reçine+Sıvı}) > K2 (\text{Grafit+Sıvı})$$

$$ii) \quad K5 (\text{Grafit+Pirolitik Katı+Reçine}) > K9 (\text{Grafit+ Pirolitik Katı+Reçine+Sıvı}) > K6 (\text{Grafit+Pirolitik Katı+Sıvı})$$

$$iii) \quad K3 (\text{Pirolitik Katı+Reçine}) > K8 (\text{Pirolitik Katı + Reçine+Sıvı}) \text{ [K4 (Pirolitik Katı +Sıvı) üretilmemiştir.]}$$

Benzer şekilde bağlayıcı olarak fenolik reçine ve pirolitik sıvı kullanılan kompozisyonların SBM değerlerini kıyaslar isek sıvı girdisi artmaya başladıkça SBM değeri düşmektedir. Pirolitik sıvının katıyı ıslattığı ancak bağlayıcı görevi göremediği düşünülmektedir.

$$iv) \quad K1 (\text{Grafit+Reçine}) > K5 (\text{Grafit+Pirolitik Katı+Reçine}) > K3 (\text{Pirolitik Katı+Reçine})$$

$$v) \quad K7(\text{Grafit+Reçine+Sıvı}) > K9 (\text{Grafit+Pirolitik Katı+Reçine+Sıvı}) > K8 (\text{Pirolitik Katı+Reçine+Sıvı})$$

$$vi) \quad K2 (\text{Grafit+Sıvı}) > K6 (\text{Grafit+Pirolitik Katı+Sıvı}) \text{ [K4 (Pirolitik Katı +Sıvı) üretilmemiştir.]}$$

Pirolitik sıvının ıslatma yaptığı ancak temper sıcaklığında fenolik reçine kadar bağlayıcılık sağlayamadığı; pirolitik katının ise paketlenme yoğunluğunu azalttığı ve temper sonrasında da daha düşük yoğunluğa, daha gözenekli yapıya sahip refrakter üretildiği görülmüştür.

Ayrıca pirolitik sıvının vizkozitesinin az ya da çok olması paketlenmeyi ve presleme sonrası yoğunluğu önemli ölçüde etkileyecektir. Paketlenme sırasında gözenekli katı ve MgO tanelerinin, fenolik reçineden daha düşük vizkozitesi olan pirolitik sıvıyı emmesi kolaylaşacak ve dolayısı ile ıslatma azaltacaktır, vizkozite küçükse bağlayıcılığı da azaltacaktır. Bu sebeplerden dolayı SBM değerleri azalmaktadır.

Tüm kompozisyonlar için yoğunluk değeri arttıkça ve % açık gözenek değeri azaldıkça (Şekil 4.22) SBM değerinin de arttığı (Şekil 4.24) ve dolayısı ile gözenegin SBM üzerine olumsuz etki ettiği gözlenmiştir.

**Çizelge 4.17.** Kompozisyonların Açık Gözenek, Yoğunluk ve SBM Sonuçları

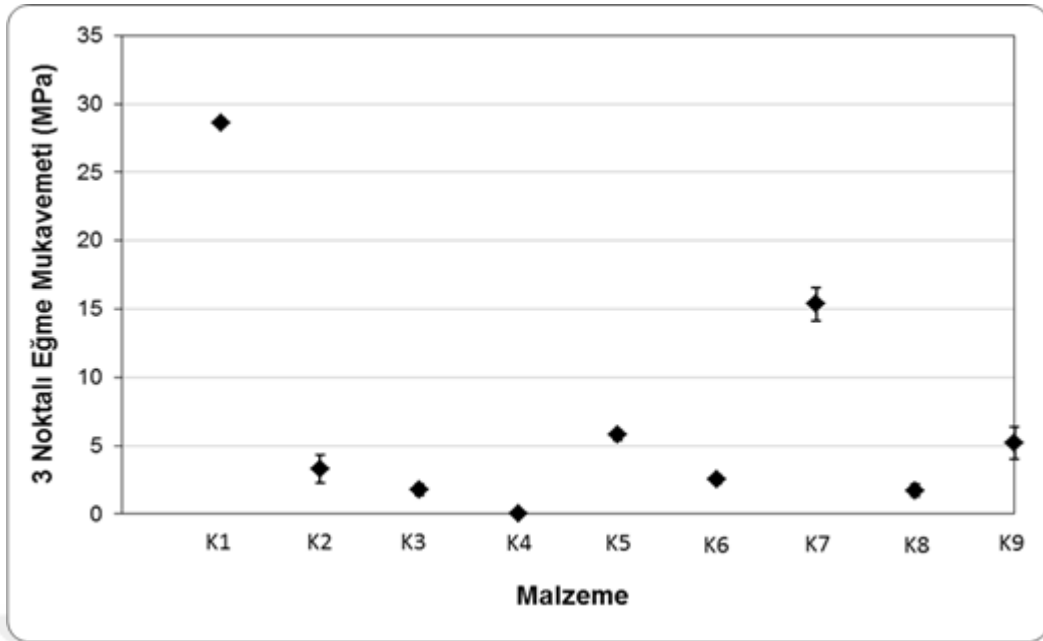
	Açık Gözenek (%)	Arşimet Yoğunluğu (%)	Soğuk Basma Mukavemeti (%)
K1	1,37	2,89	102,50
K2	5,37	2,64	31,49
K3	13,13	2,43	17,85
K5	4,18	2,74	39,99
K6	7,04	2,52	20,19
K7	3,47	2,79	47,97
K8	22,36	2,23	12,69
K9	4,45	2,68	36,36

Sektörde üretilmekte olan ve % 10 grafit ile fused MgO içeren MgO-C refrakter tuğlanın Soğukta Basınç Mukavemeti 43 N/mm<sup>2</sup> değerindedir (ASTM C 133-94DIN 51067-1). K1 kodlu malzemenin (Reçine ve % 10 grafit içeren malzeme) daha yüksek SBM değerine sahip olması daha küçük boyutta MgO taneleri içermesi ve fabrikada üretilen tuğlalardan daha küçük boyutta numune olarak şekillendirilmesinden kaynaklanmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi mukavemet artırıcı bir fonksiyondur.

K2-K9 kodlu refrakter denemelerinin SBM, ısıl şok ve korozyon direnci özelliklerini K1 malzemesi ile kıyaslamak daha uygun olacaktır. Pirolitik katı ve sıvı girdileri ile SBM değerleri K1 numunesine göre azalmaktadır. K1 numunesinde pul grafit plakaları arasına giren reçinenin ıslatarak bağladığı yüzey alanı pirolitik karbon siyahı gibi küresel tanedeki temas alanına göre geniş olduğu için daha iyi bağlayıcılık sağlayacağı, plakaların da kırılması için daha yüksek enerji gerekeceği ve bu sebeple de SBM değerinin yüksek olacağı düşünülmüştür.

#### 4.10.2. MgO-C Refrakter Malzemelerin 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları

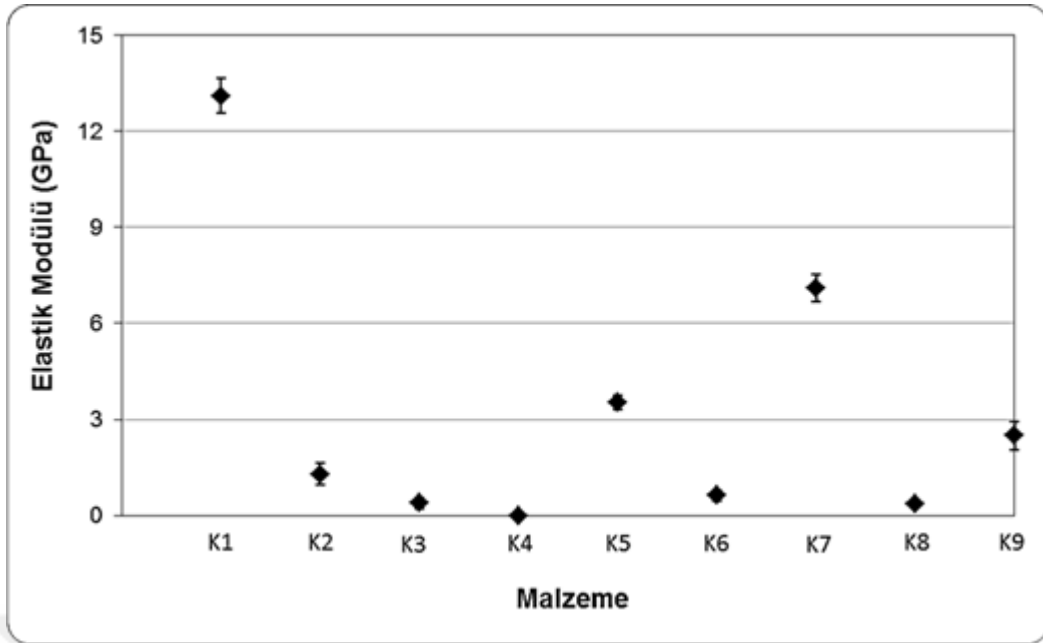
25mm\*25mm\*150mm (en\*boy\*yükseklik) kare prizma şeklinde üretilen ve temperlenen her bir kompozisyon için Eğme Mukavemet değerlerini gösteren grafik şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.25. Kompozisyonların 3 Nokta Eğme Testi Grafiği

Soğuk Basma Mukavemeti ile benzer sonuçlar gözlenmiştir. Reçine ve grafit girdileri ile üretilen kompozisyonların eğme mukavemetleri de soğuk basma mukavemet değerlerine benzer şekilde yüksek iken katı atık ve pirolitik sıvı girdileri ile eğme mukavemet değerleri SBM değerlerinde olduğu gibi azalmaya başlamaktadır. En Yüksek eğme mukavemeti K1 kompozisyonunda, en düşük eğme mukavemet değeri ise K8 kompozisyonunda gözlenmiştir.

Kompozisyonların 3 noktalı eğme testi ile belirlenen Elastik Modülü değerleri şekil 4.26'de belirtilmiştir.



Şekil 4.26. Kompozisyonların Elastik Modülü Grafikleri

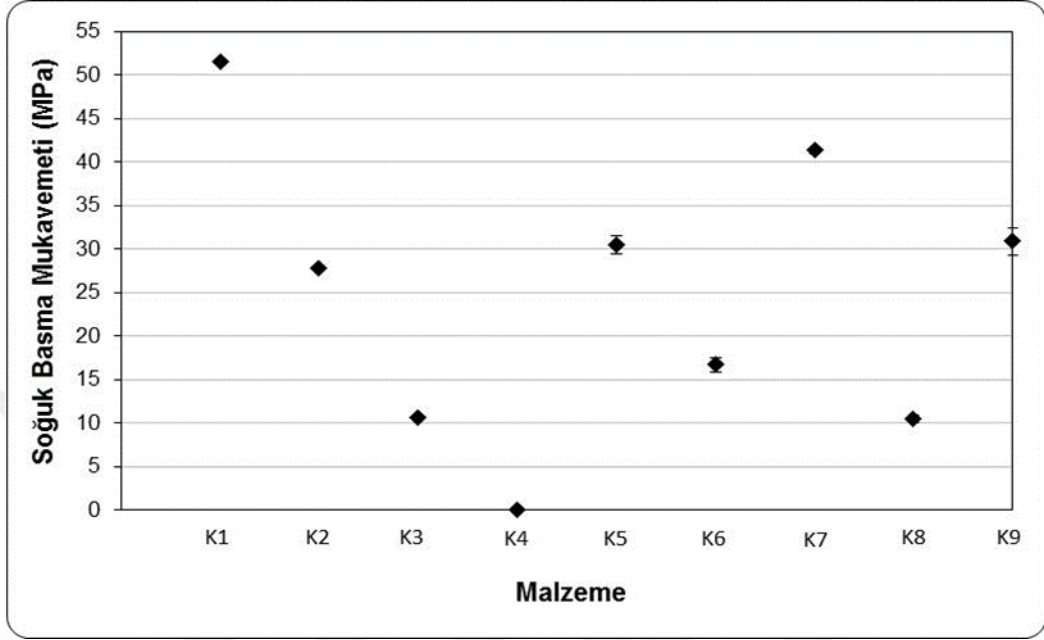
Reçine ve grafit kullanılan malzemelerin Elastik Modülü değerleri yüksek iken, lastik atığının pirolizi sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünlerin kullanılması ile üretilen MgO-C refrakter kompozisyonlarının Elastik Modülü değerleri daha düşüktür. Pirolitik katı daha gevrek, pul grafit ise daha elastik davranış gösterdiği; fenolik reçinenin de tane sınırlarında tutuculuk etkisi ile sünekliği arttırdığı, pirolitik sıvı da ise taneler üzerinde bağlayıcılık etkisi yapmadığından dolayı tane sınırlarında zayıf bölgelerin oluştuğu ve kolaylıkla ayrıldığı düşünülmektedir. En yüksek Elastik Modülü değerine K1 kompozisyonunda, en düşük Elastik Modülü değerlerine ise K3 ve K8 malzemelerinde ulaşılmıştır.

#### 4.11. MgO-C Refrakter Malzemelerin Isıl Şok Test Sonuçları

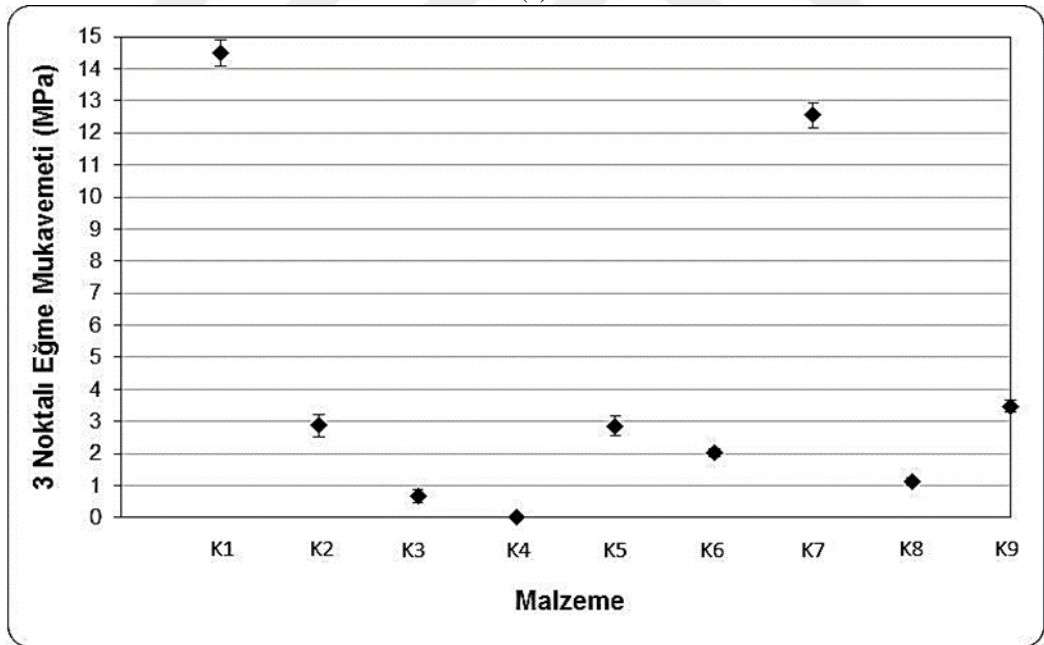
Isıl şok testleri yapılan MgO-C refrakter kompozisyonların Soğuk Basma Mukavemet testleri (Şekil 4.27-a) ve 3-noktalı eğme testleri (Şekil 4.27-b ve Şekil 4.28) yapılmıştır. Daha sonra her iki test için, ısıl şok öncesi mukavemet değerleri ile oranlanarak mukavemet oranları belirlenmiştir (Şekil 4.29). Mukavemet oranı, malzemenin ısıl şok sonrası % ne kadar mukavemetini koruyabildiğini göstermektedir.

Isıl şok testi yapılan MgO-C refrakter numunelerinden reçine ve grafit ile üretilen K1 kompozisyonu hem basma testi hem de 3-noktalı eğme testi sonucunda en yüksek mukavemet ve elastik modülü değerlerine sahiptir (Şekil 4.27 ve 4.28).

Tüm kompozisyonların ısı şok sonrası mukavemet değerlerinin azaldığı görülmektedir. Önceden mevcut olan çatlaklar ile ısı şok sonrası yeni oluşan çatlakların mukavemet değerlerini azalttığı düşünülmektedir.

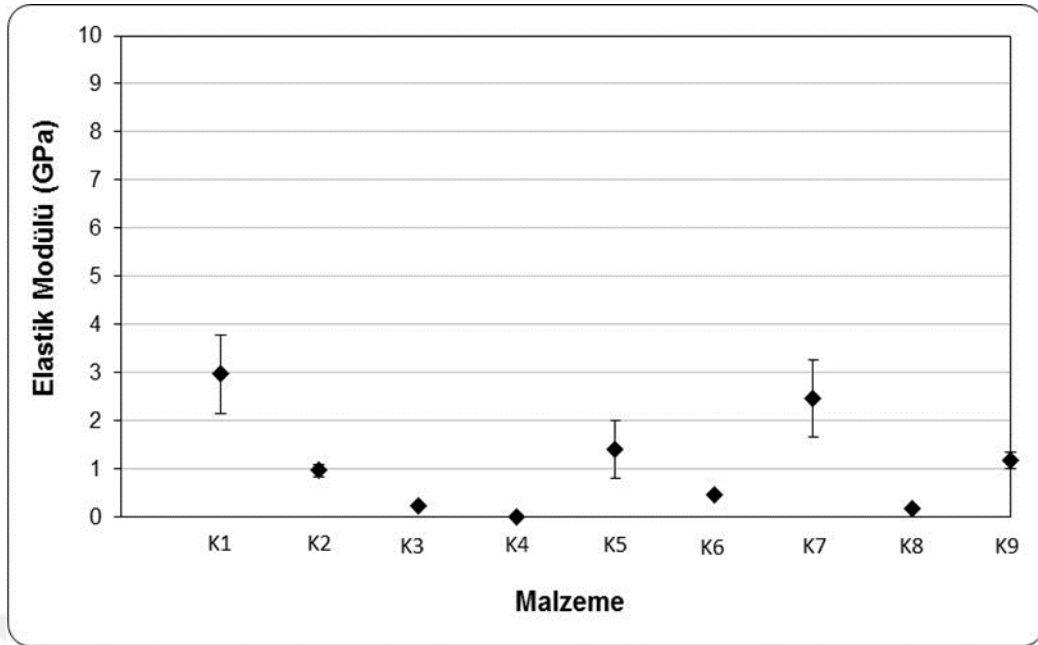


(a)



(b)

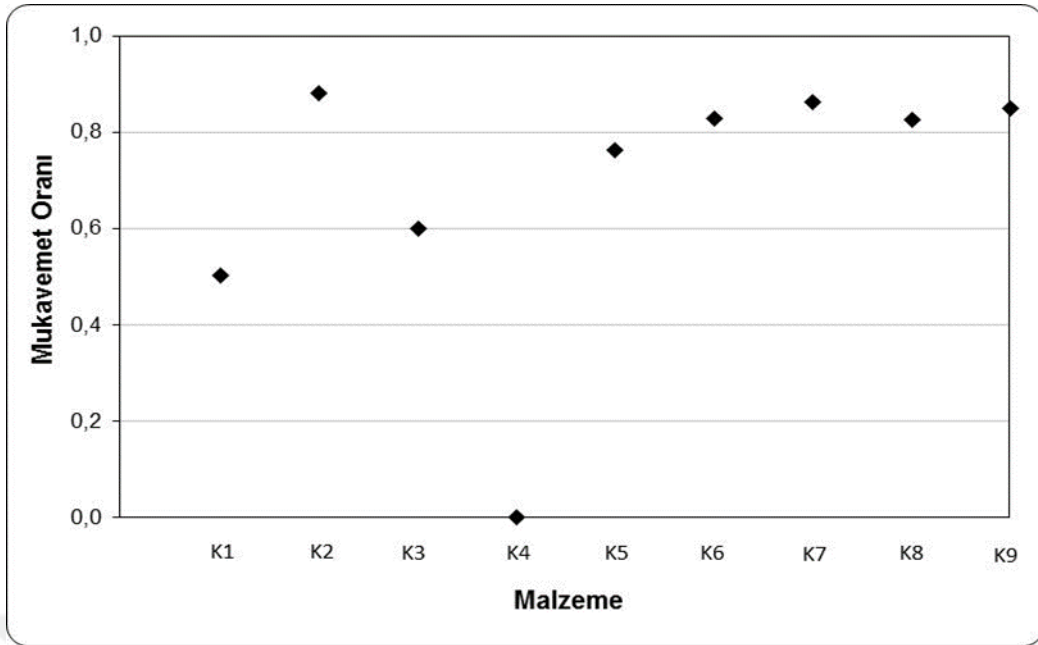
Şekil 4.27. Isı Şok Sonrası a) SBM ve b) 3 Nokta Eğme Testi Grafikleri



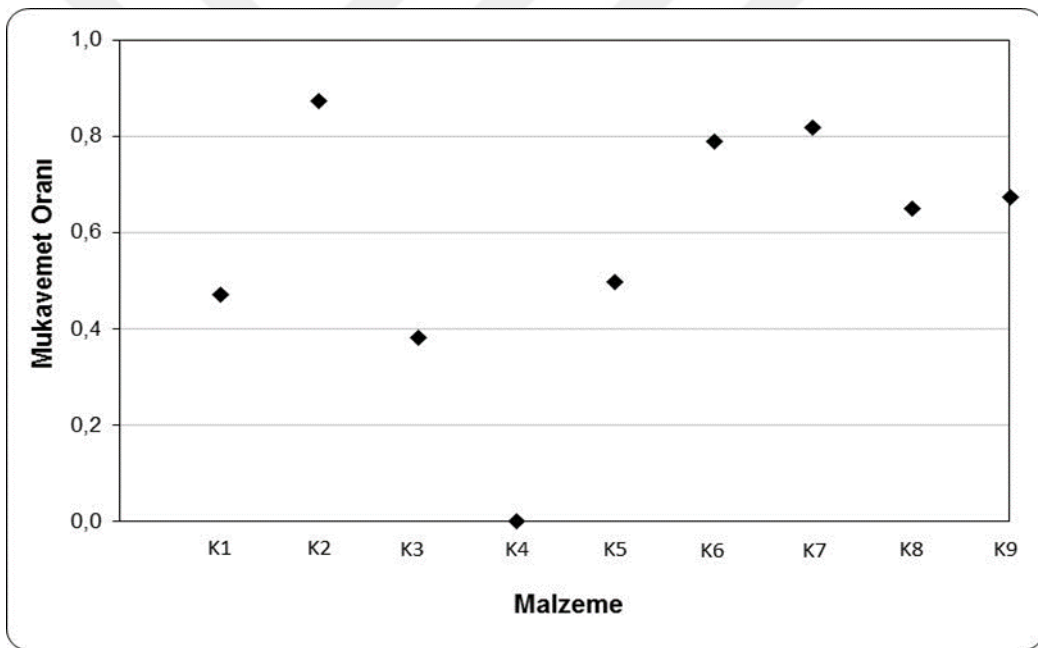
Şekil 4.28. Isıl Şok Sonrası Elastik Modülü Değerleri

Farklı kompozisyonlardaki MgO-C refrakter malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 4.28); Başlangıç mukavemet değerleri ve ısıl şok sonrası mukavemet değeri en yüksek olan K1 kodlu Mg-C refrakter malzemesi 1000 °C ısıl şok sonrası mukavemetinin yaklaşık %50'sini koruyabilmiştir. Başlangıç mukavemet değerleri K1'e göre daha düşük olmasına rağmen, pirolitik sıvı ve grafit girdileri olan K2, K6 ve K7 numunelerinin yaklaşık % 80 üzerinde bir oran ile en yüksek mukavemet oranı değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

Genel olarak 1000 °C'de reçine ve grafit kullanılan malzemelerin daha düşük; pirolitik katı ve sıvı içeren kompozisyonların ise daha fazla mukavemet değerini muhafaza edebildiği görülmektedir. Özellikle pirolitik sıvı kullanılan K2, K6, K7, K8 ve K9 malzemelerde bu oran daha da artmaktadır. Bu durumun, ısıl şok sonrası oluşan çatlakların uzunluklarının sınırlı sayıda kalmış olabileceğinden ve/veya ısıl şok için 1000 °C gibi yüksek bir sıcaklığa çıkıldığında pirolitik sıvının grafit, katı atık ve MgO taneleri ile daha fazla ıslatma ve bağlanma sağlaması ile yoğunluk artışına sebep olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yoğunluk artışı çizelge 4.18'de görülmektedir. % açık gözenek miktarının artmasının oluşan mikroçatlaklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



(a)



(b)

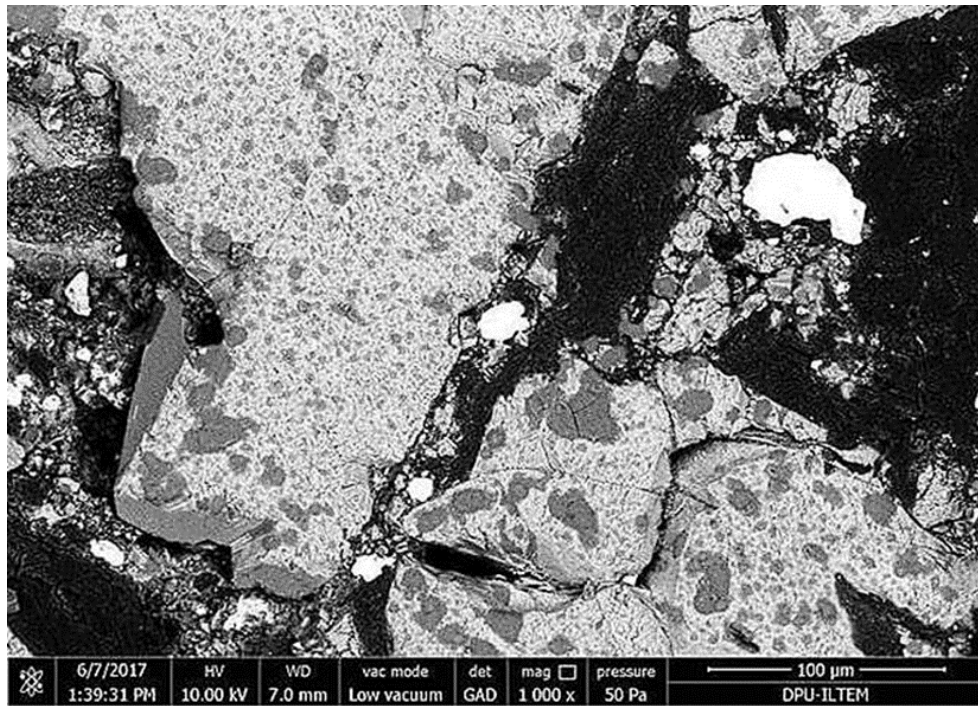
Şekil 4.29. a)SBM testi ile ve b)3 Nokta Eğme Testi ile Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı Grafikleri

**Çizelge 4.18.** Isıl Şok Öncesi ve Sonrası Kompozisyonların Açık Gözenek ve Yoğunluk Sonuçları

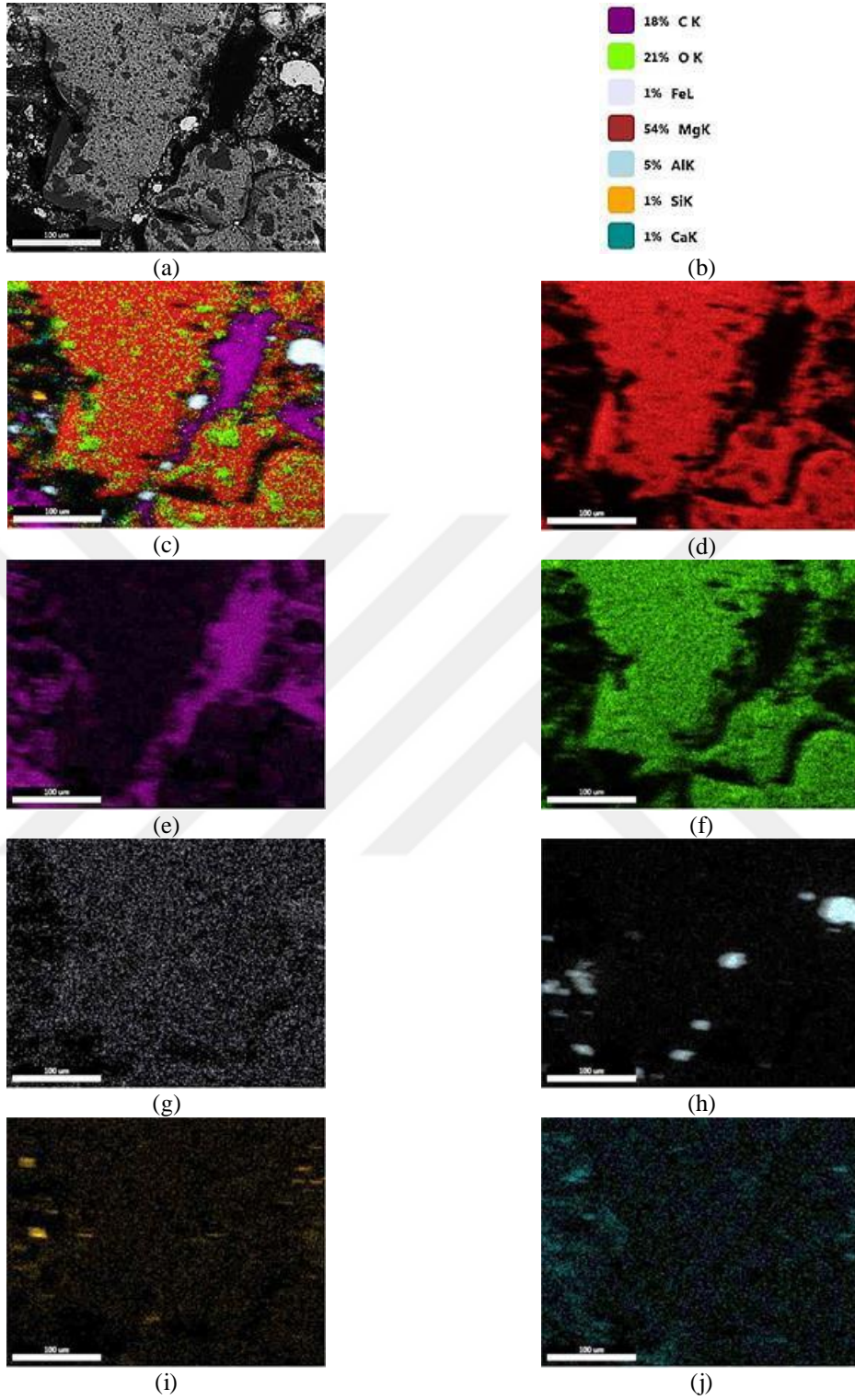
	Isıl Şok Öncesi Açık Gözenek (%)	Isıl Şok Öncesi Arşimet Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Isıl Şok Sonrası Açık Gözenek (%)	Isıl Şok Sonrası Arşimet Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
K1	1,37	2,89	7,23	2,83
K2	5,37	2,64	12,01	2,74
K3	13,13	2,43	19,83	2,36
K5	4,18	2,74	14,32	2,61
K6	7,04	2,52	15,19	2,58
K7	3,47	2,79	6,92	2,85
K8	22,36	2,23	23,69	2,33
K9	4,45	2,68	13,34	2,69

#### 4.12. MgO-C Refrakter Malzemelerin Mikroyapı ve Kırık Yüzey Analizleri

Grafit ve reçine ile üretilen K1 malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsünde, reçine ile grafitin ve MgO tanelerinin birlikte bağlanma yaptığı, MgO tanelerinin pul grafit ile reçine ile kaplandığı, yoğun bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca, MgO ile pul grafit tanelerinin termal genleşme katsayısı arasındaki fark ( $\alpha_{\text{Grafit}} \sim 7,8 \times 10^{-6}/\text{K}$  ve  $\alpha_{\text{MgO}} \sim 8,4 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) sebebi ile MgO tanelerinde mikroçatlaklar görülmektedir. Tüm SEM mikroyapı görüntülerinde siyah bölgeler boşlukları, beyaz bölgeler ise fused MgO malzemesinden gelen Al, Si ve Ca içerikli safsızlıkları ifade etmektedir.



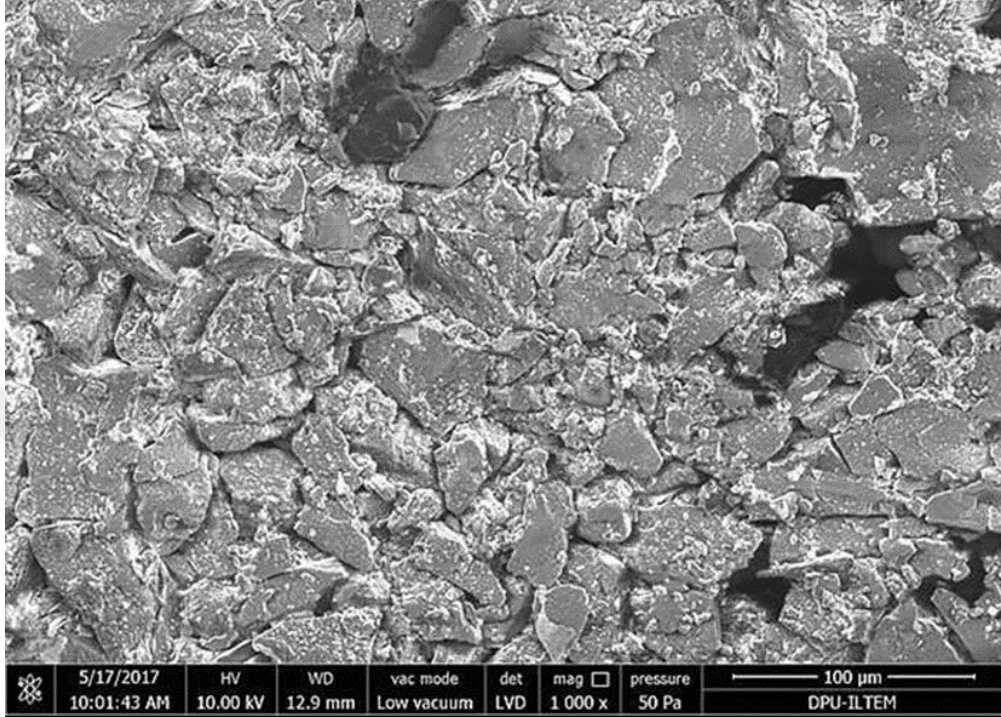
**Şekil 4.30.** K1 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)



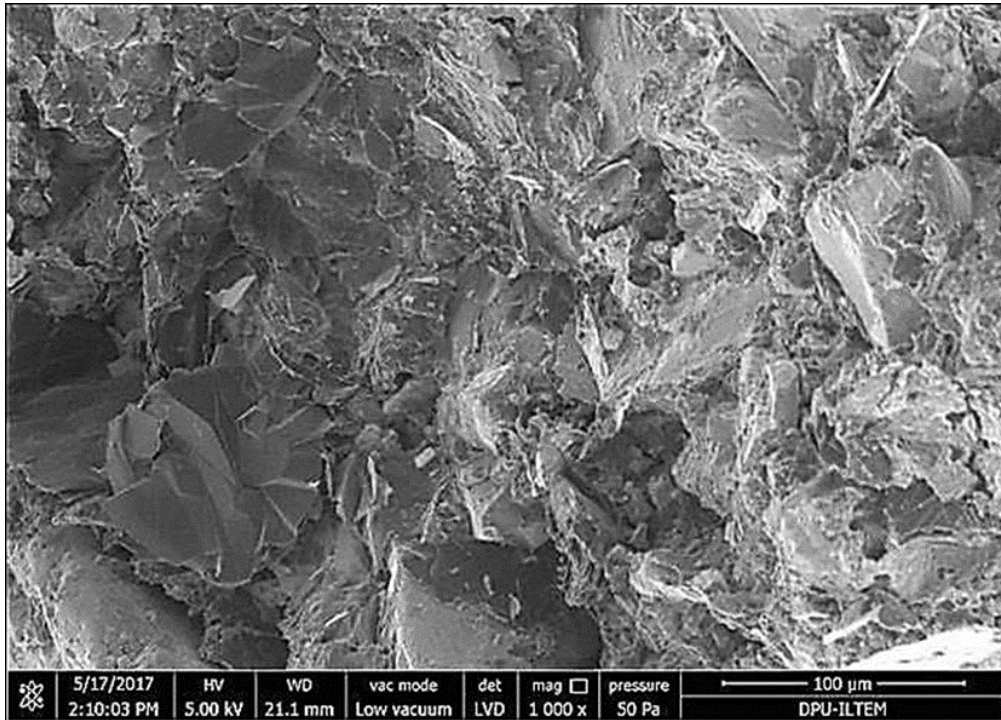
**Şekil 4.31.** K1 malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılım görüntüleri, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca

K1 malzemesinin kırık yüzey görüntüleri şekil 4.32’de verilmiştir. Termal şok testi öncesi hem iri ve orta MgO tanelerinde tane-içi hem de daha küçük MgO tanelerinde taneler-arası kırılma tipleri gözlenirken, ısıl şok testi sonrası kırılma tipi

baskın olarak tane-içi kırılmaya dönmüştür. Bu tip kırılma, K1 malzemesinin çatlak başlamasına karşı daha yüksek dayanım gösterirken, çatlak ilerlemesine karşı daha az dayanım gösterdiğini ifade etmektedir.



(a)

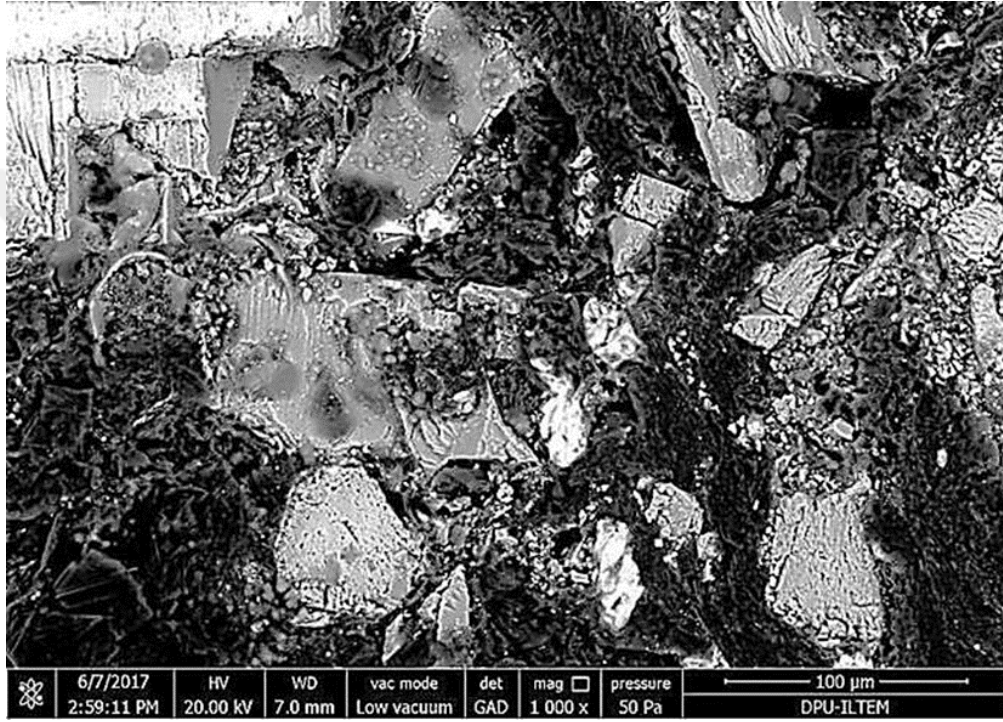


(b)

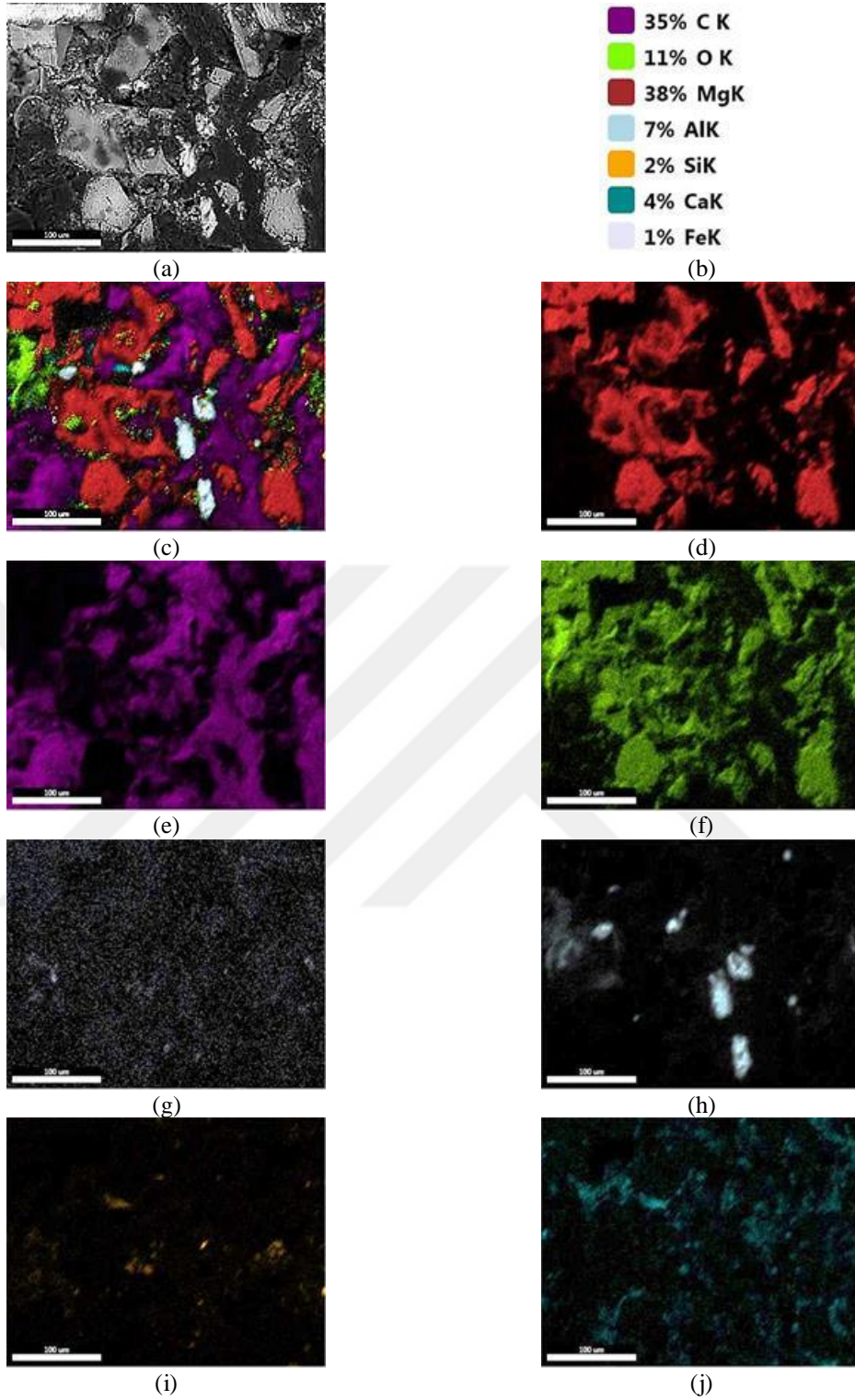
**Şekil 4.32.** K1 refrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil Elektron (SE) görüntüleri (1000×): a) ısıl şok testi öncesi, b) ısıl şok testi sonrası

Tüm MgO-C refrakter numuelleri için EDX analiz sonuçlarına göre, MgO ve C miktarları en yüksek K1 malzemesindedir. Pirolitik sıvı ve katı girdisi arttıkça C miktarı ile safsızlıkların miktarı artmakta, MgO miktarı ise azalmaktadır.

Yalnızca pirolitik sıvının bağlayıcı olarak kullanıldığı K2 refrakter malzemesinin mikroyapı görüntüsünde ise, pirolitik sıvının grafit ve MgO tanelerini ıslattığı ancak bağlayamadığı, bu sebeple daha fazla gözenek ve mikroçatlak oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.33).

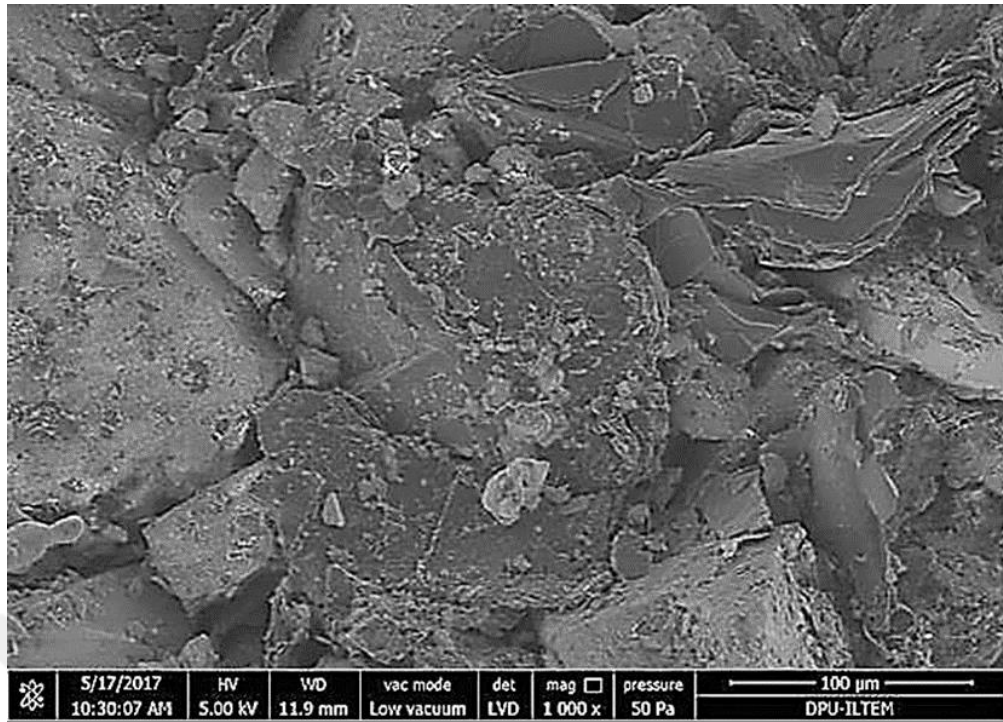


Şekil 4.33. K2 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)

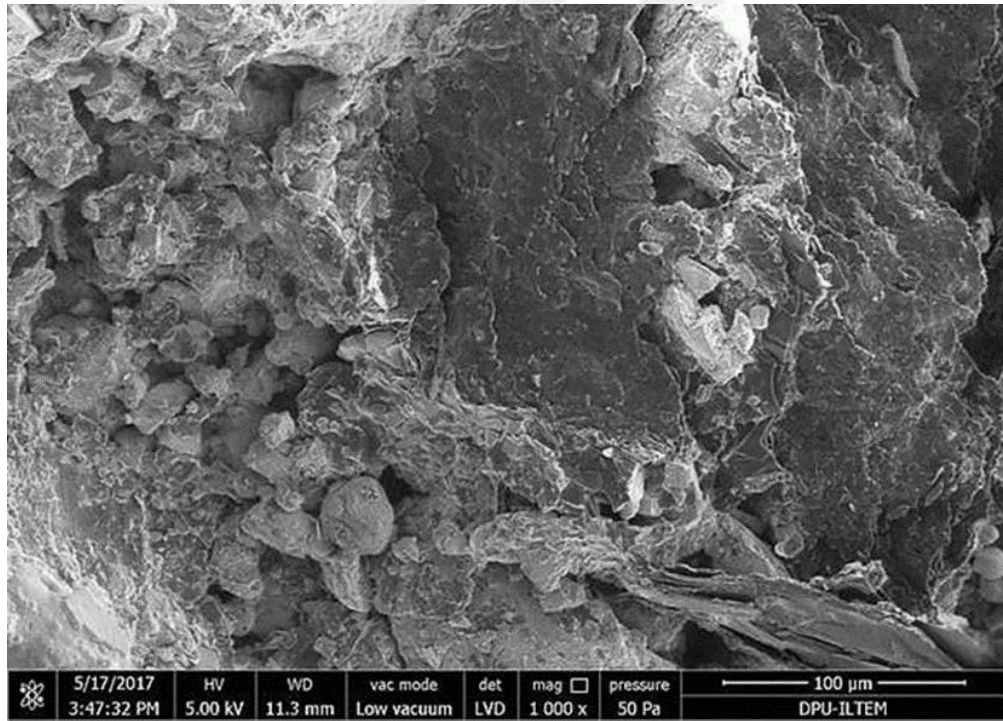


**Şekil 4.34.** K2 refrakter malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılımı, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca

K2 malzemesinin kırık yüzey görüntüleri incelendiğinde, termal şok testi öncesi tane-içi kırılmanın baskın olduğu, ısıl şok testi sonrasında ise hem tane-içi hem de taneler-arası kırılmanın birlikte gerçekleştiği gözlenmektedir (Şekil 4.35).



(a)



(b)

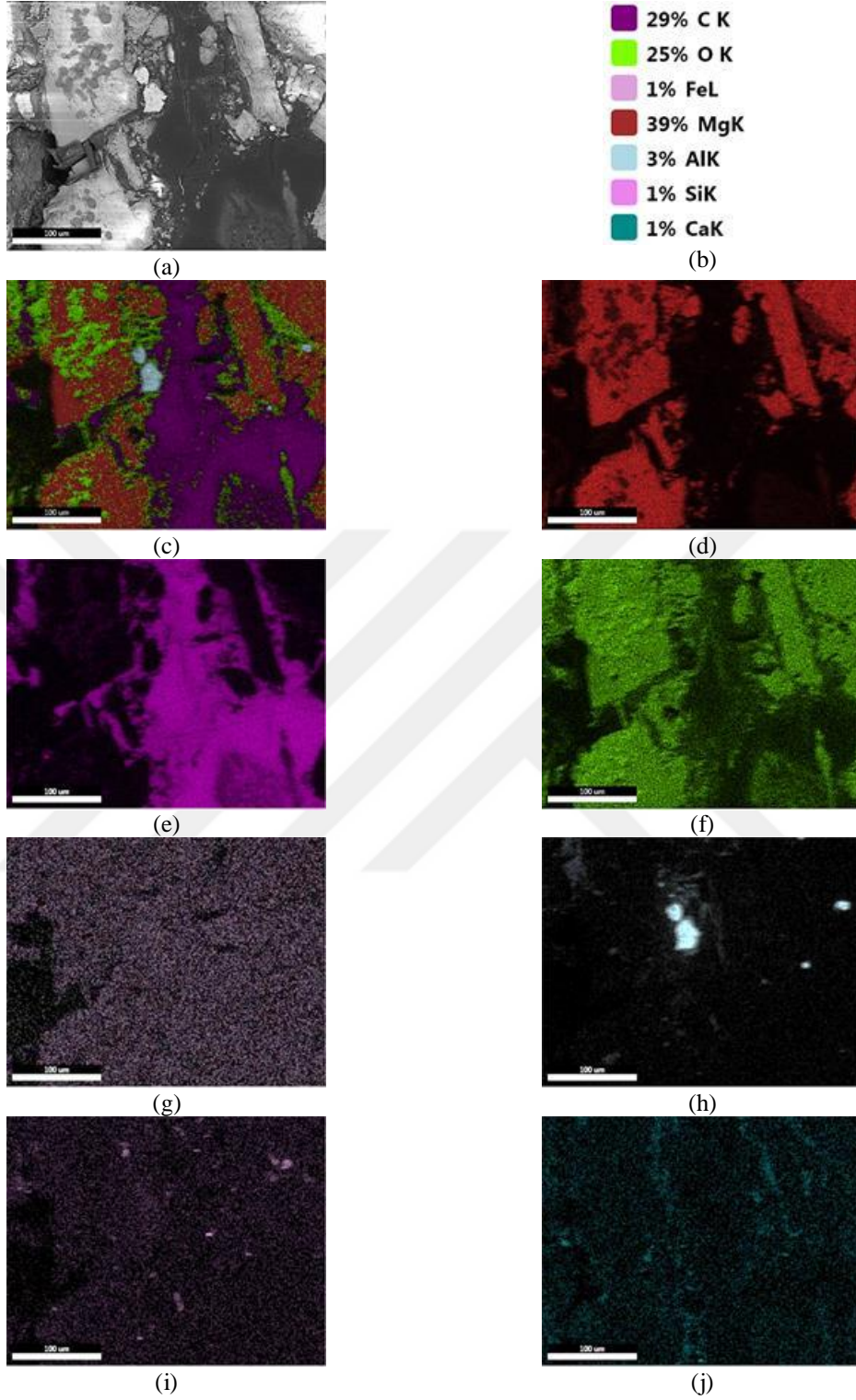
Şekil 4.35. K2 mrefrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri: a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası

Karbon kaynağı olarak pirolitik katı kullanılan K3 numunesinde, MgO tanesi ile pirolitik katı taneleri ara yüzeyinde kılcal çatlaklar ve gözenekler görülmüştür.

Genel yapıda da siyah ile görülen iri gözenekler gözlenmiştir. Yoğunluğunun düşük olma sebebi bu hataların varlığı ile açıklanabilir.



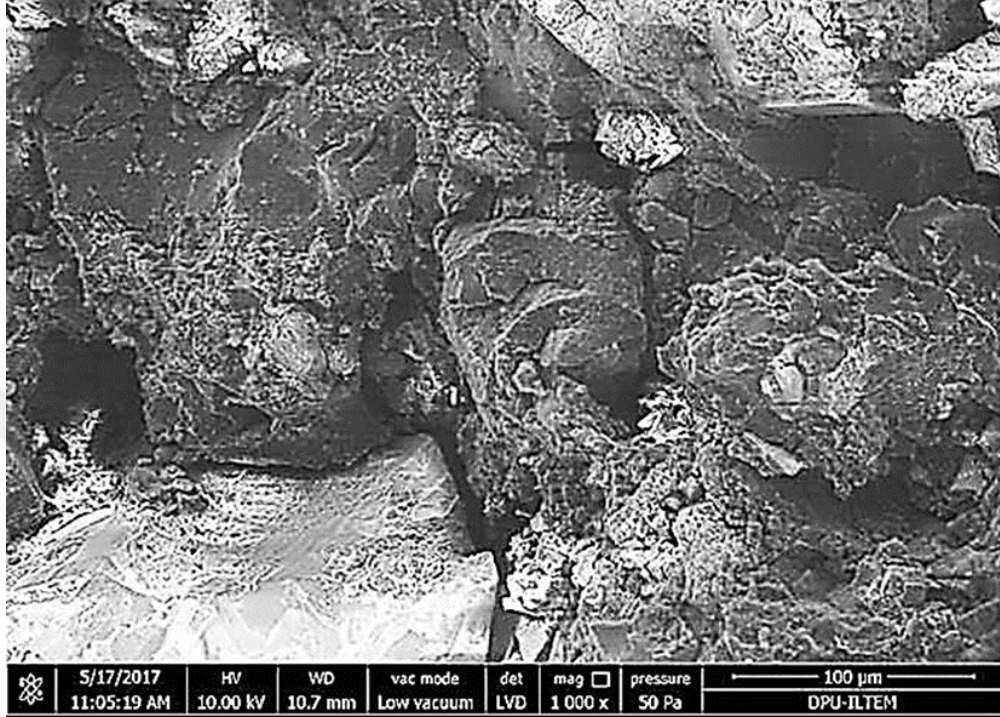
Şekil 4.36. K3 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)



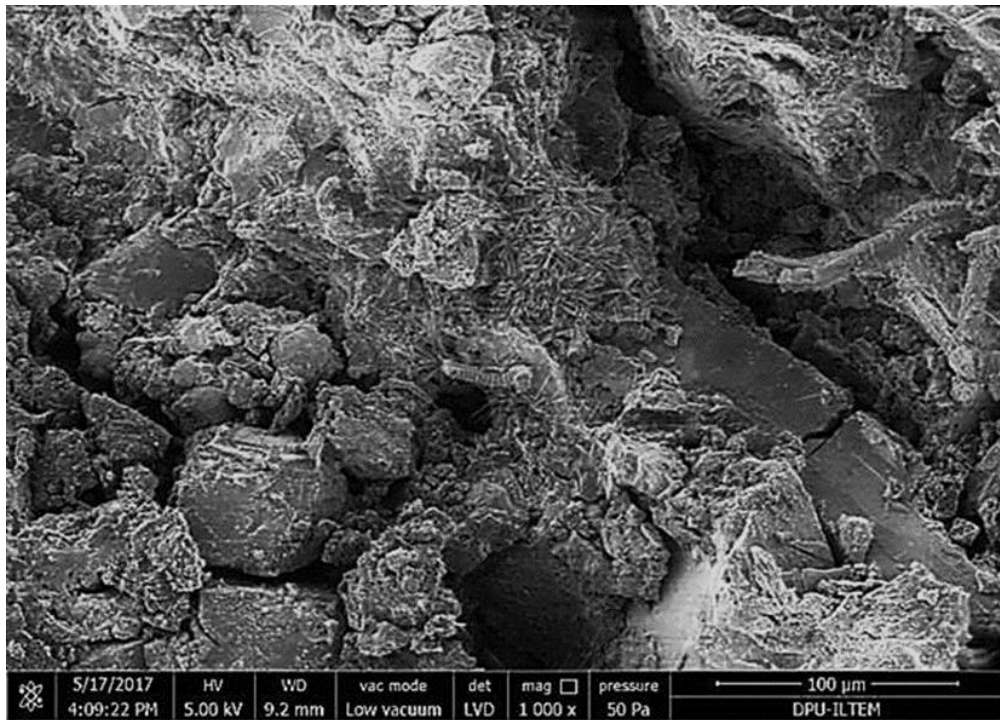
**Şekil 4.37.** K3 refrakter malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılımı, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca.

K3 malzemesinin kırık yüzey görüntüleri incelendiğinde, termal şok testi ve sonrasında yapıda özellikle tane sınırlarında derin çatlaklar olduğu, ısıl şok öncesi tane-içi kırılmanın da taneler-arası kırılmanın da mevcut olduğu, ısıl şok testi sonrasında tane

sınırlarındaki çatlakların daha da belirgin şekilde derinleştiği ve zayıf ürünün daha az enerji ile kırıldığı az miktarda da olsa tane-içi kırılmanın da gerçekleştiği gözlenmektedir (Şekil 4.38).



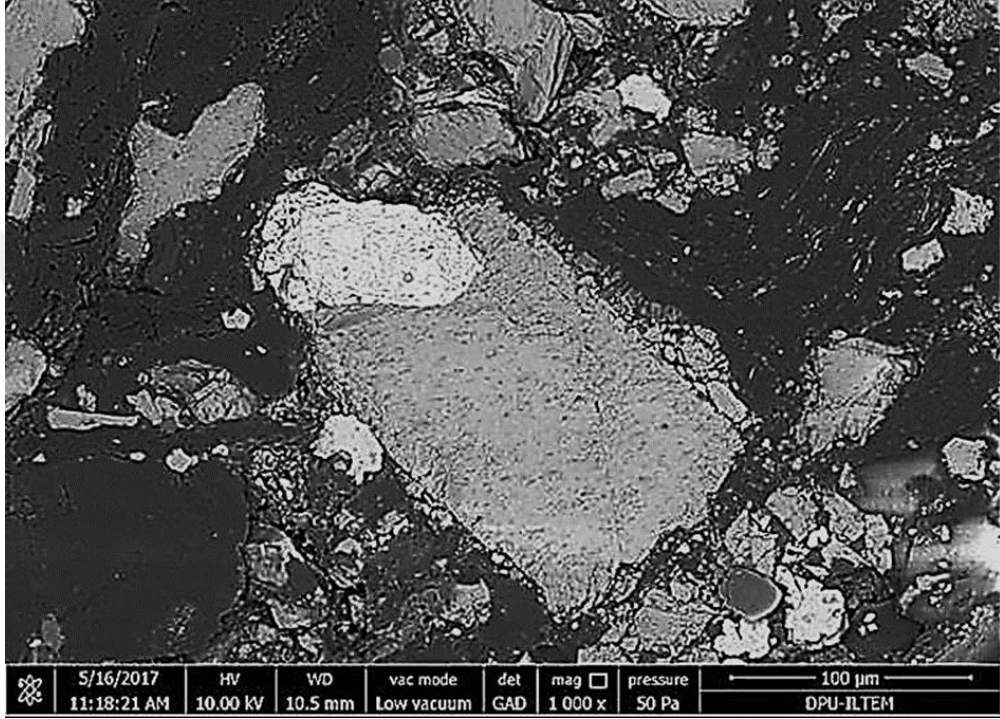
(a)



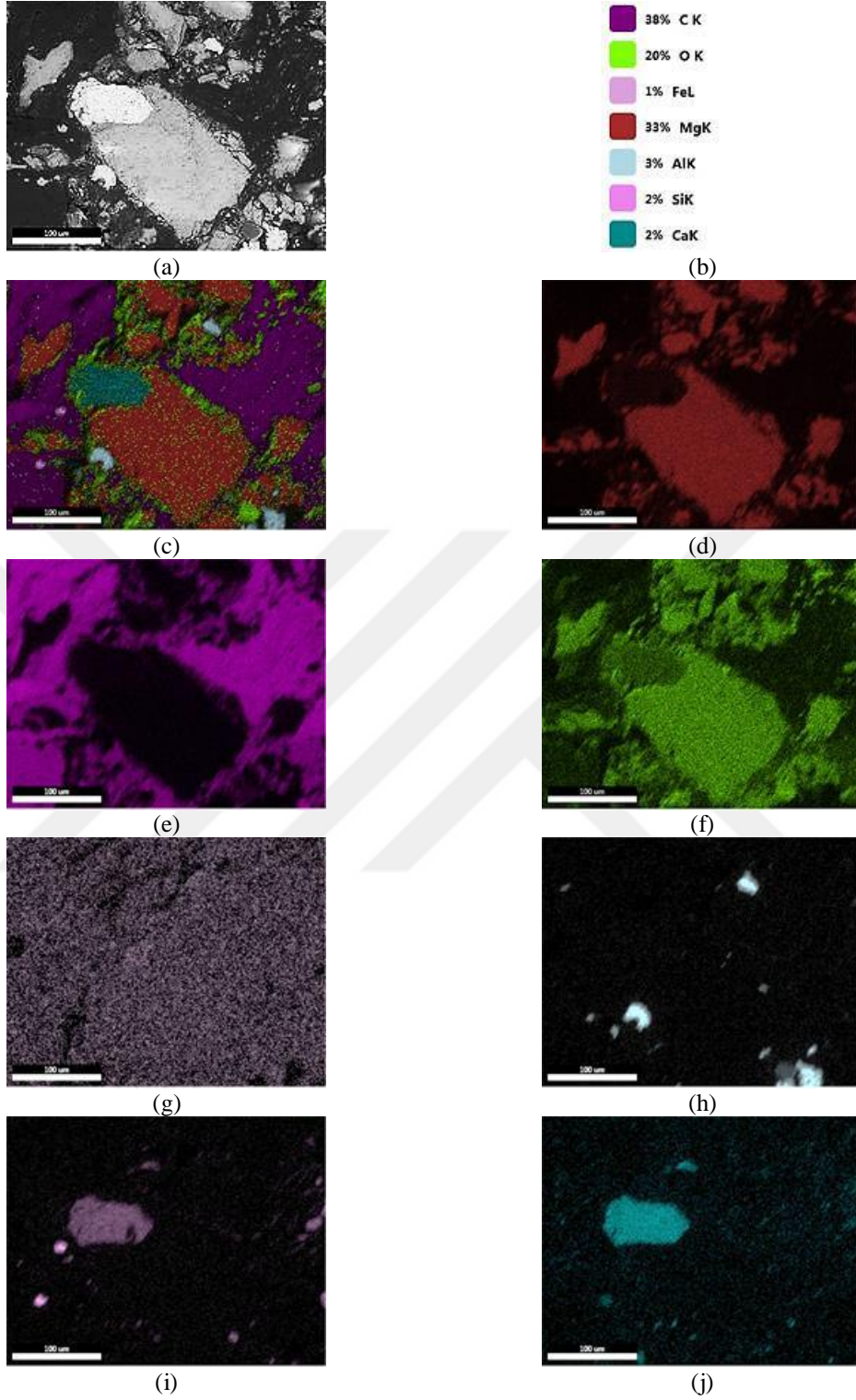
(b)

Şekil 4.38. K3 refrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri: a) ısı şok öncesi, b) ısı şok sonrası

K5 numunesi ise grafit ve pirolitik katı karışımı olduğundan, grafitin etkisinden dolayı K3 numunesinden daha yoğun bir yapı oluşturmuştur. Ancak pirolitik katı yapıyı grafit kadar etkili dolduramamış bu sebeple sadece grafitin kullanıldığı K1 numunesi kadar yoğun bir yapı oluşturamamıştır. Özellikle MgO taneleri ile karbon taneleri arasında boşluklar görülmektedir. Pirolitik katının kullanımının yoğunluk değerlerini düşürdüğü ve açık gözenek değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir.

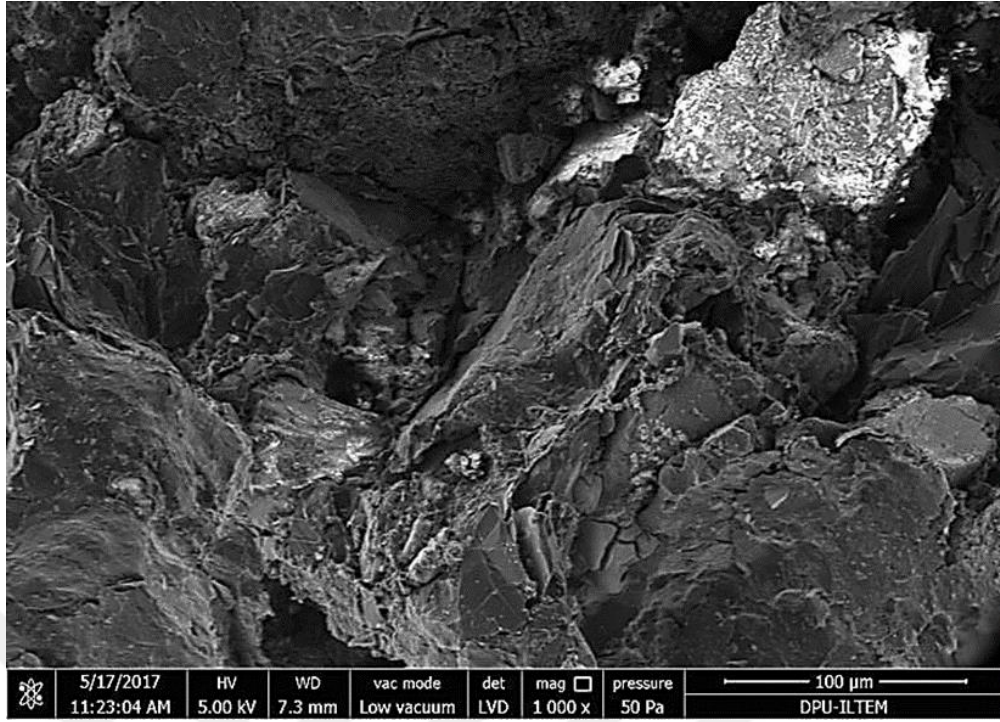


Şekil 4.39. K5 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)

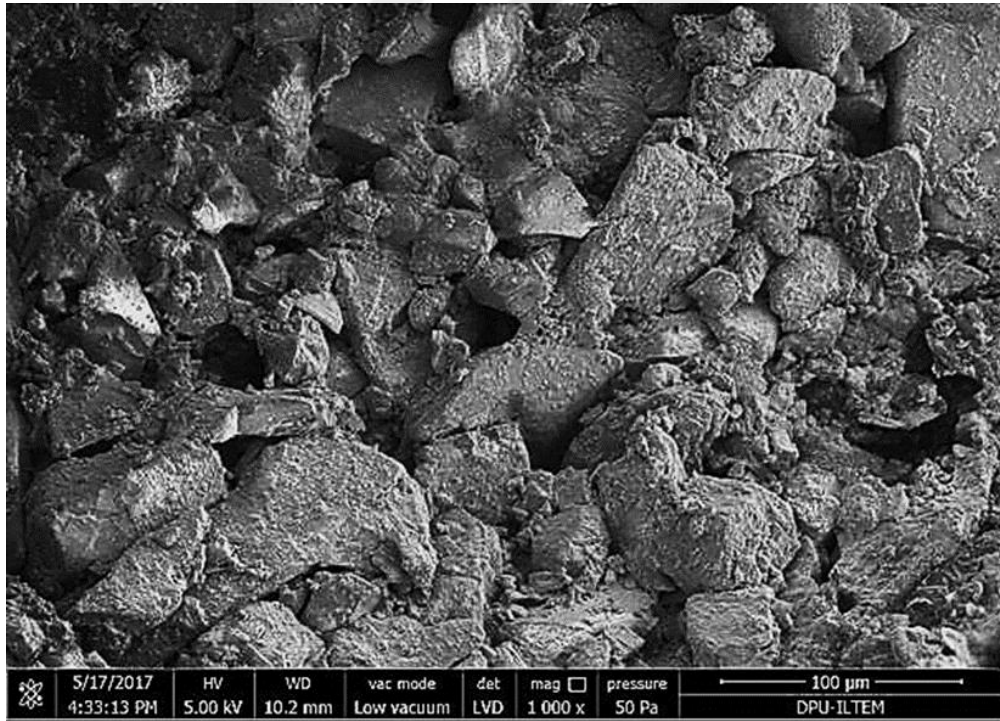


**Şekil 4.40.** K5 refrakter malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılımı, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca

K5 malzemesinin kırık yüzey görüntüleri incelendiğinde, termal şok testi öncesi baskın şekilde tane-içi kırılma gözlenirken, ısıl şok testi sonrasında baskın şekilde taneler-arası kırılmanın gerçekleştiği gözlenmektedir (Şekil 4.41).

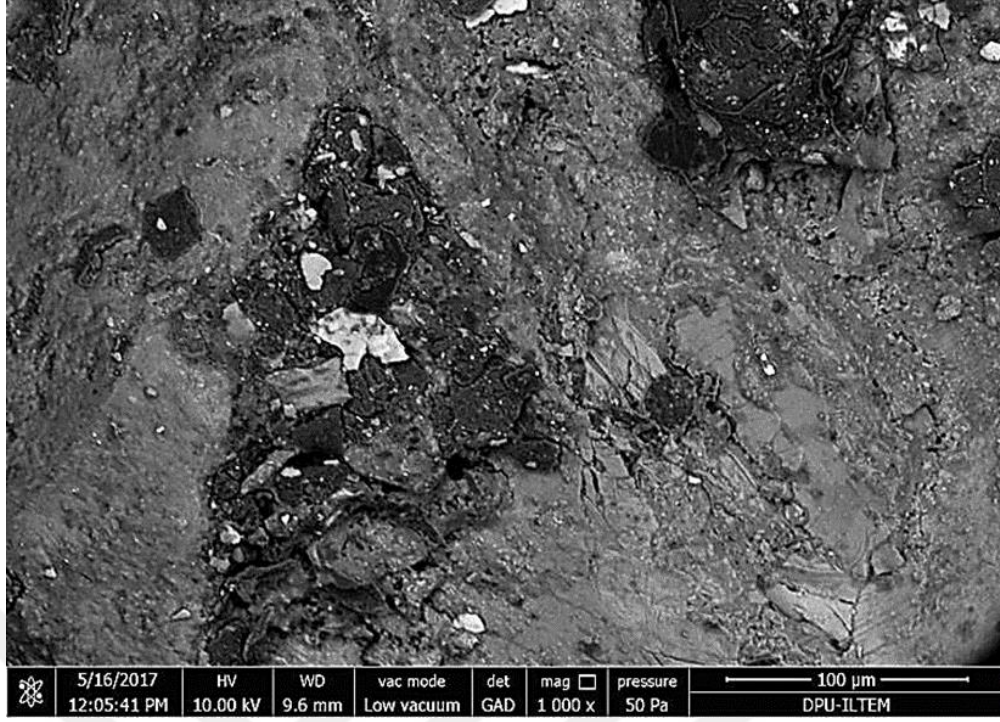


(a)



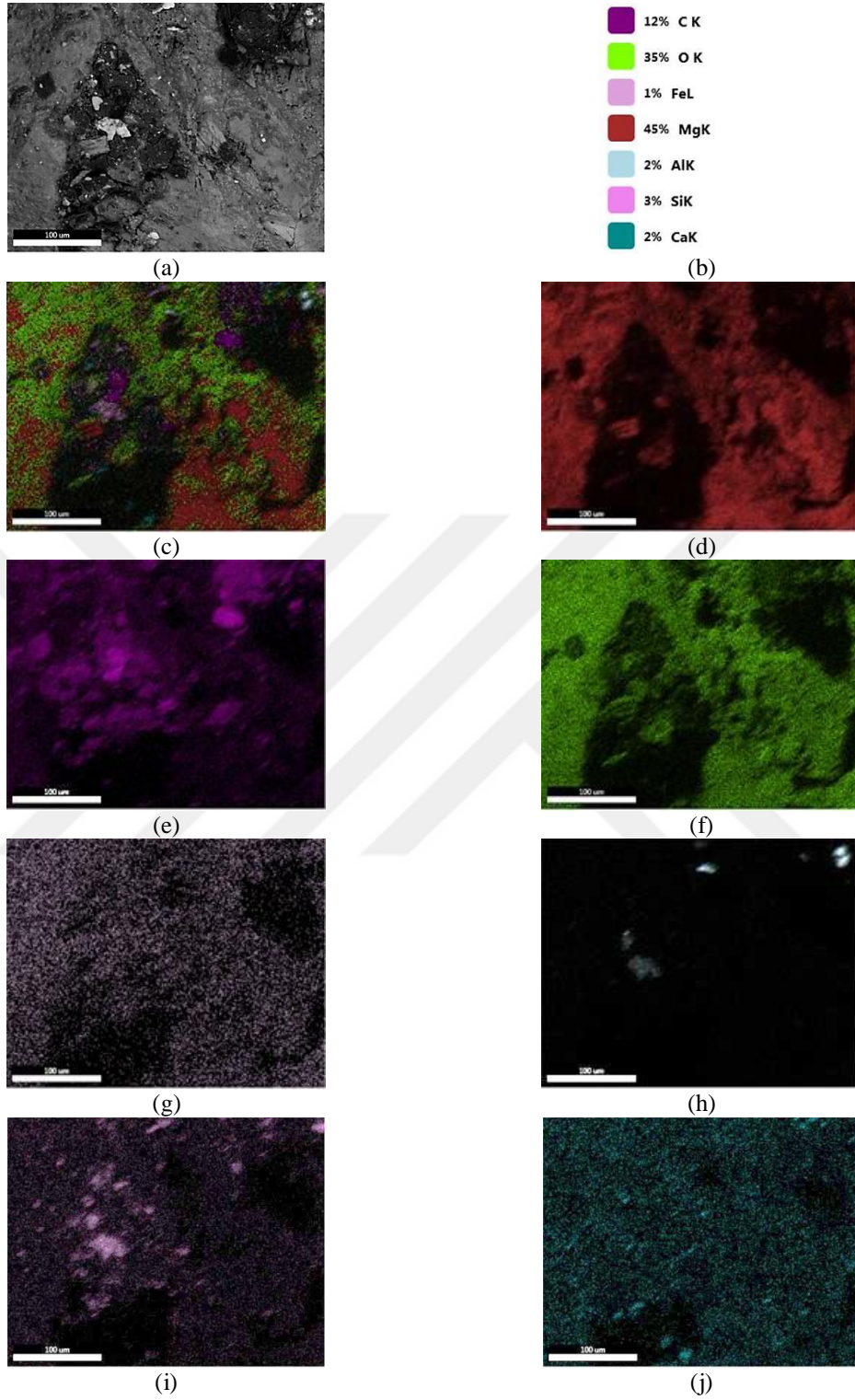
(b)

Şekil 4.41. K5 refrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri: a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası



Şekil 4.42. K6 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)

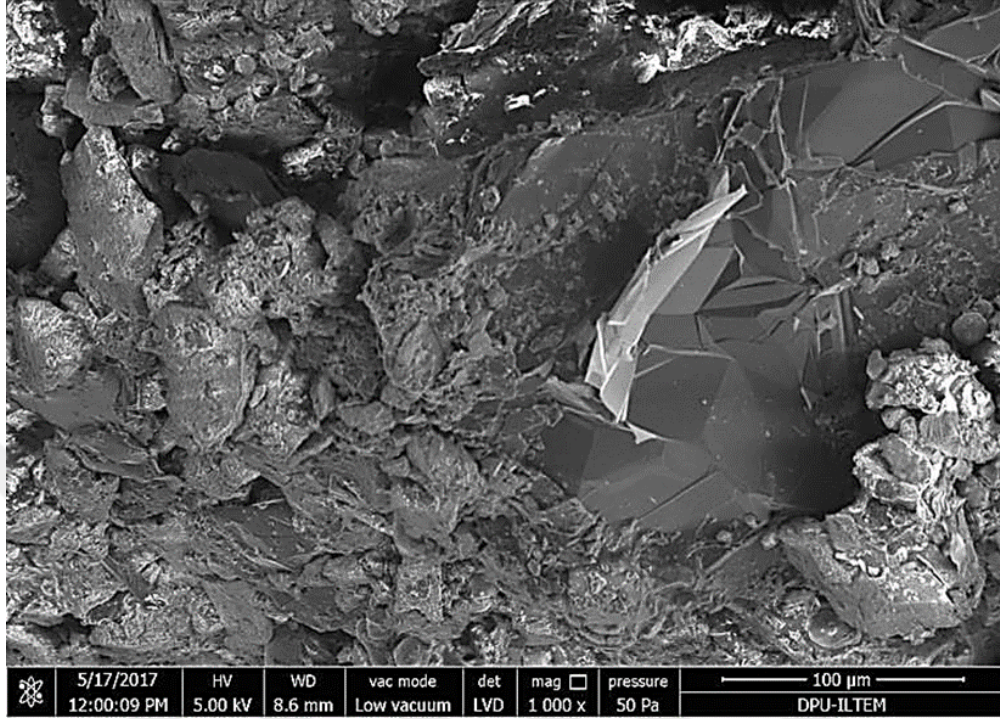
Karbon kaynağı olarak pirolitik katı ve grafit, bağlayıcı olarak pirolitik sıvı kullanılan K6 numunesinin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde; yapıda oldukça fazla gözenek, mikroçatlak, tane sınırlarında boşluklar gibi yapısal hatalar olduğu ve bu hataların da yoğunluğu ve dolayısı ile mukavemet değerini azalttığı düşünülmektedir.



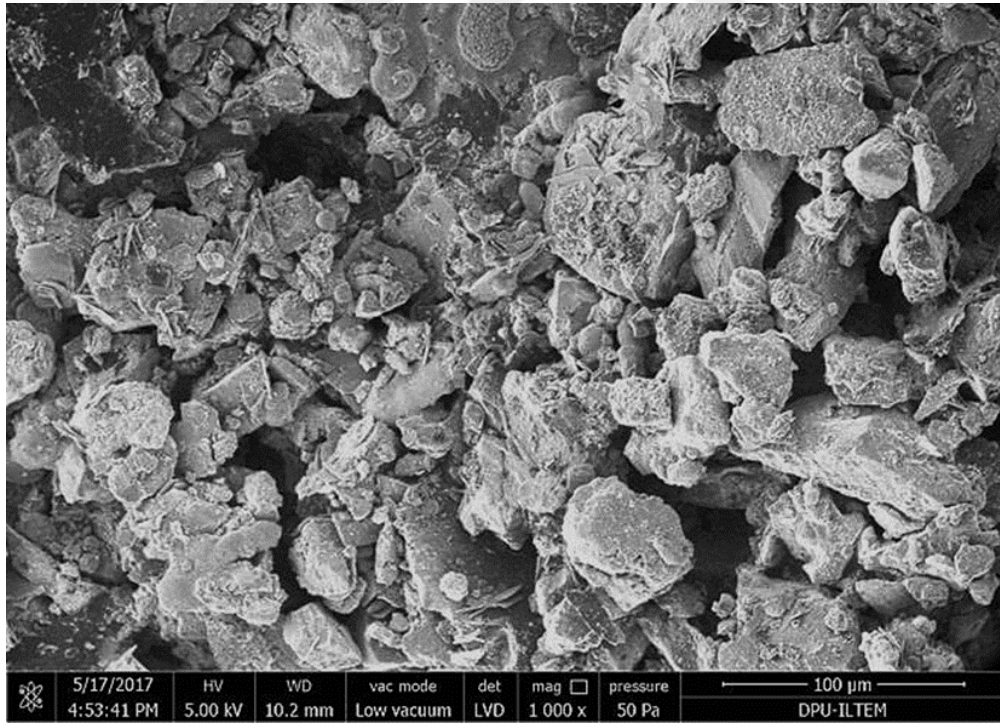
**Şekil 4.43.** K6 refrakter malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılımı, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca

K6 malzemesinin kırık yüzey görüntüleri incelendiğinde, termal şok testi öncesi baskın şekilde tane-içi ve taneler-arası kırılma birlikte gözlenirken, ısıl şok testi

sonrasında daha baskın şekilde taneler-arası kırılmanın gerçekleştiği gözlenmektedir (Şekil 4.44).

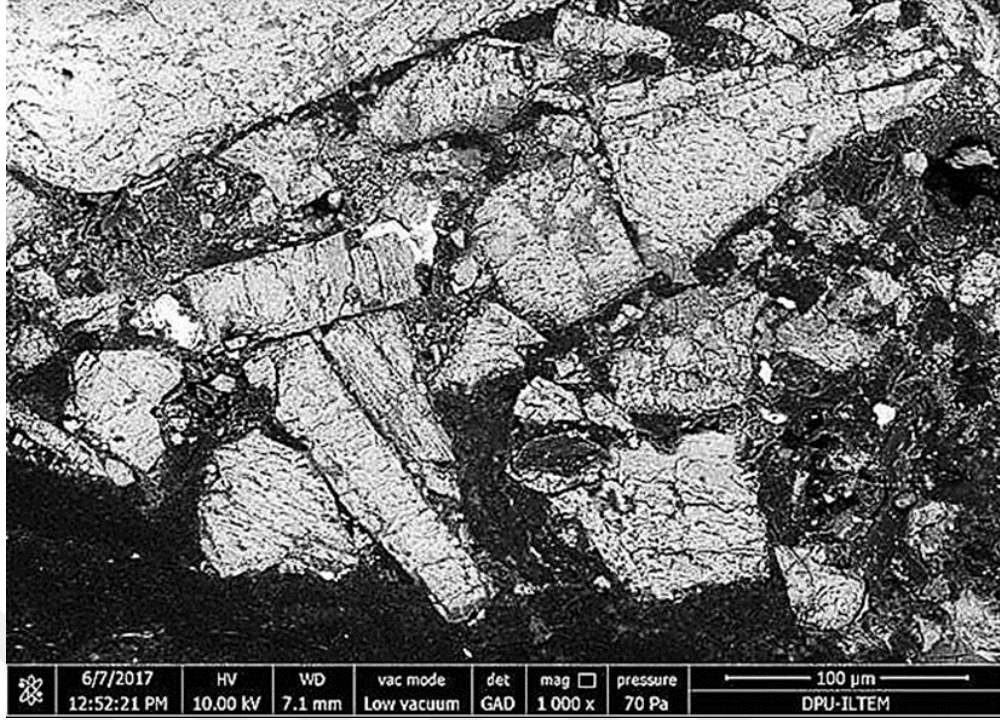


(a)



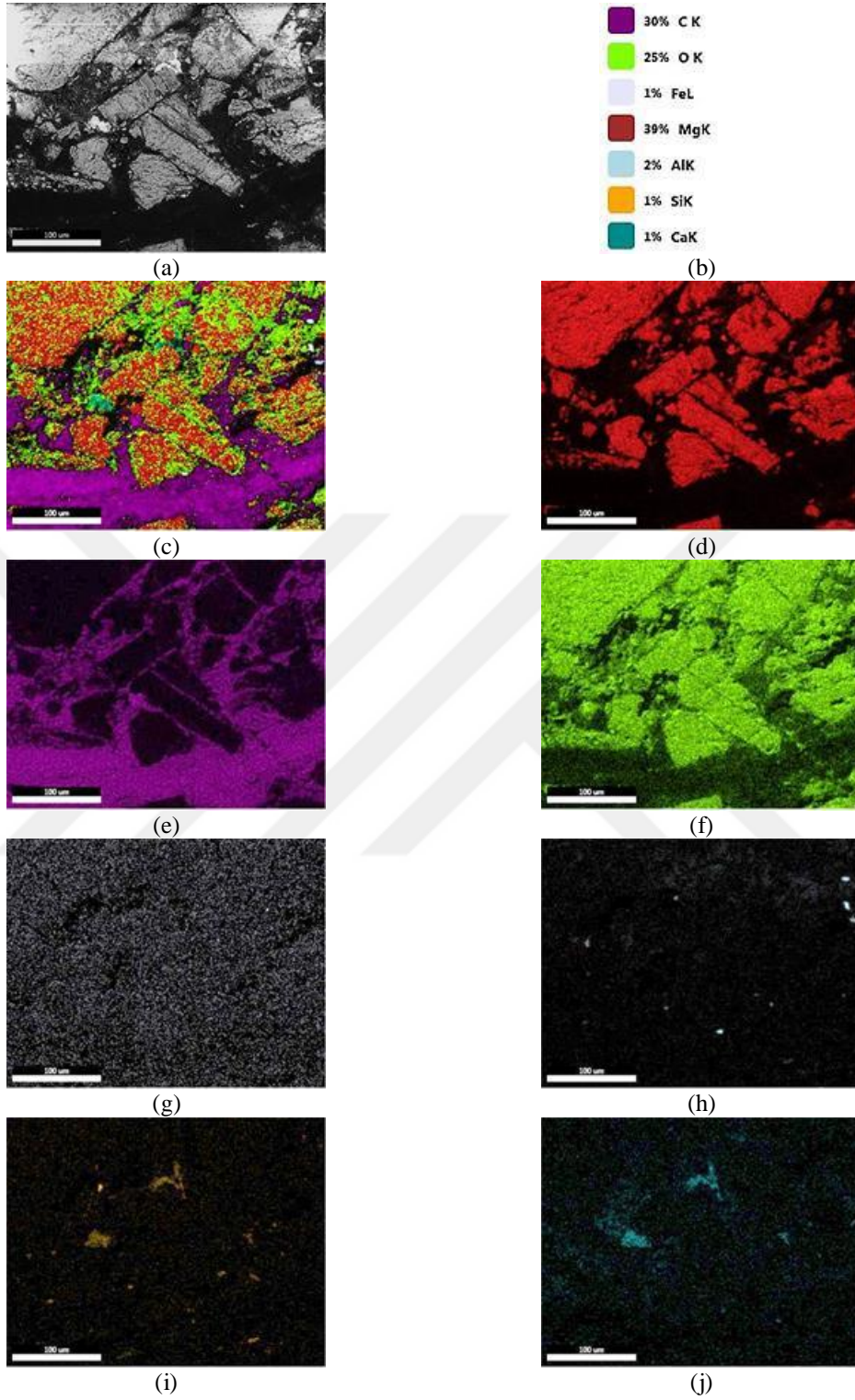
(b)

Şekil 4.44. K6 refrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri: a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası



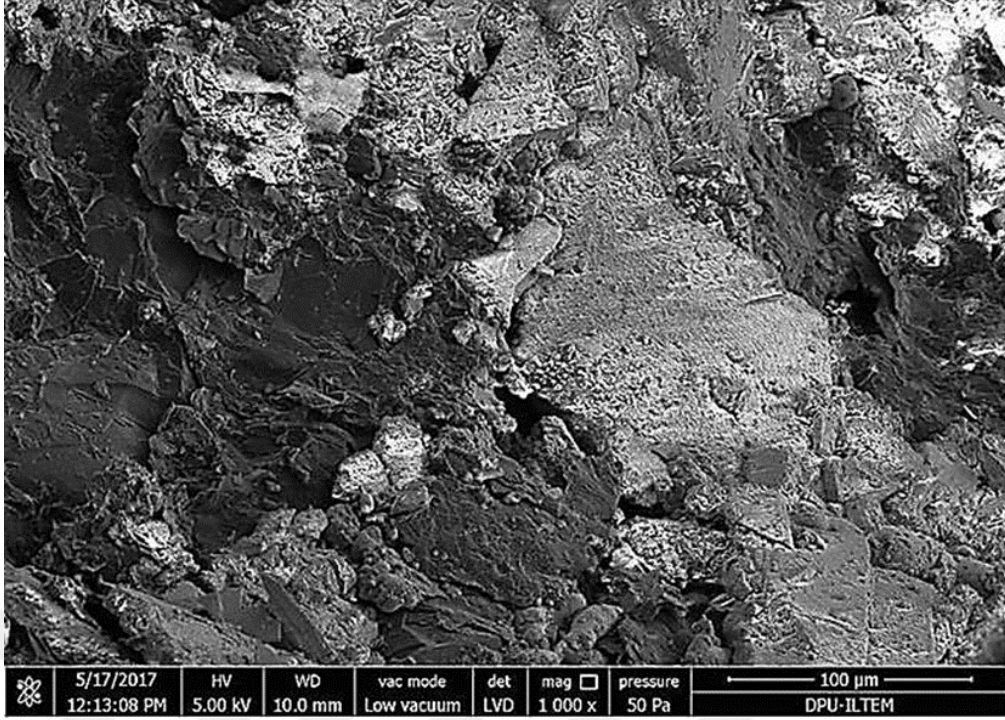
Şekil 4.45. K7 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)

K7 malzemesinde karbon kaynağı olarak grafit, bağlayıcı olarak ise hem reçine hem de pirolitik sıvı kullanılmış olup, mikroçatlak ve gözenek miktarının K1 malzemesine göre daha çok olduğu gözlenmiştir. Pirolitik sıvı bağlayıcı etkisi yapamadığı için, toplam bağlanma derecesi de düşecektir. Bu da daha gözenekli ve daha yapısal kusurlar içeren refrakter bünyesinin üretilmesine sebep olacaktır.

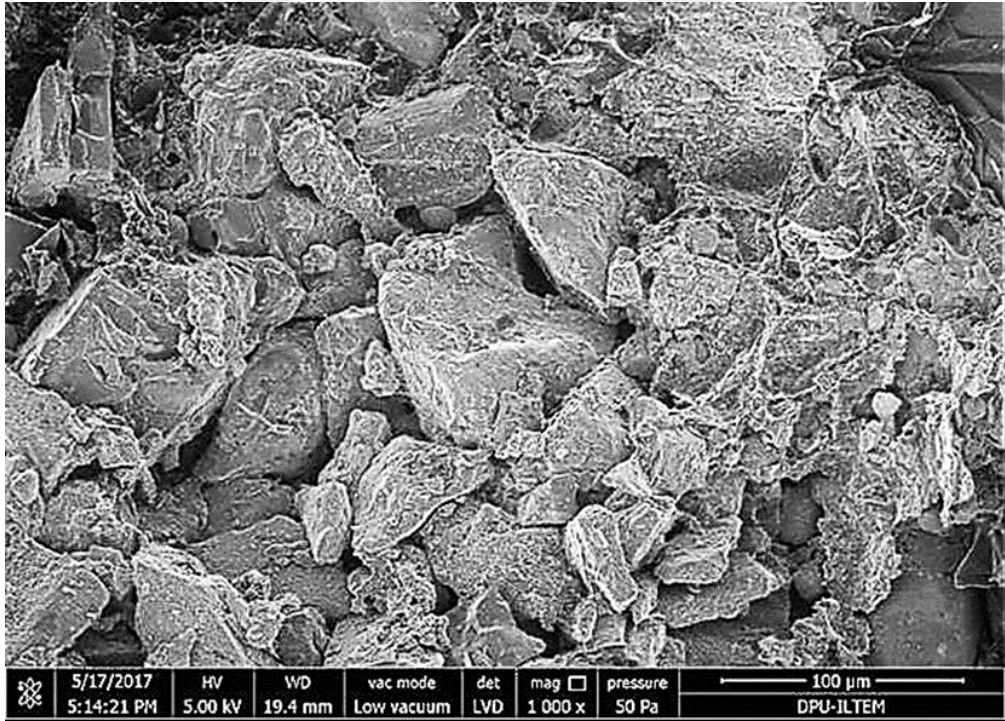


**Şekil 4.46.** K7 refrakter malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılımı, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca

Bağlayıcı olarak hem pirolitik sıvı hem de reçine; karbon kaynağı olarak ta grafit kullanılan K7 malzemesinde, ısıl şok öncesi tane-içi kırılma gözlenirken, ısıl şok testi sonrası kırılma tipi hem tane-içi hem de taneler-arası kırılma tipine dönüşmektedir.

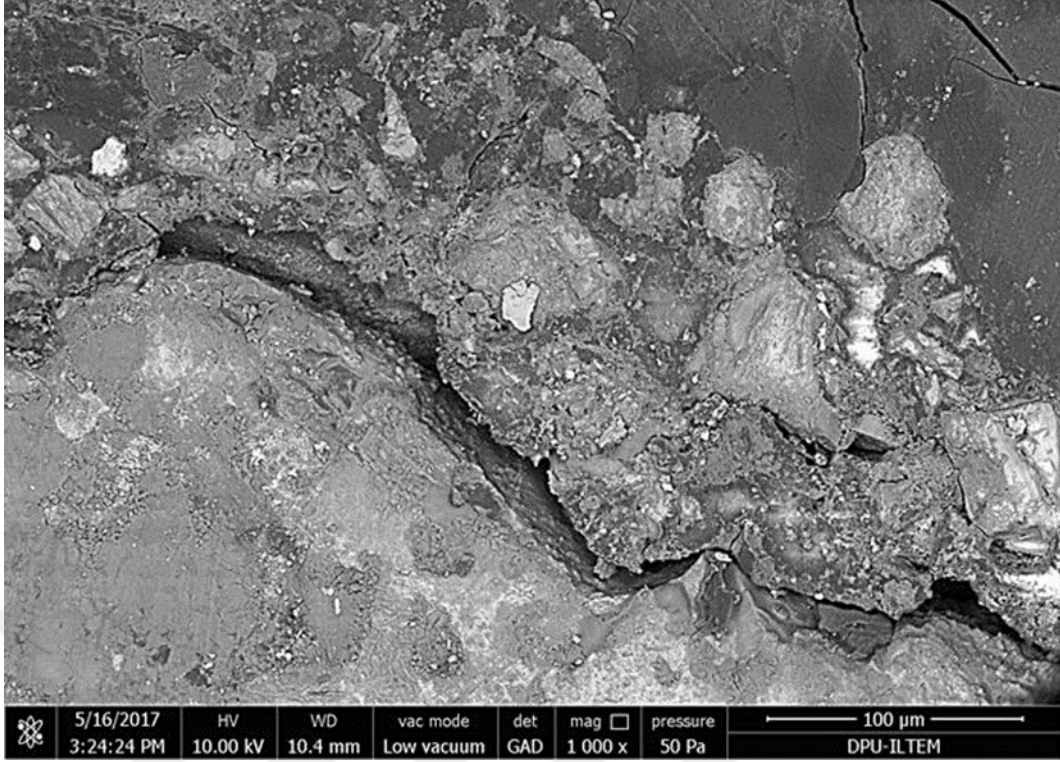


(a)



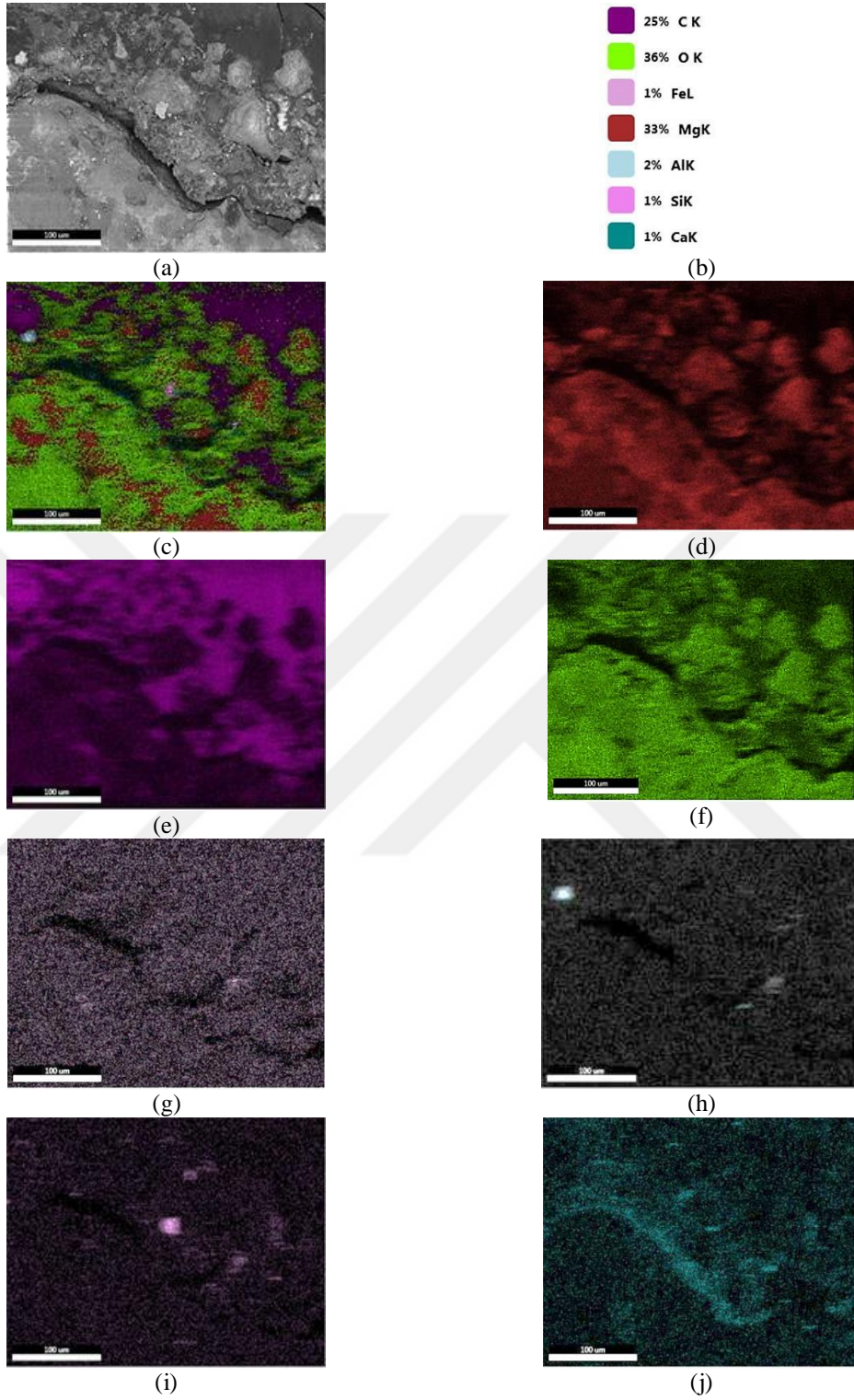
(b)

Şekil 4.47. K7 refrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri: a) ısı şok öncesi, b) ısı şok sonrası



Şekil 4.48. K8 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)

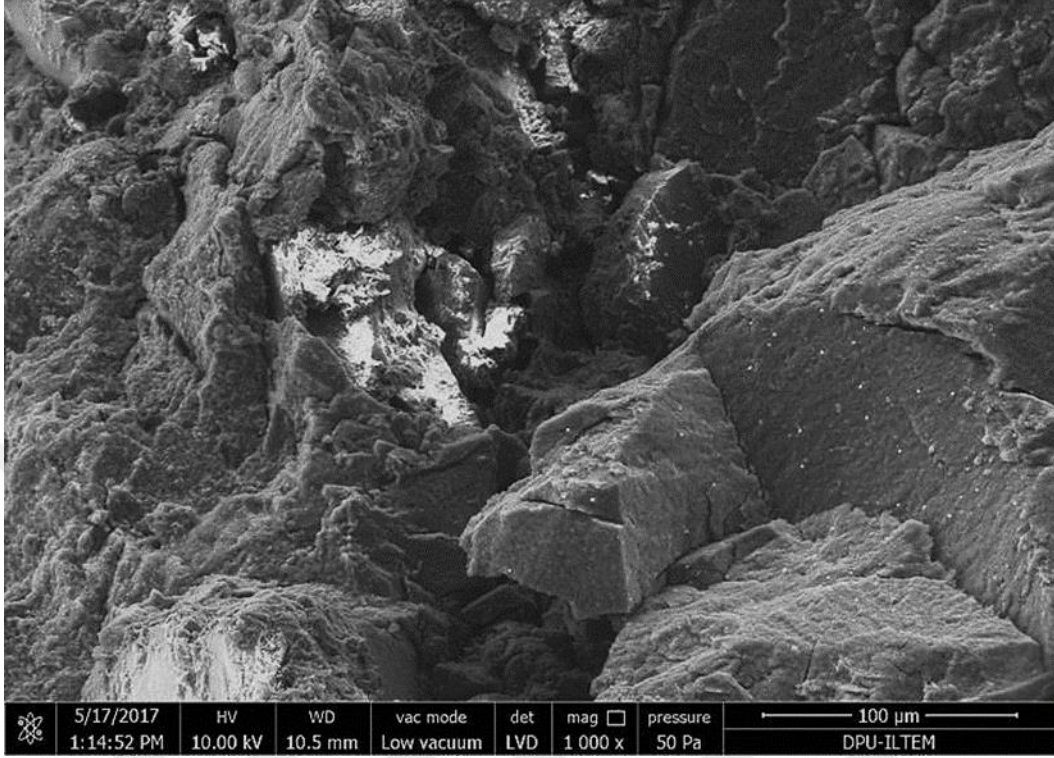
Bağlayıcı olarak hem pirolitik sıvı hem de reçine; karbon kaynağı olarak ta pirolitik katı kullanılan K8 malzemesinde, mikroyapı görüntülerinde gerek tane sınırlarında gerekse tane içlerinde oldukça derin ve geniş çatlaklar, boşluklar görülmektedir. Katı atık kullanıldığı için paketlenme yoğunluğu düşmüş, pirolitik sıvı kullanıldığı için de bağlayıcı özelliğinin zayıf olması sebebi ile bu hatalar oluşmuştur. Bunun sonucunda gözenekli refrakter bünyesi üretilmiştir ki bu malzeme en düşük yoğunluğa ve en düşük mukavemet değerine sahip malzemedir.



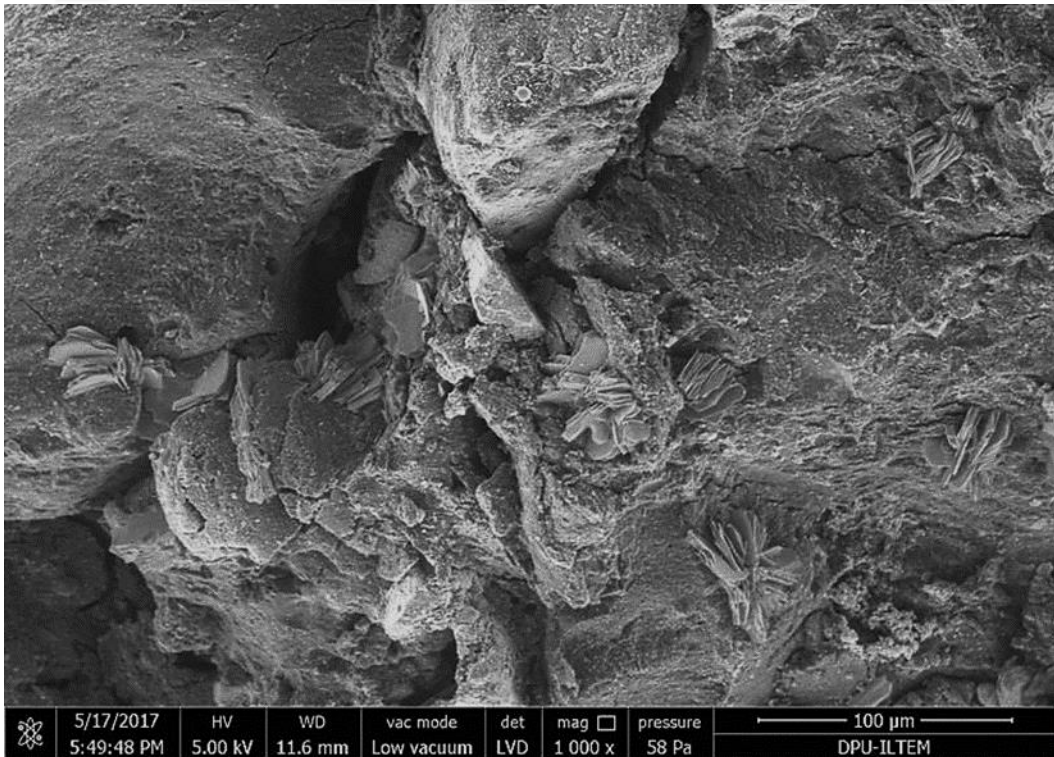
**Şekil 4.49.** K8 refrakter malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılımı, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca

K8 malzemesi için ısıl şok öncesi iri tanelerde tane-içi kırılma ince tanelerde taneler-arası kırılma gözlenirken, ısıl şok testi sonrası yapıda çatlaklar ile birlikte hem tane-içi hem de taneler-arası kırılma tipi gözlenmiştir. Çatlakların varlığı ısıl şok sonrası

en düşük mukavemetin bu malzemede oluşmasını sağlamış olsa da, kırılma tipinin taneler-arası kırılmaya dönüşmesi mukavemetini daha fazla korumasını sağlamıştır.



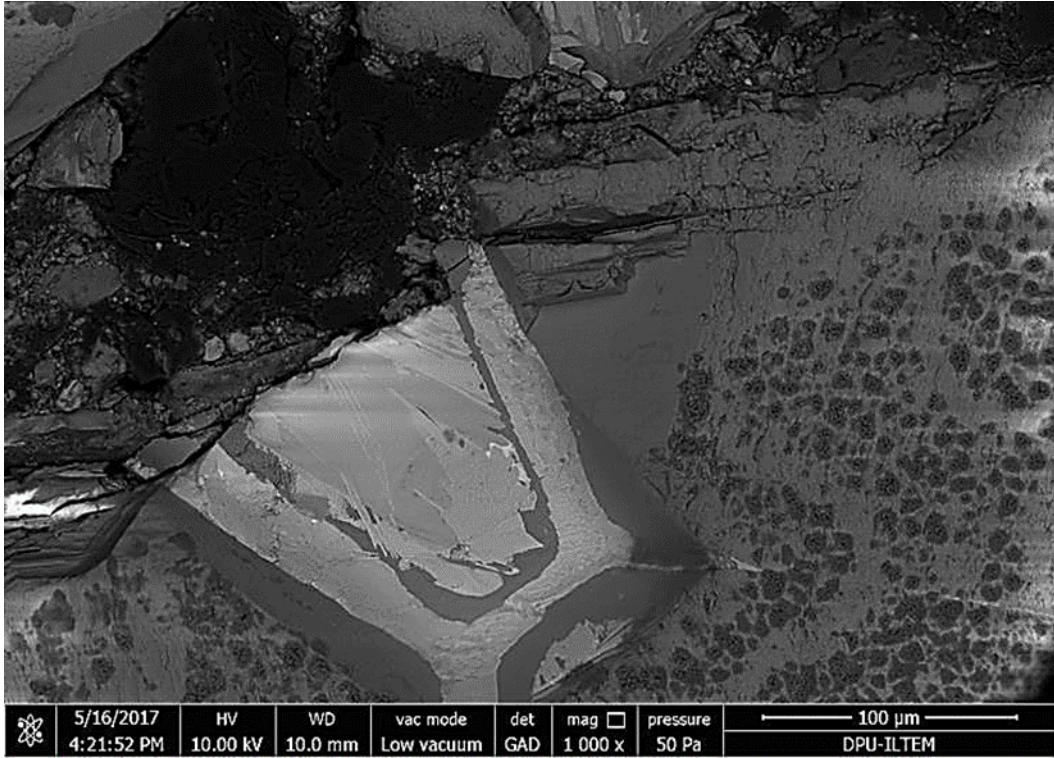
(a)



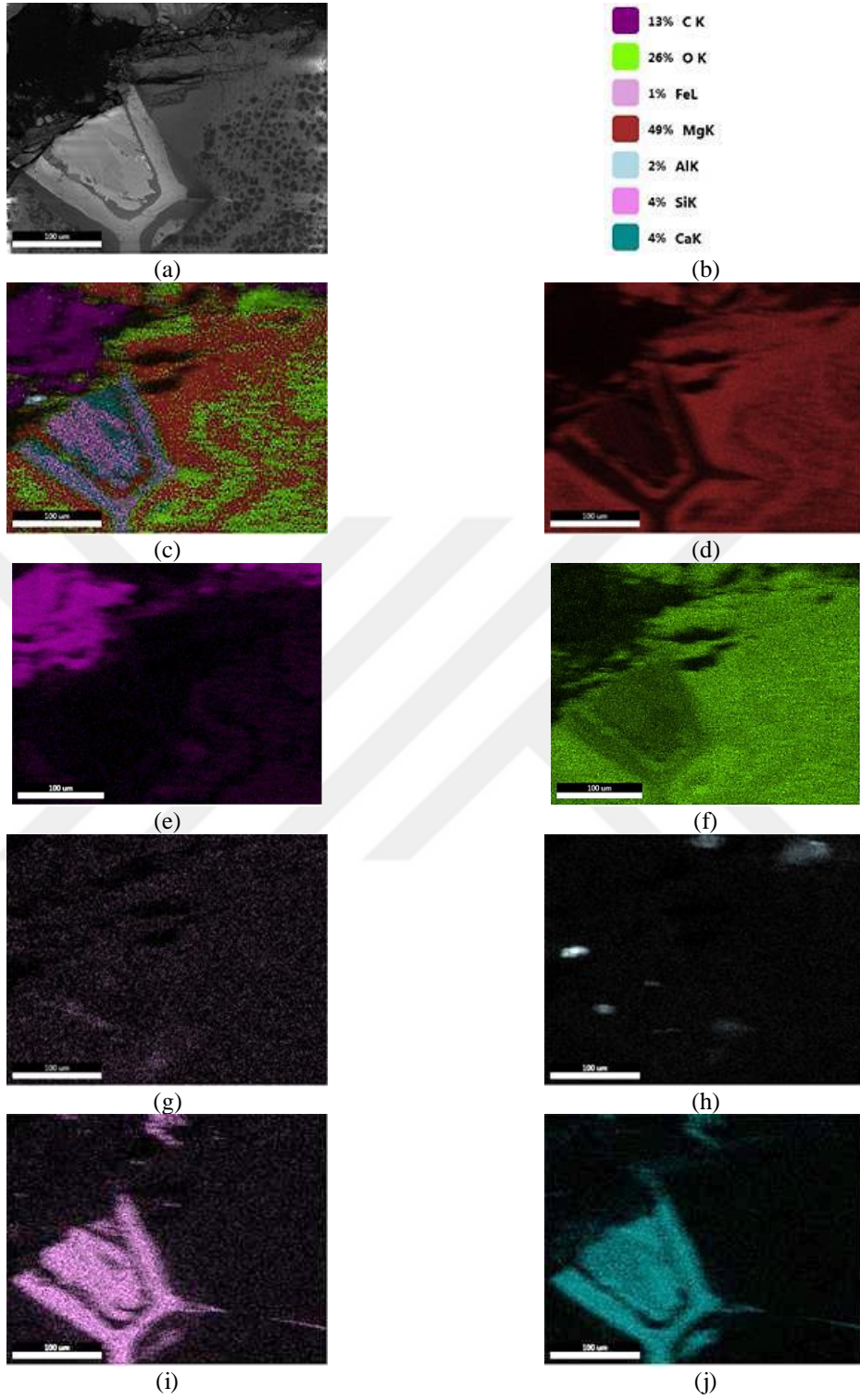
(b)

Şekil 4.50. K8 refrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri: a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası

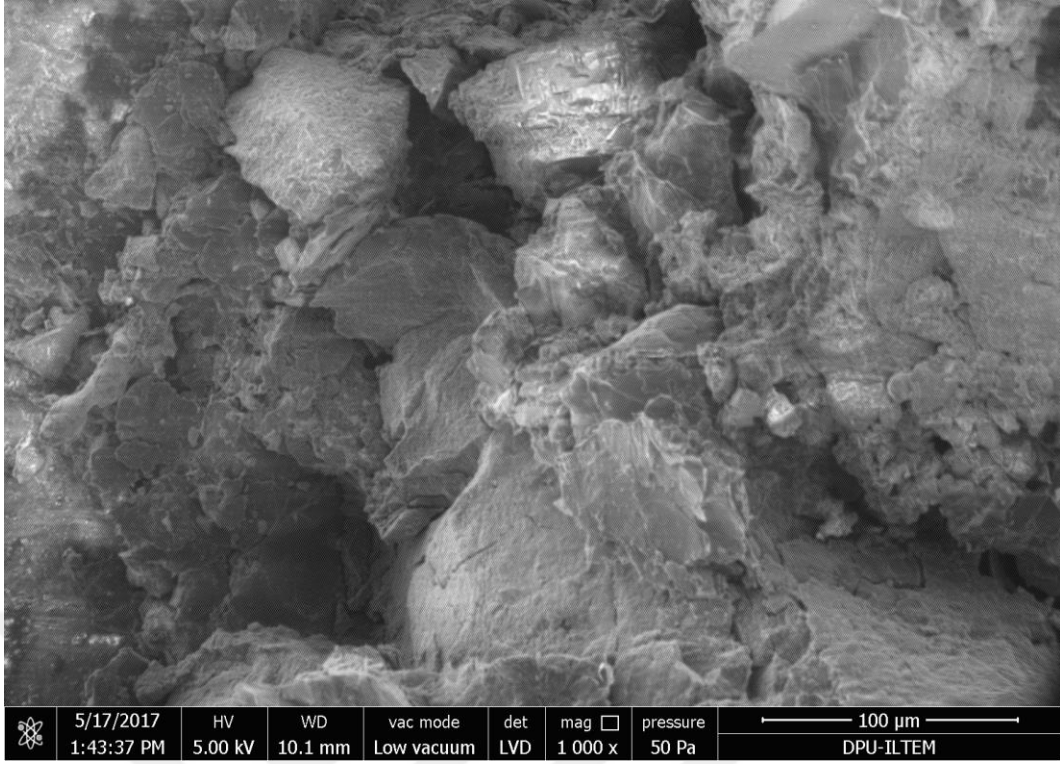
Bağlayıcı olarak hem pirolitik sıvı hem de reçine; karbon kaynağı olarak ta hem grafit hem de pirolitik katı kullanılan K9 malzemesinde, K8 malzemesi kadar derin olmayan çatlaklar ve küçük çapta gözenekler görülmektedir. K1 malzemesine göre daha fazla yapısal hata içermektedir bu sebeple K1 malzemesinden daha az yoğunluk ve mukavemet değerlerine sahiptir. Yapısındaki grafit ve fenolik reçine daha fazla birbirine bağlanabilen yapı oluşumuna destek vermiş ve K8 malzemesinden daha yoğun ve daha mukavemetli refrakter üretilmiştir.



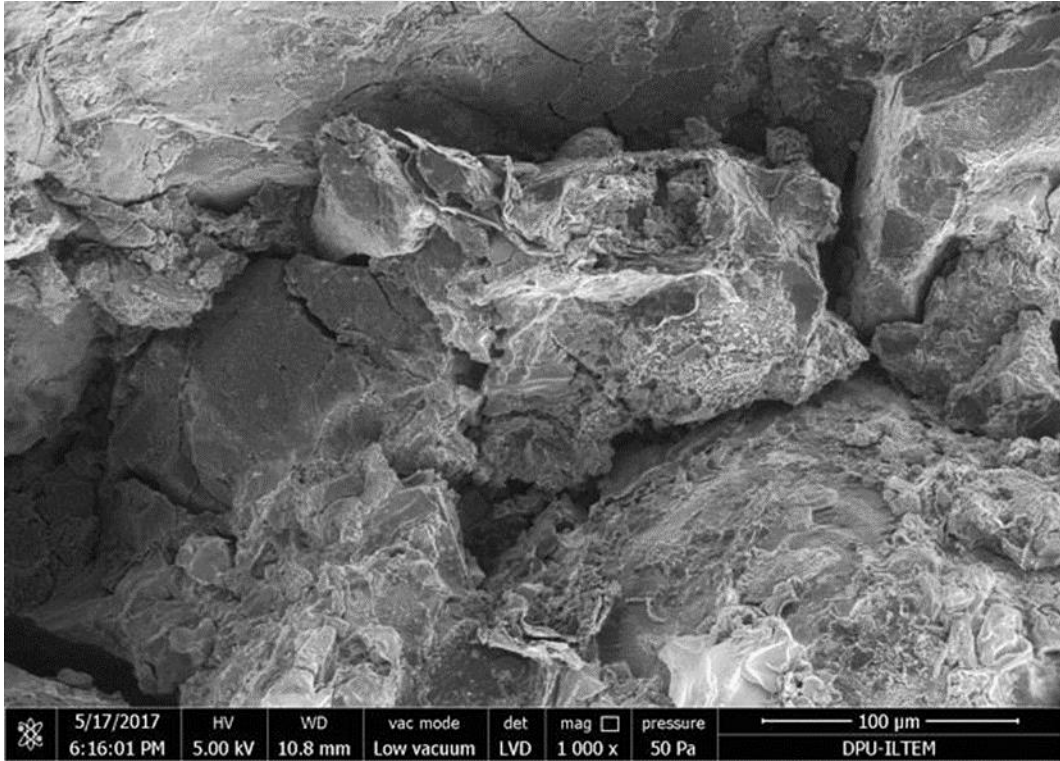
Şekil 4.51. K9 refrakter malzemesinin geri yansıyan elektron görüntüsü (1000×)



**Şekil 4.52.** K9 refrakter malzemesinin a) Mikroyapı görüntüsü, b) EDX analizi ve c) renkli elemental dağılımı, d) Mg, e) C, f) O, g) Fe, h) Al, i) Si, j) Ca



(a)



(b)

**Şekil 4.53.** K9 refrakter malzemesinin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri: a) ısı şok öncesi, b) ısı şok sonrası.

K9 malzemesi için ısı şok öncesi tane-içi ve taneler-arası kırılma gözlenmiş, ısı şok testi sonrası ise yapıda tane içinde çatlaklar oluştuğu, oluşan çatlakın tane sınırlarına

geldiğinde boşluklar sebebi ile enerjisinin sönmülenererek ilerleyemediği, tane-içi ve taneler-arası kırılma tipinin birlikte oluştuğu gözlenmiştir.

K2, K5-K9 malzemelerinde kırılma tipinin ısıl şok sonrası hem tane-içi hem de taneler-arası kırılma tipine dönüşmesi, daha yüksek mukavemet oranlarına sahip olmaları, başka bir ifade ile daha fazla miktarda mukavemetlerini koruyabilmelerini belirtmektedir. Taneler-arası kırılma tipinin de mevcut olmasının, termal şok sıcaklığının fonksiyonu olarak mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir faktör olduğu düşünölmektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Yapılan çalışma ile pirolitik karbon siyahındaki kükürt ve kül miktarlarının MgO-C refrakterlerin % açık gözenek miktarı, yoğunluk ve Soğuk Basma Mukavemeti değerleri üzerine önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. Kükürt ve kül miktarlarının azalması ile yoğunluk ve SBM değerlerinin arttığı, % açık gözenek değerlerinin ise azaldığı gözlenmiştir. En iyi sonuçlar iki kez yıkanarak kükürt ve kül miktarları azaltılan pirolitik karbon siyahı kullanımında elde edilmiştir.

Pirolitik sıvı için de içinde bulunan kükürt miktarının olumsuz etki yaptığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda kükürt miktarını düşürmek ve viskozitesini artırmak amacıyla iki kez kükürt giderim işlemi yapıldıktan sonra reçine ile birlikte kullanılabilir, daha yüksek viskozitede sıvı haline gelmiştir.

MgO-C refrakter malzemelerinin yoğunlukları, açık gözenek miktarı azaldıkça artmaktadır. Grafit ve reçine içeren kompozisyonların genel olarak yoğunluk, SBM, eğme mukavemeti, elastik modülü ve ısıl şok sonrası mukavemet ile elastik modülü değerleri daha yüksektir. Reçine ve MgO taneleri temper sıcaklığında bağlanma sağladığı için daha yoğun yapı ve daha yüksek soğuk basma mukavemet değerine sahip olduğu düşünülmektedir. Pirolitik sıvı ve katı atık girdisi arttıkça, üretilen kompozisyonlarda yoğunluk, SBM, eğme mukavemet, elastik modülü değerleri azalmıştır. Tüm kompozisyonlar için yoğunluk değeri arttıkça ve % açık gözenek değeri azaldıkça mukavemet değerinin de arttığı ve dolayısı ile gözenegin mukavemet üzerine olumsuz etki ettiği gözlenmiştir.

Pirolitik sıvının taneleri ıslattığı ancak temper sıcaklığında bağlayıcılık özelliği gösteremediğinden yoğunluğun azaldığı, pirolitik katının ise grafit malzemesine göre yapıda daha düşük paketlenme yoğunluğuna sebep olduğu ve dolayısı ile gözenek miktarını arttırdığı düşünülmektedir. Pirolitik katı daha gevrek, pul grafit ise daha elastik davranış gösterdiği; fenolik reçinenin de tane sınırlarında tutuculuk etkisi ile sünekliliği arttırdığı, pirolitik sıvı da ise taneler üzerinde bağlayıcılık etkisi yapmadığından dolayı tane sınırlarında zayıf bölgelerin oluştuğu ve kolaylıkla ayrıldığı düşünülmektedir. SEM mikroyapılarında da pirolitik katı ve sıvı içeren refrakterlerde mikroçatlak ve gözenek miktarının grafit ve reçine ile üretilen MgO-C refraktere göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Isıl şok testi sonrası 1000 °C’de reçine ve grafit kullanılan malzemelerin daha düşük; pirolitik katı ve sıvı içeren kompozisyonların ise daha fazla mukavemet değerini muhafaza edebildiği görülmüştür. Özellikle pirolitik sıvı kullanılan malzemelerde bu oran daha da artmaktadır. Bu durumun, ısıl şok sonrası oluşan çatlakların uzunluklarının sınırlı sayıda kalmış olabileceğinden ve/veya ısıl şok için 1000 °C gibi yüksek bir sıcaklığa çıkıldığında pirolitik sıvının grafit, katı atık ve MgO taneleri ile daha fazla ıslatma ve bağlanma sağlaması ile yoğunluk artışına sebep olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pirolitik sıvı içeren MgO-C refrakter malzemelerinin SEM kırık yüzey incelemelerinde, kırılma tipinin ısıl şok sonrası hem tane-içi hem de taneler-arası kırılma tipine dönüşmesi, daha yüksek mukavemet oranlarına sahip olmaları, başka bir ifade ile daha fazla miktarda mukavemetlerini koruyabilmelerini belirtmektedir. Taneler-arası kırılma tipinin de mevcut olmasının, termal şok sıcaklığının fonksiyonu olarak mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir faktör olduğu düşünülmektedir.

MgO-C refrakter malzemelerin XRF analizi sonuçları incelendiğinde, tüm malzemelerin en yüksek oranda kimyasal bileşeninin MgO ve genel olarak katı atık ve sıvı atık girdisi olan malzemelerde daha yüksek oranda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> olduğu görülmüştür. XRD sonuçları incelendiğinde ise, tüm kompozisyonlar için ana fazların Periklas (MgO) ve Karbon olduğu gözlenmiştir. Özellikle katı ve sıvı pirolitik ürünlerin kullanıldığı malzemelerde XRF analizlerinde yüksek oranlarda çıkan Al ve Si elementlerin de fazlarına rastlanmıştır. EDX analizi sonucu pirolitik sıvı ve katı girdisi arttıkça C miktarı ile safsızlıkların miktarının arttığı, MgO miktarının ise azaldığı görülmüştür.

## 5.2 Öneriler

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen pirolitik sıvı ürünün tek başına kullanımının yeterli etkiyi göstermediği görülmüş bu nedenle tek başına kullanılması uygun görülmeyip farklı oranlarda reçine ile karıştırılarak kullanılması önerilmektedir.

Üretilen katı ürün için de grafit ile ortak kullanımının uygun olacağı düşünülmektedir.

Pirolitik sıvı ürünün yüksek sıcaklıkta daha yoğun hale geldiği gözlemlendiğinden temper sıcaklığı artırılarak yeni bir araştırma yapılabilir.

Üretilen pirolitik katı ürün ince öğütülerek ilave edilip incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- Ahmad S., Ahmad M.I., 2013, "Desulfurization of oils; produced from pyrolysis of scrap tires", NUST Journal of Engineering Sciences, 6 (1), 27-32.
- Aksoy T., 2012, "ZrSiO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilaveli MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İle MgO-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kompozit refrakter malzemelerin mekanik özellikleri, ısıl şok ve korozyon davranışları", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Altun İ.A., 1996, "Reçine bağlayıcılı magnezya karbon refrakter malzemesinin özelliklerinin geliştirilmesi", Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- 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, 102, 605–612.
- Banar M., Akyıldız V., Özkan A., Çokaygil Z., Onay Ö., 2012, "Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)", Energy Conversion and Management, 62, 22–30.
- Banerjee S., 2004, "Properties of refractories" Answer Technology, Inc., Wheaton, Illinois, U.S.A.
- Baspınar M.S., 2005, "Müllit refrakterlerde bağlayıcı fazın optimizasyonu", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri, Eskişehir.
- Dıdır, 1987, Feuerfest-Produkte und Leistungen
- DPT, 2001, Sekizinci Beş yıllık kalkınma planı, taş ve toprağa dayalı ürünler sanayii özel ihtisas komisyonu raporu, Ankara.
- DPT, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, endüstriyel hammaddeler alt komisyonu toprak sanayii hammaddeleri çalışma grubu raporu, Ankara.
- Gökçe, A.S., 2003, "Antioksidan katkıların magnezya-karbon refrakterin oksidasyon davranışına etkisi", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gönüllü, M.T., 2004, "Atık lastiklerin yönetimi", Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, İSO, İstanbul.
- Gürel B., Altun A., 2009, "Yüksek alümina esaslı kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin yüksek fırın ve bazik oksijen konverter cürufalarıyla korozyon davranışları", Bilim Teknoloji, 106-113.
- 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.

- Isayev A., 2005, "Recycling of rubber"., Science and Technology of Rubber, Editörler: Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., Elsevier.
- Laresgoiti M.F. and Caballero B.M., 2004, "Characterization of the liquid products obtained in tire pyrolysis", Journ. of Anal. and App. Pyro., 71, 917-934.
- Leung D.Y.C., Wang C.L., 1998, "Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 45, 69-153.
- Martinez J.D., Puy, N., Murillo R., Garcia T., Navarro M. V., Mastral A.M., 2013, "Waste tire pyrolysis-A Review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23, 179–213.
- Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Garcia, T., Snape, C.E., 2000, "Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a swept fixed bed reactor", Energy Fuel, 14, 739–44.
- Murillo, R., Aylon, E., Navarro, M.V., Callen, M.S., Aranda, A., Mastral, A.M., 2006, "The application of thermal processes to valorise waste tire", Fuel Processing Technology, 87, 143–147.
- Özen İ., 1992, "Magnezit-karbon refrakterlerde granülasyon incelemesi ve antioksidan katkısı", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özgen S., 1988, "Metalürji sanayinde grafit oksit refrakter kompozitler", TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, 5. Metalürji Kongresi, Ankara.
- Özgen S., 1994, "Reçine bağlı grafit katkılı magnezya esaslı refrakter tuğlaların üretimi", TÜBİTAK-MİSAG 4, İstanbul.
- Özşahin R.H., 1988, Türkiye sinter manyezitlerinden manyezit karbon refrakter tuğla üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Özşahin R.H., 1993, "BOF'larda bazik astarın aşınmasını etkileyen faktörler", Refrakter Kongresi, K.Ereğli.
- Rodriguez, I., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomon, M.J., Caballero, B., 2001, "Pyrolysis of scrap tires", Fuel Processing Technology, 72, 9–22.
- Sağlam, M., 2006, Bazik oksijen fırınlarında refrakter astar ömrünün artırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 11-17.
- Susa D., Haydary J., 2013, "Sulphur distribution in the products of waste tire pyrolysis", Chemical Papers, 67 (12 ),1521–1526.
- Şahin, A., 2012, Refrakterler ve endüstri fırınları ders notu, <http://docplayer.biz.tr/8113192-Refrakterler-ve-endustri-firinlari-ders-notu-refraktor-malzemeler-adem-sahin-www-malzemebilimi-net.html>, [Ziyaret Tarihi: 8 Temmuz 2017].

- Timuçin M., Sesver A., Sariođlu N, 2014, "Elektrik ark ocağı elik cüruflarında faklı oranlarda MgO doygunluğunda Mg-C tuğlanın çözünürlük davranışı", Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 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, 87, 951–956.
- Uzun B.B., Yaman, E., 2014, "Atık lastiklerin katalitik pirolizi üzerine bir inceleme", ISEM Proceedings Book, Adıyaman, Turkey.
- Van Vlack L.H, 1964, "Physical ceramics for engineers", Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Reading, Massachusetts.
- Wampler, T.P. , 2007, Applied pyrolysis handbook, 2.basım, CRC.
- Yanık J., Ucar S., 2005, "Evaluation of two different scarp tires as hydrocarbon source by pyrolysis", Fuel, 84, 1884-1892.
- Yarbil,S., 2012, "Refrakter tuğla üretiminde kullanılan hammaddelerin ve refrakter tuğlaların bazı teknolojik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Yazla C., 1984, Metalürji Dergisi, 32, 8-11.
- Yıldız R., Erdoğan N., 1995, "Manyezit ve bazik refrakter malzeme teknolojisi", Kütahya.
- Yılmaz, E, 2007, " Grafit katkılı yüksek alüminalı dökülebilir refrakterlerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Veysel Murat BOSTANCI  
**Uyruğu** : T.C  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Konya 15.09.1989  
**Telefon** : 0507 889 1589  
**Faks** : -  
**e-mail** : vmuratb@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Yabancı Dil Ağırlıklı Selçuklu Lisesi	2007
Üniversite	: Dumlupınar Üniversitesi	2013
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi	-
Doktora	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

Bahtlı T., Hopa D. Y., Yalçın Yastı Ş., Bostancı V.M., 2016, “The Effect Of Pyrolysis Parameters On The Yield And Sulphur Content Of Waste Tire Products”, İMSTEC’16, Nevşehir.