



Kimyasal bozundurma prosesiyle atık lastik ve düşük kaliteli linyit karışımından elde edilen katı ürünün karakterizasyonu

Characterization of solid product obtained via chemical degradation process of low grade lignite and waste tyre

Çağlayan AÇIKGÖZ¹, Şenay BALBAY^{2*}

¹Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye.

caglayan.acikgoz@bilecik.edu.tr

²Kimya Teknolojisi Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye.

senay.balbay@bilecik.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 04.10.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 01.04.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.92603

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, atık lastik kırıntıları (ALK) ve düşük kaliteli linyit içeren karışım sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum hidroksit (NaOH) ve metil alkol (CH_3OH) gibi inorganik ve organik kimyasal maddeler ile atmosferik ortamda 140 °C reaksiyon sıcaklığı ve 18 dakika reaksiyon süresinde kimyasal bozundurulması gerçekleştirilmiştir. Kimyasal bozundurma işleminden sonra katı ve sıvı faz filtre edilerek ayrılmıştır. Katı ürüne farklı konsantrasyonlarda çeşitli kimyasal maddelerle (2M NaOH; 0.75M KOH; 3MHCl; %30HCl+%30HNO₃) ardışık olarak asit-baz, baz-asit ortamlarında kimyasal yıkama işlemi uygulanarak kül ve kükürt giderimi sağlanmıştır. Elde edilen katı ürünün elementel analizi LECO CHNS 628 model elementel analiz cihazında belirlenmiştir. Kül, nem, ucucu madde miktarları ASTM standartlarına göre belirlenmiştir. Katı ürünün yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopisi (SEM-ZEISS Supra 40VP) ile belirlenmiştir. BET yüzey alanı N₂ gazı adsorpsiyon izotermi kullanılarak Micromeritics ASAP 2020 gaz adsorpsiyon porozimetresi ile ölçülmüştür. Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR spektrometre (ATR) ile IR analizi yapılmıştır. Sonuç olarak, atık lastik kırıntıları ile düşük kaliteli linyit içeren karışımın kimyasal olarak bozundurulması sonucunda elde edilen ürünün, kimyasal, fiziksel ve morfolojik analizlerinden elde edilen veriler ümit vericidir.

Anahtar kelimeler: Linyit, Atık lastik, Kimyasal bozundurma

Abstract

In this study, the chemical degradation of waste tire rubbers crumple low grade lignite mixture was carried out by using inorganic and organic chemicals such as sulphuric acid (H_2SO_4), sodium hydroxide (NaOH) and methyl-alcohol (CH_3OH) to decompose at the 140 °C reaction temperatures and 18 minute reaction time under the atmospheric pressure. Solid and liquid phase were filtrated after chemical degradation. Ash and sulphur removal were provided as used chemical washing treatment in acid-base and base-acid ambience as successive with various chemical materials (2M NaOH; 0.75M KOH; 3MHCl; %30HCl+%30HNO₃) in different concentrations to solid product. Elemental analysis of the solid products was performed on a LECO CHNS 628 model elemental analyzer. Determination of ash, moisture and volatile matter was performed according to ASTM Standards. The surface morphology of solid product was performed by means of a scanning electron microscope (SEM-ZEISS Supra 40VP). BET surface area measurements using N₂ gas adsorption isotherms were completed with a Micromeritics ASAP 2020 gas adsorption porosimeter. The Infrared analyses were obtained using Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR spectrometer with (ATR). The data obtained from the chemical, physical and morphological analyzes of the product obtained as a result of the chemical degradation of the waste rubber crumple low quality lignite mixture is promising.

Keywords: Lignite, Waste tyre, Chemical degradation

1 Giriş

Ülkemizde iyileştirme/hazırlama teknolojileri konusunda özgün, verimli ve ekonomik metodların geliştirilmesi, sahip olduğumuz kömür ve biyokütle kaynaklarından daha verimli enerji üretilebilmesini sağlayacak ve enerji alanında yurtdışı olan bağımlılığımızı ortadan kaldıracaktır.

Ülkemizdeki linyitlerin %96'sı yüksek kül, %97'si yüksek kükürlü kömürler sınıfına girmektedir [1]. Kömürde bulunan mineral maddeler; karbonatlar, silikatlar, kil mineralleri, sülfür ve sülfatlar şeklindedir [2]. Bu mineral maddeler kömürün yanması sonucu oluşan külü oluşturan bileşenlerdendir. Çoğunlukla külde en fazla bulunan maddeler silis, kalsiyum ve demirdir. Bazen alüminyum oksit de aşırı oranlarda bulunabilir [3]. Bu kömürlerin ısıtma, ulaşım ve endüstriyel amaçlarla kullanımında, yapılarında bulunan kükürt sorun teşkil etmektedir [1]. Kömür içindeki minerallerin ve kükürt içeriğinin giderilmesine yönelik çalışmaların çoğunluğu Temiz Kömür Teknolojileri olarak adlandırılmaktadır. Temiz Kömür Teknolojileri; kömürün üretimi, zenginleştirilmesi ve

kullanımında verimliliği artırarak kömür kullanımının çevresel etkilerini azaltmayı amaçlar [2].

Öte yandan, polimer atıklar arasında, kullanım ömrü tamamlanmış lastikler ve üretimleri esnasında oluşan yarı mamul hurdaları gibi kauçuk kökenli atıklar da önemli bir pay oluşturmaktadır. Günümüzde atık lastiklerin kontrolsüz olarak yakılmaları hava, su ve toprak kirliliğine yol açarak çevre için önemli bir sorun teşkil ederler [4].

Lastiğin polimerik aromatik yapısı kömüre benzemektedir. Bu nedenle, kömürün ekstraksiyon ile fraksiyonlarına ayrılması sırasında uygulanan prosesler atık lastikler için de kullanılabilir. Bu şekilde atık lastikler, kimyasal yapıları, kolayca temin edilebilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle hem iyi bir hammadde olabilir hem de oluşturdukları çevre sorunlarına bir çözüm getirebilir [4]. Lastiğin üretiminde en önemli aşamalardan biri olan vulkanizasyon, uzun kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanarak üç boyutlu elastik bir yapı oluşturmasını işlemidir. R-Sx-R tipinde bir bağ yapısı söz konusudur. Bu işlem genelde kükürt yardımıyla bazen de peroksit gibi farklı bir kimyasalla da olabilir. Vulkanizasyon

işleminin tersi olan devulkanizasyon ise ana zincir yapısındaki C-C bağlarından daha zayıf olan ve zincir yapılarının arasında yer alan S-S ve S-C çapraz bağlarını kırma işlemidir. Yani ana zincir yapısına zarar vermeden ve depolimerizasyon yapmadan sadece vulkanizasyonla oluşan çapraz bağı koparmaktır.

Pek çok araştırmacı kömürün yapısını incelemek için yaptıkları ekstraksiyon çalışmalarında etanol, metanol, aseton, dietiler ve benzen gibi sıradan organik çözücüler kullanmışlardır [5]. Alkoller (etanol ve metanol) polar özellikteki sıvılardır, polar özellik taşımaları polar organik moleküllerin çözünebilirliklerinin arttırılmasını sağlamaktadırlar. Su ve alkoller polar özellikteki sıvılardır, bu iki sıvı arasındaki çekici kuvvetler, kömür bünyesindeki kükürt ile kimyasal arasındaki etkileşimi olumlu yönde arttırmaktadır. Kömürde bulunan piritik ve organik kükürdün uzaklaştırılmasında bazik kimyasal ortamlarla beraber süper kritik akışkanların kullanıldığı çalışmalarda önemli ölçüde kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiği belirtilmektedir. Etanol ve KOH'ın her ikisinde hidrojen verme özelliği taşımaktadırlar. Etanol ve KOH arasında meydana gelen bu etkileşim sırasında oluşan hidrojen, kömür tarafından absorbe edilmektedir. Bu durum kömür bünyesindeki radikal grupların daha kararlı bir yapı kazanmasına yardımcı olmakta, hidrojen oluşumu eter bağların (O ve S) deformasyonuna neden olmaktadır [6]-[7].

Kömürün asidik çözeltilerle yıkanması, yakma işleminde uygun bir yakıt dönüşmesine yardımcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda kömürün çözünürlük ve koklaşma gibi özelliklerinin iyileştirilmesine de yardımcı olduğu bilinmektedir. Düşük kaliteli kömürlerin içerdiği organik kükürt, büyük oranda tiyoller, dialkil ve arilalkil sülfidlerdir, bu tip organik kükürt bileşikleri nitrik asit ile kolayca uzaklaştırılabilmektedir.

Mukherjee ve diğ. (2003) Assam bölgesinde bulunan yüksek kükürt içeren kömüre %16'lık sodyum hidroksit ve beraberinde %10'luk hidroklorik asit ile muamele ettiklerinde %43-50 arasında külsüzleştirme yapmışlar ve %10 civarında organik kükürt gidermişlerdir [8]. Demir (2011) Gediz bölgesindeki kömüre farklı asidik kimyasal ortam deneylerinde yaptığı çalışmada HCl ve beraberinde HNO₃ ile kullanıldığında %66.95, peroksiasetik asit kullanıldığında %55.64 oranlarında kükürt gidermiştir [9].

Li ve diğ. (2003) hiper kömür elde etmek üzere asetik asit ile birlikte %10'luk etanol çözeltisiyle kömürün pH'ı yaklaşık 6.0 olana kadar kimyasal işleme tabi tutmuşlardır. 80 °C'de 12 sa.'lik vakumlama işleminden sonra yapılan kömür analizinde kömürü %0.8'lere kadar külsüzleştirdiklerini ve %0.3 değerlerine kadar kükürtsüzleştirdiklerini gözlemlemişlerdir [10]. Demiral ve Şensöz (2006) Seyitömer-Kütahya linyit işletmesinden çıkarılan bitümlü şiste, HCl, HCl-HF, HCl-Zn tozu kullanılarak ekstraksiyon işlemleri uygulamışlardır ve bitümlü şist numunelerinden mineral miktarının %94.42'sini gidermişlerdir. Ayrıca numuneler üzerinde yapmış oldukları ısı değer tayinlerinde, mineral madde gideriminin ısı değerini olumlu yönde etkilediğini gözlemlemişlerdir [11].

Karacan ve diğ. (2014) Tunçbilek-Ömerler linyitine HCl ve HF ile kimyasal muamele etmişlerdir. HCl demineralizasyon işleminde etkiliyken HF ile yıkama işleminin ise silikatların uzaklaştırılmasında etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan

çalışma sonucunda %98 demineralizasyon ve %53 desülfürizasyon derecesine ulaşmışlardır [12].

Ömrünü tamamlamış lastiklerin geri kazanılması yöntemleri günümüzde giderek ve çeşitlenerek yaygınlaşmaktadır. Bu konu hakkında devulkanizasyon konusunda yapılan ilk çalışmalar eski tarihlere dayansa da, atık kauçuk miktarının artması ve oluşturdukları sorunların giderek çoğalması nedeniyle son yıllarda konuya ilgi daha da artmıştır.

Mangili ve diğ. difenildisülfid (DD) devulkanizasyon ajanı varlığında süperkritik CO₂ kullanarak 180 °C sıcaklık, 15 MPa basınç, 180 dk. işlem süresi ve DD/kauçuk=1/10 kamyon lastiğinin devulkanize etmişlerdir. Uygulama boyunca çapraz bağ ayrılması oluşmuş ve esas olarak DD kimyasalı ana zincirden daha fazla çapraz bağ ile reaksiyona girdiği fikrini desteklemişlerdir [13].

Araştırmacılar Nitril Bütadien Rubber (NBR) vulkanizatlarının ağ karakterizasyonunda Tiol-amin kimyasal probunun kullanılması adlı çalışma yapmışlardır. Çalışmada disülfid ve polidisülfid çapraz bağları, 23 °C'de 72 sa. reaksiyon süresinde azot gazı altında piperidin içerisinde 1 M hexan-1-tiol ile işleme tabi tutularak kırılmıştır. Dahası polisülfid çapraz bağları, 2 sa. reaksiyon süresinde toluen içerisinde 0.4 M piperidin ve 0.4 M hexan-1-tiol ile reaksiyona sokularak kırılmıştır. Çapraz bağ kırılması ile NBR ağlarının önemli miktarının serbest kalmasıyla sonuçlanmıştır [14].

Moore ve Trego, yukarıda bahsedilen çalışmaya benzer çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada etilen-propilen kauçuğu vulkanizat ağlarının kırılması için sodyum di-n-bütilfosfitin benzen solüsyonu içerisinde azot gazı altında 25 °C'de 24 sa. reaktanlar ısıtılmıştır. Etilen-propilen kauçuğunun kürlenmiş vulkanizatların çapraz bağı, trifenilfosfin ve sodyum di-n-bütilfosfit kimyasalı varlığında belirlenmiştir [15].

US. Pat. No. US 2006/0116431 A1 patentte MacFarlane, yükseltilmiş sıcaklık, reaktif hidrojen kaynağı, kauçuğu şişirme solventi kullanarak vulkanize edilmiş kauçuğun hydro devulkanizasyonu için bir devulkanizasyon prosesi tanımlamıştır. Bu proses üç basamaktan oluşmuştur. İlk basamakta başlatıcı katalizör ile şişirici solvent karıştırılmıştır. Vulkanize edilmiş kauçuk, bu karışım ile karıştırılmıştır. Prosesin uygulandığı reaktör, kontrollü oksijensiz ortamda ve azalan basınç altında kesikli yada sürekli akış reaktörüdür. İkinci ve üçüncü basamakta ise sırasıyla 50-450 °C sıcaklık ve 50-250 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Son iki basamağın reaksiyon süresi 90-180 dk'dır. Başlatıcı katalizör, bir geçiş metalinin organometalik bileşiğidir ve çalışmada molibden etil hexanoat kullanılmıştır. Şişirici solvent olarak ise n-heptan, p-xylene, decalin ve toluen kullanılmıştır. Sonuç olarak 250 °C sıcaklık ve 90 dk. reaksiyon süresinde ağırlıkça %98 polimerik ürün elde edilmiştir [16].

US. Pat. No. US 6992116 B2 ve EP 1435372 A1 patentlerinde Benko, geri kazanılmış kauçuk kırıntılarının yüzeyi, karbondioksit ve 2-bütanol varlığında 3.4x10⁶ Pa basınçından daha düşük basınç altında yaklaşık 150 °C'den 300 °C'ye değişen sıcaklıkta kauçuk kırıntıları ısıtılarak devulkanize edilmiştir [17]. US. Pat. No. US 2012/0323037 A1 patentinde araştırmacılar, periyodik asit (kimyasal bozundurma ajanı) varlığında, atmosfer basıncı, 24 sa'ten 48 sa. değişen reaksiyon süresinde ve 17 °C'den 35 °C'ye değişen reaksiyon sıcaklığında atık lastiğin kimyasal bozundurmasını yapmışlardır. Çalışma sonunda periyodik asit ile oksidatif kırılma uygulayarak karbonil telefilik oligomerler elde

etmişlerdir [18]. Dubkov ve diğ. 180-230 °C'de 6-12 sa. reaksiyon süresinde 2-5 MPa değişen basınçta CHCl_3 -aseton karışımı ve lastik kauçuğu kırıntıları içeren azot oksitli reaktörde çalışmışlardır. Sonuç olarak vulkanizat yıkımının derecesi C=C bağlarının dönüşümü ile artmıştır [19].

Balbay ve Açıkgöz (2014a) atık lastiğin kimyasal bozundurulması adlı çalışmalarında atmosferik koşullarda 140 °C reaksiyon sıcaklığı, 20 dk. reaksiyon süresi ve 6 g atık lastik numunesi ile %90 katı ürün verimi elde etmişlerdir. Bu yeni yöntemin, atık lastiğin geri kazanımı için uygulanabileceği görülmüştür [20].

Balbay ve Açıkgöz (2014b) yaptıkları bir çalışmada, laboratuvar deneysel çalışmalarında kimyasal bozundurma yolu ile atık lastikten elde edilen katı ürün ile literatürde verilen piroliz katı ürününü karşılaştırmışlardır. Elde edilen katı ürünün en belirgin özelliği, literatürde verilen piroliz katı ürününün morfolojisine çok benzemesidir ve bu katı ürün yüksek kalorifik değere sahip olduğundan dolayı enerji kazanımı için tüketilebileceği görülmüştür [21].

Balbay ve Açıkgöz (2015) atık lastiğin kimyasal bozundurma yoluyla elde edilen katı ürünü üzerine sulu çözeltiden LABSA (Lineer Alkil Benzosülfonik Asit) anyonik sürfaktanının adsorpsiyonunu çalışmışlar ve yaklaşık %85 adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir. Bu katı ürün evsel ve endüstriyel atıksulardan LABSA'nın giderimi için adsorbent olarak değerlendirilebileceği görülmüştür [22].

Balbay ve Açıkgöz'ün 2015/13034 nolu patentlerinde atık lastiğin, atmosferik koşullarda sülfürik asit (H_2SO_4), metil alkol (CH_3OH), sodyum hidroksit (NaOH) inorganik ve organik kimyasal maddeleri kullanılarak S-S ve C-S bağları kırılarak devulkanizasyon olayı gerçekleştirilmiştir ve deneysel çalışmalar sonucunda %90'ın üzerinde katı ürün verimi elde edilmiştir [23]. Bu çalışmada; atık lastiklerin kimyasal olarak bozundurulması ve kalori değeri yüksek bir katı ürünün elde edilmesinde kullanmış olduğumuz yöntem [20],[21],[23], düşük kaliteli linyit-atık lastik karışımına uygulanmış ve atık lastik-linyit kömürünün birlikte bozundurulması katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülebilirliği araştırılmıştır.

2 Materyal ve method

2.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan düşük kaliteli linyit kömürü, Kütahya Seyitömer TKİ'den ve ALK ise Denizli'de faaliyet gösteren lastik tamiri işletmesinden temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Öğütülen linyit kömürü; karışımda kullanılmak üzere $D_p < 0.85$ mm ve ASTM standartlarına göre yapılacak kısa analizler için $D_p < 0.25$ mm tanecek boyutlarına göre hazırlanmıştır. ALK boyutları maksimum 3.51 mm çapında ve 2.27 cm büyüklüğünde seçilmiş ve bütün numuneler oda sıcaklığında saklanmıştır.

2.2 Method

Deneysel çalışmalar;

- 1) Linyit ve ALK numunelerinin hazırlanması ve analizi,
- 2) ALK ve linyit kömürü karışımının kimyasal bozundurma çalışmaları,
- 3) Elde edilen katı ürünün farklı konsantrasyonlarda çeşitli kimyasal maddelerle (2M NaOH; 0.75M KOH; 3MHCl; %30HCl+%30HNO₃) ardışık olarak asit-baz, baz-asit ortamlarında kimyasal yıkama işlemi,

- 4) Katı ürünün fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi olmak üzere dört aşamada gerçekleştirilmiştir.

Birinci Aşama: Hammadde ve elde edilen katı ürünlerin içerdiği kükürt miktarı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi MARAL Laboratuvarında LECO CHNS 628 model (LECO Corporation, USA) elementel analiz cihazında, ısıl değer tayinleri Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında Gallenkamp Autobomp adyabatik kalorimetre bombası ile ASTM D 3286'ya göre yapılmıştır. Hammadde ve katı ürünlerin kül, nem ve uçucu madde tayinleri ASTM Standartlarına (D3174-12, D5460-02, D3175-11) göre belirlenmiştir.

İkinci Aşama: 1/1 oranında yaklaşık 20 g ALK ve linyit kömürü karışımının yağ banyosu içinde ısıtılan cam reaktörde (Şekil1) yapılan kimyasal bozundurma çalışmaları; (50-100 ml) %96'lık sülfürik asit (H_2SO_4), (5-10ml) %99'luk sodyum hidroksit (NaOH) ve (150-200ml) %99'luk metil alkol (CH_3OH) kullanılarak 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 18 dk. reaksiyon süresinde ve atmosferik ortamda gerçekleştirilmiştir. Kimyasal bozundurma işleminden sonra katı ve sıvı faz filtre edilerek ayrılmıştır.



Şekil 1: Reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktör sistemi.

Üçüncü Aşama: Elde edilen katı ürünlere farklı konsantrasyonlarda çeşitli kimyasal maddelerle (2M NaOH; 0.75M KOH; 3MHCl; %30HCl+%30 HNO₃) ardışık olarak asit-baz, baz-asit ortamlarında kimyasal yıkama işlemi uygulanmıştır. Her bir kademeden sonra saf su ile suyun pH'sı 7 olana kadar katı ürünler yıkanmıştır. pH ölçümleri Hanna HI 991001 pH m ile gerçekleştirilmiştir. Katı ürünlerdeki mineral maddelerinin (kül) ve toplam kükürdün giderilmesi için uygulanan kimyasal yıkama işlemi kademeleri, her bir kademede kullanılan kimyasal madde ve yıkama süreleri Tablo 1'de verilmiştir. Yıkama işlemi tamamlanan katı ürünler 40 °C sıcaklıktaki etüvde 14 sa. kurutulmuştur.

Tablo 1: Katı ürünün iki kademeli kimyasal yıkama ortamları ve yıkama süreleri.

Numune Adı	I. Kademe		II. Kademe	
	Kimyasal Adı	Süre (sa.)	Kimyasal Adı	Süre (sa.)
KÜ-1	2M NaOH	1	3M HCl	2
KÜ-2	0.75M KOH	1	3M HCl	2
KÜ-3	%30HCl+%30 HNO ₃	1	2M NaOH	1
KÜ-4	%30HCl+%30 HNO ₃	1	0.75M KOH	1

Dördüncü Aşama: Elde edilen katı ürünlerin ve hammaddelerin kimyasal, fiziksel ve morfolojik analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi MARAL Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Hammadde ve ürünlerin fonksiyonel grupları Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR spektrofotometre (ATR) yardımıyla belirlenmiştir. Yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM-ZEISS Supra 40VP) ve BET yüzey alanı ölçümleri Micromeritics ASAP 2020 gaz adsorpsiyon porozimetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

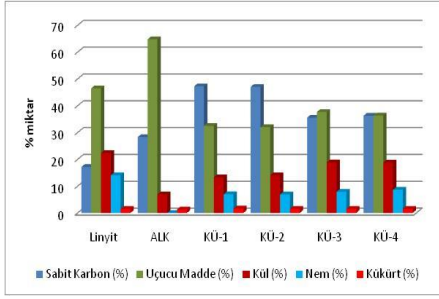
3 Sonuçlar

3.1 Linyit, katı ürünler ve atık lastiğin kısa analizleri

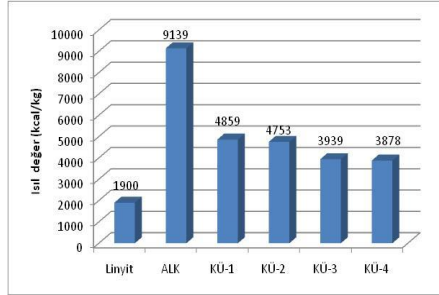
Linyit kömürü ve ALK'nın toplam kül miktarı %29.29 ve toplam kükürt miktarı ise %2.81'dur. KÜ-1'de yapılan ikili yıkama işlemi sonucunda en yüksek kül giderimi %45.41 ve KÜ-3'te yapılan ikili yıkama işlemi sonucunda en yüksek kükürt giderimi ise %46.62 olarak belirlenmiştir. Seyitömer kömür sahasındaki kömürün alt ısıl değeri, orijinal kömürde 1900 Kcal/kg'dır [24]. Tüm yıkama işlemleri sonucunda katı ürünlerin kül ve kükürt değerleri azalmış ve ısıl değerleri de artmıştır (Tablo 2; Şekil 2 ve 3). Elde edilen katı ürünlerdeki ısıl değer artışı ALK'nın ısıl değerinin etkilediği görülmüştür.

Tablo 2: Linyit kömürü, atık lastik ve kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin kül ve kükürt miktarları.

	Linyit	ALK	KÜ-1	KÜ-2	KÜ-3	KÜ-4
Kül (%)	22.35	6.94	13.30	14.08	18.88	18.77
Kükürt (%)	1.49	1.32	1.67	1.53	1.5	1.55



Şekil 2: Linyit kömürü, atık lastik ve kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin kısa analizi.



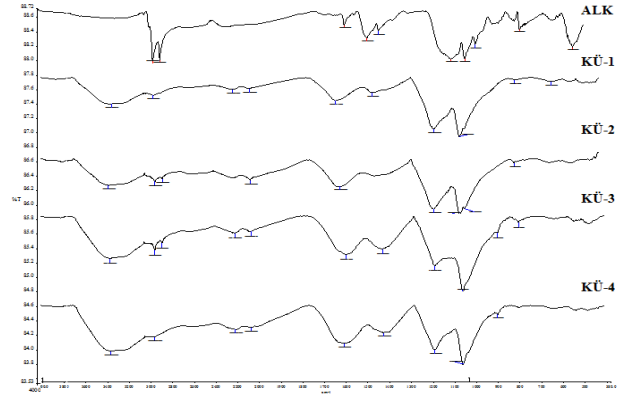
Şekil 3: Linyit kömürü, atık lastik ve kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin ısıl değerleri.

3.2 Fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR analizi

Balachandran tarafından yapılan bir çalışmada kömür numunelerinin spektrumları incelenmiş; 2920 ve 2850 cm^{-1} piklerinin alifatik grupları, 1600 cm^{-1} pikinin C=C aromatik yapıyı, 1398 cm^{-1} pikinin -CH₃ grubu ile ilişkili simetrik deformasyonu, (900-700 cm^{-1}) kompleks bandının kömür içerisindeki aromatik yapıları gösterdiği belirtilmiştir. 670 cm^{-1} piki de C-S bandının varlığına yorumlanmıştır[25]. Lastiğin polimerik aromatik yapısının kömüre benzediği literatürde belirtilmektedir [4]. Kömürün yapısında bulunan gruplar ile Tablo 3'te verilen ALK'da bulunan grupların benzerlik göstermesi bu bilgiyi desteklemektedir.

ALK numunesinin spektrumu incelendiğinde; 438 cm^{-1} 'de görülen kuvvetli pikinin diğer numunelerde görülmediği gözlemlenmiştir (Şekil 4). Tablo 3'te verilen FT-IR spektrum yorumlarında da belirtildiği üzere; bu pikinin S-S titreşim piki olduğu literatüre dayandırılarak yorumlanmıştır [33].

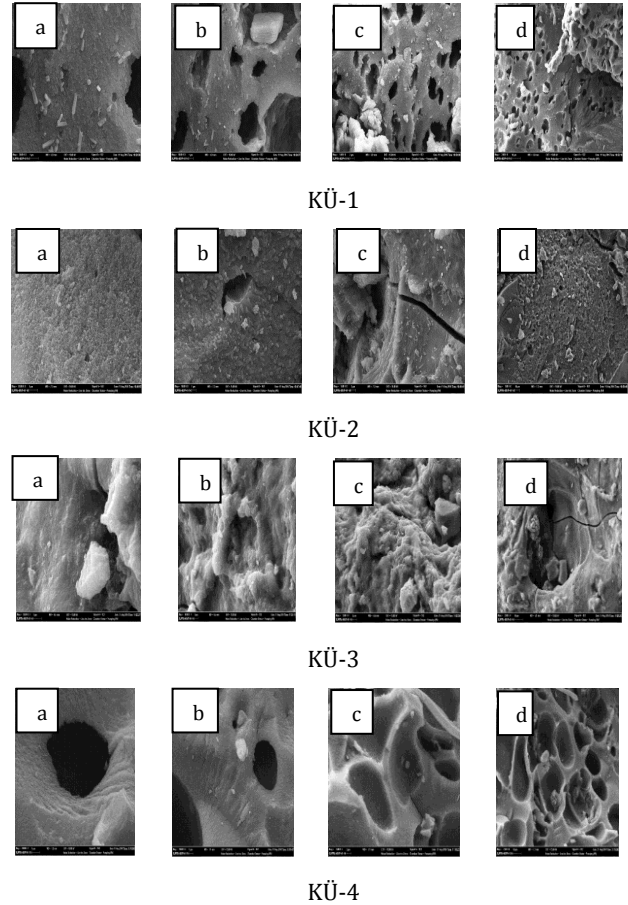
Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerde bu pikinin gözlenmemesi; linyit-ALK karışımında ALK numunelerinin inorganik ve organik kimyasal maddeler kullanılarak devulkanize olduğunu göstermiştir.



Şekil 4: Atık lastik ve kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.

3.3 Mikro yapısal analiz

Şekil 5'te kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri verilmiştir. KÜ-1 numunesinin diğer katı ürün numunelerinden daha süngerimsi bir yapıya sahip olduğu ve gözenek yapısının daha küçük olduğu görülmüştür.



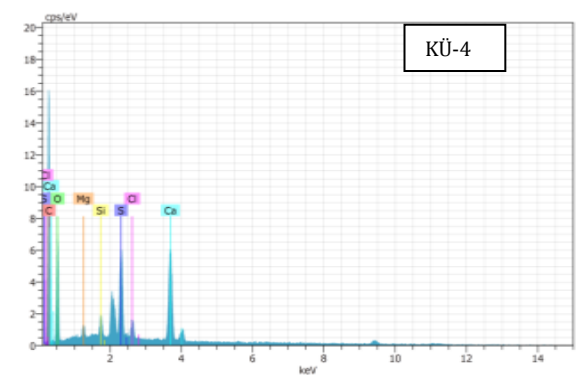
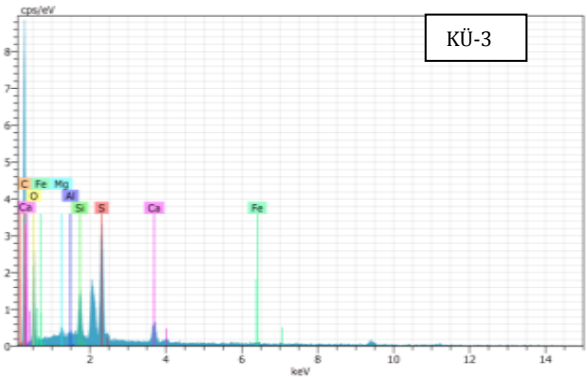
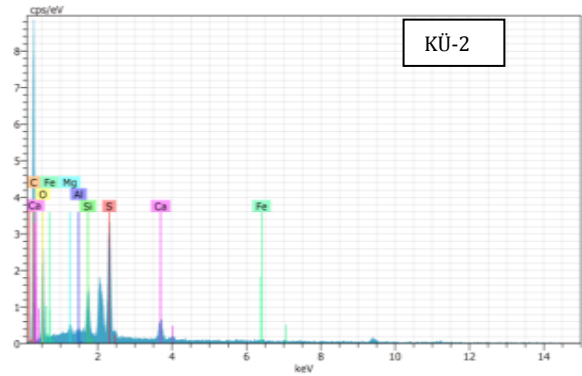
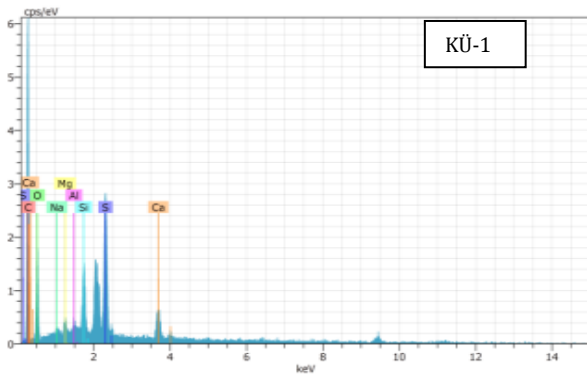
Şekil 5: Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin (KÜ-1, KÜ-2, KÜ-3 ve KÜ-4) SEM görüntüleri (a): 20.000, (b): 10.000, (c): 5000, (d): 2000 büyütme.

Şekil 6'da kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin EDX spektrumları verilmiştir. KÜ-3 ve 4'te kül oranı yaklaşık %18'dir. EDX spektrumları dikkate alındığında; katı ürünlerin kül içeriğinin Ca, Mg ve Si bileşiklerinden oluştuğu düşünülmektedir. KÜ-1 katı ürünün kül oranı %13.30 ve KÜ-2

katı ürünün kül oranı ise %14.08'dir. Bu katı ürünlerin kül içeriğini Ca, Mg, Al, S bileşiklerinin oluşturduğu ve ayrıca KÜ-1 külü içerisinde Na, KÜ-2 külü içerisinde Fe bileşikleri de bulunduğu tahmin edilmektedir.

Tablo 3: Atık lastik ve kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrum açıklamaları.

ALK (cm ⁻¹)	KÜ-1 (cm ⁻¹)	KÜ-2 (cm ⁻¹)	KÜ-3 (cm ⁻¹)	KÜ-4 (cm ⁻¹)	Açıklama
	3313	3356	3336	3336	O-H titreşim piki [26].
2915	2922	2919	2919	2928	CH ₃ gruplarının, alifatik C-H bağının asimetrik olmayan titreşim piki [27].
2847		2850	2850		ALK içinde (-CH ₂ -)'de alifatik C-H bağının simetrik titreşim piki [27].
	2178		2175	2178	C≡C titreşim piki [28].
	2022	2022	2028	2034	C-H bükülme titreşim piki [29].
1536	1611	1593	1575	1585	Aromatik halkada C=C bağı titreşim piki [30].
1427			1404	1401	ALK içerisindeki alkanlardaki C-H bağlarının deformasyon titreşim piki [27].
1371					ALK içerisindeki alkanlardaki C-H bağlarının deformasyon titreşim piki [27].
	1151	1151	1164	1163	Sülfon bileşiminde -SO ₂ simetrik titreşim piki [30]-[31].
1024	1034	1032	1034	1031	Sülfoksitlerde -S=O grup titreşim piki [31].
		1011			C-O titreşim piki [28].
957					Simetrik S=O bağları titreşim piki [32].
906					Simetrik S=O bağları titreşim piki [32].
			873	875	C-H aromatik titreşim piki [26].
	773	776	776		C-H aromatik titreşim piki [26].
694	603				C-S bağları titreşim piki [33].
438					Cα - Cβ - S - S - Cα' - Cβ' yapısındaki S-S bağları titreşim piki [34].



Şekil 6: Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin EDX spektrumları.

3.4 Yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi analizi

Gözenekli yapılarda 20-500 °A gözenek yapısına sahip katı malzemeler mezo gözenekli olarak sınıflandırılır. Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen tüm katı ürünler mezo gözeneklidir (Tablo 4).

Tablo 4: Kimyasal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı, gözenek yapısı ve toplam gözenek hacmi.

	KÜ-1	KÜ-2	KÜ-3	KÜ-4
BET yüzey alanı (m ² /g)	12.97	18.11	3.35	4.97
Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.005	0.007	0.001	0.002
Gözenek yapısı (°A)	162.3	126.76	236.9	186.8

4 Sonuçlar

Çalışmada düşük kaliteli linyit ve atık lastik karışımına kimyasal bozundurma yöntemi uygulanarak kül ve kükürt miktarı düşük, kalori değeri yüksek, mezo gözenekli yapıda bir katı ürün elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda en iyi sonuçlar, bozundurma işleminin ardından uygulanan 2 M NaOH ve 3 M HCl kimyasal maddeleri ile yapılan yıkama işleminde gözlenmiştir. Bu işlem sonucunda en yüksek kül giderimi %45.41 ve kükürt giderimi ise %40.57 olarak belirlenmiştir. En yüksek ısı değeri ise 4850 kcal/kg olduğu görülmüştür ve süngerimsi yapıda katı ürün elde edilmiştir. Tüm yıkama işlemleri sonucunda elde edilen katı ürünler mezo gözenekli yapıdadır. Sonuç olarak yapılan çalışmalarda elde edilen katı ürünün, adsorbent veya yakıt olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

5 Kaynaklar

- [1] Eker Y. Kömürdeki Piritik Kükürdün Giderilmesinde Çeşitli Yöntemlerin Kıyaslanması. Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye, 2007.
- [2] Hüyükpınar T. Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-Kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2010.
- [3] Büyükyıldız C. Mengen Kömürlerinin Flotasyon İle Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2008.
- [4] Acar Bozkurt P. Atık Lastik-Kömür Karışımlarının Piroлиз ve Kritik Üstü Ekstraksiyonla Değerli Ürünlere Dönüştürülmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2011.
- [5] Oele AP, Waterman HI, Goedkoop ML, Van Krevelend DW. "Low severity extraction of pitch from coal as a precursor tok value added products". *Fuel*, 40(1),485-489, 1961.
- [6] Li W, Guo S. "Supercritical desulphurization of high rank coal with alcohol/water and alcohol/KOH". *Fuel Processing Technology*, 46, 143-155, 1996.
- [7] Lee S, Kesavan SK, Ghosh A, Fullerton KL. "Selective precombustion desulphurization of Ohio coals using supercritical fluids". *Fuel*, 68(9), 1210-1213, 1989.
- [8] Mukherjee S, Borthakur PC. "Effect of alkali treatment on ash and sulphur removal from Assam coal". *Fuel processing Technology*, 85(2-3), 93-101, 2003a.
- [9] Demir U. Kütahya-Gediz Yöresi Kömürlerindeki Kükürdün Uzaklaştırılması. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2011.

- [10] Li C, Takanoashi T, Yoshida T, Saito I, Aoki H, Mashimo K. "Effect of acid treatment on thermal extraction for "hypercoal" production". *Fuel Chemistry Division Preprints*, 48(1), 455-456, 2003.
- [11] Demiral I, Şensöz S. "Bitümlü şistlerin asit ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi". *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 19(1), 1-11,2006.
- [12] Karacan F, Albayrak M, Köse A. "Fiziksel ve kimyasal temizleme tekniklerinin tunç bilek inorganik bileşimi üzerine etkisinin incelenmesi". *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 2-5 Eylül 2014.
- [13] Mangili I, Collina E, Anzano M, Pitea D, Lasagni M. "Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material". *Polymer Degradation and Stability*, 102, 15-24, 2014.
- [14] Kiroski D, Sims J, Gregory AL, Packham DE. "Theuse of thiol-amine chemical probes in network characterisation of NBR vulcanizates". School of Materials Science, University of Bath, Bath, UK, BA2 7AY.
- [15] Moore CG, Trego BR. "Structural characterization of vulcanizates. Part-IV. triphenyl phosphine and sodium di-n-butyl site in natural rubber, cis-1,4-polyisoprene, ethylene-propylene rubber vulcanizate networks". *Applied Polymer Science*, 8(5), 1957-1983, 1964.
- [16] McFarlane R, Lott R, Huang H. "CatalyticDevulcanization of Rubber". Patent No: US 20060116431 A1. 2006.
- [17] BenkoD, Beer R, Lee S, Clark K. "Devulcanization of Cured Rubber". Patent no: US 6992116. 2006.
- [18] Pilard JF, Campistron I, Sadaka F, Laguerre A, "Method For Preparing Telechelic Oligomers From Tire Waste". Patent No: US 2012/0323037 A1. 2015.
- [19] Dubkov KA, Semikolenov SV, Ivanov DP, Babushkin DE, Panov GI, Parmon VN. "Reclamation of waste tyre rubber with nitrous oxide". *Polymer Degradation and Stability*. 97(7), 1123-1130, 2012.
- [20] Balbay S, Açıkgöz C. "Chemical degradation of waste tyre rubber". *Eurasia Waste Management Symposium*. İstanbul, Türkiye, 28-30 Nisan 2014.
- [21] Balbay S, Açıkgöz C. "Comparison of solids product obtained from waste tyre rubber via chemical degradation with pyrolysis solid product (Chars)". *2nd International Conference on Recycling and Reuse*. İstanbul, Turkey, 4-6 June 2014.
- [22] Balbay S, Açıkgöz C. "Adsorption behaviors for sequestration of anionic surfactant (LinearAlkyl benzene SulphonicAcid, LABSA) from aqueous solution on the solid product (CHAR) obtained from the waste tyre rubber via chemical devulcanization". *International Congress on Energyand Environment Engineeringand Management*, Paris, France, 22-24 July 2015.
- [23] Balbay S, Açıkgöz C. "Devulcanization of Waste Tyre Rubber and Solid Product Obtained from The Method". Patent No: 2015/13034. 2015.
- [24] Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü. "Kütahya İli Maden ve Enerji Kaynakları". www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi/merkezi/maden.../kutahya_madenler.pdf, (26.09.2016).
- [25] Balachandran M. "Role of infrared spectroscopy in coal analysis-an investigation". *American Journal of Analytical Chemistry*, 5(6), 367-372, 2014.

- [26] Li W, Zhu YM, Wang G, Jiang B. "Characterization of coalification jumps during high rank coal chemical structure evolution". *Fuel*, 185, 298-304, 2016.
- [27] Wua B, Zhou MH. "Recycling of waste tyre rubber into oil absorbent". *Waste Management*, 29(1), 355-359, 2009.
- [28] Hanson J. "Introduction to Interpretation of Infrared Spectra". <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRInterpretation.htm>, (26.09.2016).
- [29] Gürkan R, Savaşçı Ş, Akçay M. "Bazı metal-oksinat komplekslerinin ardışık TLC/IR sistemi ile ayrılma ve tanı olanaklarının araştırılması". *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 24(1), 51-63, 2003.
- [30] Genceli FE. "Kayısı Çekirdeğinin Karbon Malzeme Üretimi Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi: Katran ve Zift Eldesi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2000.
- [31] Borah D. "Desulphurization of organic sulphur from coal by electron transfer process with Co²⁺ ion". *Fuel Processing Technology*, 86(5), 509-522, 2004.
- [32] Scott, RPW. "Analytical Spectroscopy". <http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-5.htm>, (26.09.2016).
- [33] Glaser RE. "Vibrational Spectroscopy Tutorial: Sulfur and Phosphorus". https://faculty.missouri.edu/~glaserr/8160f10/A03_Silver.pdf, (26.09.2016).
- [34] Li T, Yamane H, Arakawa T, Narhi OL, Philo J. "Effect of inter molecular disulfide bond on he conformation and stability of glial cellline-derived neurotrophic factor". *Protein Engineering*, 15(1), 59-64, 2002.