



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**PİRİNÇ KABUĞUNUN PİROLİZİ ve MgO-C
REFRAKTER TUĞLALAR İÇİN REÇİNE
OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Cihat KARABULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

**Ocak-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Cihat KARABULUT tarafından hazırlanan “Pirinç Kabuğunun Pirolyzisi ve MgO-C Refrakter Tuğlalar için Reçine Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 22/01/2021 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

Dr. Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Dilek Nur ÖZEN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

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.

İmza

Cihat KARABULUT

22.01.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PIRİNÇ KABUĞUNUN PİROLİZİ VE MgO-C REFRAKTER TUĞLALAR İÇİN REÇİNE OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Cihat KARABULUT

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

2021, 81 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI
Dr. Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI
Dr. Öğr. Üyesi Dilek Nur ÖZEN

Her geçen gün kendini yenileyen teknolojik gelişmelerle birlikte fenolik reçineler özellikle rijitlik, sıcaklığa karşı gösterdiği direnç, ucuz olması ve iyi yalıtım özelliğiyle, başta elektrik malzemelerinde ve birçok alanda uzun süredir kullanılan, termoset özellikli önemli bir üründür. Fenolik reçineler, her ne kadar basınçla (sıkıştırma) kalıplamaya elverişli bir grup ise de verimin artması için özel düzenekli birçok cihazda kullanılmaktadır. Fenolik reçineler plastik sanayide de çok fazla öneme sahiptir. Çünkü düşük maliyetli olması, dayanım ve mukavemet göstermesi gibi çok yararlı yönleri bulunmaktadır.

Bu çalışmada katı atık malzemelerin geri kazanımını sağlamak amacıyla pirinç küspesinin pirolizi, borusal sabit yataklı yavaş piroliz reaktöründe 500 °C sıcaklıkta 10 °C/dak. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. İşlem esnasında belirli parametreler kullanılarak üretilen pirolitik sıvı ve sentezlenen fenol malzemeler, MgO-C refrakter üretiminde kullanılmıştır. Üretilmiş olan bu malzemelerin % açık gözenek ve yoğunluk değerleri ile üç noktalı eğme testi sonucu mukavemeti, soğuk basma mukavemeti (SBM), elastisite modülü, tokluk değerleri belirlenmiştir. Sonrasında ısıl şok testlerine tabi tutularak ısıl şok mukavemeti belirlenmiştir. Refrakter piyasasında, ticari fenolik reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakter tuğlaların özellikleriyle kıyaslama yapılarak mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) mikroyapı ile kırık yüzey analizlerinin incelenmesi tamamlanmıştır. Elementel Analizleri X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi ile ve faz analizleri de X-ışını kırınım yöntemi (XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenol, Reçine, Isıl Şok, MgO-C, Pirinç Kabuğu, Piroliz, Refrakter, Soğuk Basma Mukavemeti, Taramalı Elektron Mikroskobu.

ABSTRACT

MS/Ph. D THESIS

PYROLYSIS OF RICE HUSK AND INVESTIGATION OF ITS USABILITY AS A RESIN FOR MgO-C REFRACTORY BRICKS

Cihat KARABULUT

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. Tuba BAHTLI

2021, 81 Pages

Jury

**Asst. Prof. Dr. Tuba BAHTLI
Asst. Prof. Dr. Şerife YALÇIN YASTI
Asst. Prof. Dr. Dilek Nur ÖZEN**

With the technological developments that renew itself with each passing day, phenolic resins are an important product with thermoset feature, which has been used for a long time, especially in electrical materials and in many fields, with its rigidity, resistance to temperature, cheapness and good insulation properties. Although phenolic resins are suitable for (compression) molding, they are used in many devices with special mechanisms to increase efficiency. Phenolic resins are also of great importance in the plastic industry. Because it has very beneficial aspects such as low cost, strength and strength.

In this study, the pyrolysis of rice husk was carried out in a fixed bed slow pyrolysis reactor with a tubular fixed bed at 500 °C with 10 °C / min. heating rate. Pyrolytic liquid that was produced by using certain parameters during the process and synthesized phenol materials were used in the production of MgO-C refractories. The % open porosity and density values of those produced materials and the strength as a result of the three-point bending test, cold compression strength (SBM), elasticity modulus, toughness values were determined. Afterwards, thermal shock resistance was determined by subjecting to thermal shock tests. Their mechanical properties were compared with that the examination of microstructure and fracture surface analysis in scanning electron microscope (SEM) has been completed. of MgO-C refractory bricks produced by using commercial phenolic resin in the refractory industry. Elemental analyses by X-ray Fluorescence (XRF) spectroscopy and phase analyses by X-Ray Diffraction method (XRD) were performed

Keywords: Phenol, Resin Refractory, Brass Shell, Thermal Shock, MgO-C, Pyrolysis, Scanning Electron Microscope, Cold Compression Strength.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım ve eğitimim boyunca beni destekleyen, her zaman yanımda duran gerek bilgisiyle gerek tecrübesiyle akademik kariyerimde bana rehber olan, karşılaştığım zorluklarla bana destek olan başta değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI' ya ve çalışmama ayrıca katkı sunan desteklerini esirgemeyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Meltem DİLEK ve Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim ve öğretimim süresince yaşantımın her anında, gerek duyduğum maddi ve manevi bütün imkânları sağlayan, desteklerini her zaman hissettiğim ve istediğim her şeyi yapabileceğime beni inandıran, sabırla, güvenle, özveriyle verdikleri destek ve çabalarıyla bugünlere kadar gelmeme yardımcı olan sevgili aileme en içten sevgi ve saygılarımı sunar teşekkürü bir borç bilirim.

Gösterdiği emek ve her çalışmamda katkısı olan değerli arkadaşım Veysel Murat BOSTANCI' ya da teşekkür ederim.

Cihat KARABULUT
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. FENOLİK REÇİNELER.....	3
1.1.1. Fenoller.....	4
1.1.2. Formaldehitler	5
1.1.3. Fenolik reçinelerin polimerizasyon (kondensasyon) tepkimesi	6
1.1.3.1. Resol Reçine Sentezi	9
1.1.3.2. Novalak Reçine Sentezi.....	12
1.1.4. Fenolik Reçinelerin Kullanım Yerleri.....	14
1.2. MgO - Karbon Refrakterler.....	16
1.2.1. MgO - Karbon Tuğlaların Kullanım Alanları	18
1.2.1.1. Konverterler.....	18
1.2.1.2. Elektrikli Ark Ocakları	19
1.2.2. MgO-Karbon Tuğla Üretimi	20
1.3. MgO-C Refrakter Tuğlaların Üretim Aşamasında Kullanılan Hammaddeler	21
1.3.1. Magnezya	21
1.3.2. Grafit	23
1.3.2.1. Grafitin Avantajları.....	24
1.3.2.2. Grafit İçerisindeki Safsızlıkların Ehemmiyeti.....	24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Pirinç Kabuğunun Pirolizi ve Piroliz Parametrelerinin Tayini	29
3.1.1. Piroliz Reaktörü.....	29
3.1.2. Fenolden Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçine Sentezi.....	30
3.1.3. Biyoyağ-Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçine Sentezi.....	30
3.2. MgO-C Refrakter Malzemelerin Reçete Tayini.....	31
3.3. MgO-C Refrakter Malzemelerin Şekillendirilmesi.....	34
3.4. MgO-C Refrakter Malzemelerin Temperlenmesi	36
3.5. Yoğunluk Ölçümü ve Açık Gözenek	36
3.6. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	37
3.6.1. Soğuk Basma Mukavemeti Testi.....	37
3.6.2. 3 Noktalı Eğme Testi.....	38
3.7. Isıl Şok Testi	39
3.8. Kırık Yüzey Karakterizasyonu ile Mikroyapı Analizi İçin Numunenin Hazırlanması.....	40

3.9. X-Işını Kırınım XRD ve X-Işını Floresans XRF Analizleri	41
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	42
4.1. GC-MS Spektroskopisi Sonuçları	42
4.2. Pirinç Küspesi Biyoyağının Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları	44
4.3. Reçine Sentezine Ait Bulgular	44
4.4. Pirolitik Biyoyağ, Biyoyağ ve Fenolden Sentezlenen Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçineler Kullanılarak Üretilen MgO-C Refrakterlere Ait Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları.....	45
4.5. SEM Mikroyapı Analiz Sonuçları.....	50
4.6. MgO-C Refrakter Tuğla Malzemelerin Isıl Şok Test Sonuçları	56
4.7. SEM Kırık Yüzey Analiz Sonuçları.....	59
4.8. MgO-C Refrakter Tuğla Malzemelerin XRF ve XRD Sonuçları	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
5.1. Sonuçlar	64
5.2. Öneriler	65
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μ	: Mikron
σ	: Mukavemet (MPa)
E	: Elastik Modül (N/m ²)
L	: Litre
mL	: Mililitre
sn	: Saniye
N	: Newton
mPa	: Megapascal
kN	: Kilonewton
dak	: Dakika
g	: Gram
mg	: Miligram
°C	: Santigrat Derece
C	: Karbon

Kısaltmalar

MgO-C	: Magnezya Karbon
TS	: Türk Standardı
TSE	: Türk Standardları Enstitüsü
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
BOF	: Bazik Oksijen Fırını
SBM	: Soğuk Basma Mukavemeti
XRD	: Faz Analizi
XRF	: Kimyasal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ASTM	: Amerikan Malzeme Standart Birimi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde son zamanlarda hızla gelişen teknolojiyle birlikte endüstriyel değişim söz konusu olmuştur. Bu değişimle birlikte öncelik üretime verilmiş, fakat çevreye verdiği atık malzemelerin çevre ve canlı yaşamı üzerindeki etkileri çok fazla düşünülememiştir. Çevreye atılan atık malzemelerin zamanla artmasıyla beraber birçok atık türlerinde doyumluğa ulaşılmış olup çevreye verdiği zararları görülmeye başlanmıştır. Bu atıklardan birisi de fenol ve türevleridir (M. Balcı, 2010).

1930'lu yıllarda formaldehit ile fenolün yoğunlaştırılmasıyla elde edilen reçinenin ortaya çıkmasıyla kullanılan fenol, Birinci Dünya Savaşı zamanında patlayıcı olarak kullanılmıştır. Zamanla pikrik asit olarak üretilmiş ve hazır hale getirilmiştir. Pikrik asit sanayide boya maddesi, ilaç ve patlayıcı olarak günümüzde kullanılmaya başlanmıştır. Karboksifenoller (salisilat), kömür katranı olarak elde edilen fenollerdir. Aynı zamanda aspirin ve çözünerek ortama belli bir renk veren maddenin ham yapısını oluştururlar. Ticari anlamda kullanıldıkları alan baz alındığında fenolün, formaldehit ile girdiği kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşan Bisfenol A (difenol propan) ürünüdür. Bu ürün polikarbonat fenoksi, epoksi, ve polisülfonat reçinelerden oluşan korozyona karşı dayanım gösteren poliester üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt sanayi, izolasyon düzenekleri, kauçuk işleme sanayisi ile yüksek sürtünme mukavemetine bağlı gereçlerin üretiminde kullanılan fenolik reçineler de fenollerden ortaya çıkmaktadır. Bunun dışında, kullanım alanı olarak fenollerin daha fazla görüldüğü yerlerden birisi de plastik endüstrisidir. Ham madde olarak kullanılan fenoller plastik malzemenin ortaya çıkmasında da etkin rol oynamaktadır (M. Balcı, 2010).

Fenolik reçineler, çok uzun zamandan beri var olan ticari olarak ortaya çıkan polimerlerdendir. Günümüzde hala boyutsal kararlılıkları, kimyasal dayanımları ve düşük üretim maliyetleri gibi nedenlerinden dolayı çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fenolik reçineler ısı yalıtım malzemesi, kalıplama tozu, laminat, kompozit malzemeler, bağlayıcılar, yüzey kaplayıcıları olarak kullanım alanı bulurlar. Ancak mekanik ve termal özellikleri bu reçinelerin kullanımlarını bir miktar sınırlar (O. Balcı, 2007).

Formaldehit, fenol-formaldehit reçine üretiminde kullanılan temel hammadde olup %37-50'lik sulu çözeltiler halinde kullanılmaktadır. Fakat, Haziran 2004' te Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından açıklanan formaldehit, insanlarda kanserojen etkiye sahip kimyasallar grubuna dahil edilmiştir (Özlüsoylu 2016).

Formaldehitin kanserojen olmasının yanı sıra, fenolün petrol türevlerinden üretiliyor olması, araştırmacıların fenol-formaldehit reçine üretimine yeni teknikler tasarlamaya yöneltmiştir. Birçok araştırmacı biyokütle kaynaklı reçine sentezi üzerine araştırmalar yapmıştır (Knop ve Pilato, 1985). Fakat bu çalışmaların birçoğunda lignoselülozik biyokütlelerden fenol içeriği yüksek yağların üretimine odaklanılmış olup, formaldehite alternatif olan bir girdinin eldesi üzerinde durulmamıştır. Sadece, formaldehitin yerine glikozdan türetilmiş hidroksimetilfurfural kullanımına yönelik bir ekip çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmada ise talaştan elde edilen pirolitik biyoyağ ve hidroksimetilfurfural uygun koşullarda tepkimeye sokularak alternatif bir fenol-formaldehit reçine üretimi gerçekleştirilmiştir.

Aromatik bileşiklere ait olan fenol ve türevlerinin endüstriyel atık sularında önemli kirleticiler arasında olduğu bilinmektedir. Fenol ile fenolik bileşiklerin az miktardaki konsantrasyonu, kirleticilerin seyrek olduğu alıcı sularda bile su ürünleri ile sudaki balıkların tadını ve kalitesini bozmaktadır. Yüksek konsantrasyonda fenol bulunduran atık suları, özellikle kağıt fabrikaları, kömür sıvılaştırma endüstrisi, reçine üretim tesislerinde ve petrol rafinerilerinde ortaya çıkmaktadır. 1 mg/L veya daha yüksek fenol bileşiğinin bulunması su içerisindeki organizmaları etkilemektedir. Bundan dolayı genellikle sıkı çıkış suyu limitleri uygulanmaktadır. EPA (Çevre Koruma Ajansı), yüzeydeki suların 1 ppb'den az fenol içermesi gerektiğini belirtmektedir. Türk standartlarına göre (TSE 15266) bu değer maksimum 0.002 mg/L, alıcı ortam deşarj standartlarında ise bu sınır değerinin 5 mg/L olduğu belirtilmektedir (Altıkat 2012).

En karakteristik özelliği asidite olan fenolün önemli bir kısmı boya ve aspirin üretiminde kullanılmasına rağmen büyük kısmı da plastiklerde ve yapışkan olarak kullanılan fenolik reçineye dönüştürülmektedir (Carey 2001).

Literatürde halen formaldehit bulundurmeyen reçine sistemlerinin üretimi ve karakterizasyonu yönünde birtakım çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan bu proje

çalışmasında, pirinç kabuğundan piroliz yöntemiyle elde edilen biyoyağ fenol kaynağı olarak kullanılacak ve formaldehit yerine ise glikozdan türetilen hidrosimetilfurfural kullanılarak, çevreye ve insan sağlığına zararsız bir üretim yöntemiyle alternatif bir fenol-formaldehit reçine üretimi gerçekleştirilecektir.

1.1. FENOLİK REÇİNELER

Fenolik reçineler, formaldehit ile birlikte krezol, bisfenol A veya rezorsinol gibi fenol türevleri arasında gerçekleşen reaksiyon ürünlerinin oluşturduğu yapıları kapsayan termoset polimerler ve oligomerlerin büyük bir ailesidir. Ticari anlamda kullanılan fenolik reçine Baekeland aracılığıyla baz katalizörlüğünde 1907 yılında fenol ile formaldehitin polimerleşmesiyle iki kademe de sentezlenmiştir. Reçine sentezi sırasında proses dikkatli bir şekilde kontrol edilip, ara ürün reaksiyon uzunluğuna bağlı olarak ya katı ya da sıvı olarak izole edilmiştir. İlk aşamada malzeme doğrusal yapıda ve uygun çözücülerle hem dağılabilir hem de çözünür halde olup ikinci aşamada ise ağ yapısının çapraz üç boyutlu olduğu ve reçine ısıtılarak bakalit olarak isimlendirilen sert, erimeyen katıya dönüştürülmektedir (Choi *et al.* 2002). Fenolik reçineler, amino reçineler ve polyester reçineler termoset polimerler sınıfına girmektedirler. Bu polimerler kondenzasyon tepkimeleri ile elde edilmektedirler. Suya ve birçok kimyasal maddeye karşı dayanıklı oldukları bilinmektedir. Fenolik reçinelerin termoset doğasından dolayı karşılaşılan sorunların (gevreklik) yanında sentezleme, karakterizasyon, üretim, ürün geliştirme ve kalite kontrol gibi aşamalarda da çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Bu problemlerle baş etmek ve reaktif reçineleri faydalı ve kullanılabilir ürünlere dönüştürmek için gevrek ürüne ısı işlem uygulama, ahşap ve mineral fiber ekleme veya ısı ve basınç altında kalıplama gibi çözümler üretilmiştir. Böylece nihai kalıplanmış parça tok, ısıya dirençli ve düşük boşluk içeriğine sahip olarak son şeklini almaktadır. Isıl işlem gören fenolik reçinelerin birçok kimyasala karşı dirençli oldukları bilinmektedir. Basit reçineler sodyum hidroksit çözeltisi ile kolayca etkileşmektedir. Ancak krezol gibi fenol türevlerinden üretilen reçineler söz konusu bu çözeltiden daha az etkilenmektedirler. Fenolik reçineler, formik ve nitrik asitlerle reaksiyona girmelerine rağmen birçok asite karşı dayanıklıdırlar. Krezol esaslı reçineler ise böyle bir etkiye karşı da dayanıklıdırlar (Nicholson 2006).

1.1.1. Fenoller

Fenol 19. yüzyılın sonuna kadar kömür katranından üretilmiştir. (Halen fenolün az bir miktarı kömür katranından elde edilmektedir). 1898 yılında, Felix Hoffmann'ın asetilsalisilik asiti (aspirin) sentezlemesinden sonra başlangıç malzemesi olarak fenole olan ihtiyaç artmış ve 20. yüzyıla yaklaşırken fenolik reçinenin ticarileştirilmesi ile de fenole olan talepler önemli ölçüde artmaya devam etmiştir. 1910 yılının mayıs ayında Almanya'da ilk fenolik reçine şirketinin kurulmasıyla sentetik fenol üretimi için metodlar geliştirilmiştir (Hirano and Asami 2012). İkinci dünya savaşından sonra kümenden ($C_6H_5CH(CH_3)$) fenol üretimi gerçekleştirilmiş ve bu proses hala fenol üretimi için sentetik bir yol olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyonda kümenin oksitlenmesi sonucu kümen hidroperoksit oluşması ve ardından katalizör olarak kuvvetli bir mineral asit kullanılması sonucu peroksit fenol ve yan ürün olarak aseton elde edilmektedir. Son aşamada ürünler bir dizi destilasyon kolonlarından geçirilerek saflaştırılmaktadır (Ibeh 1998).

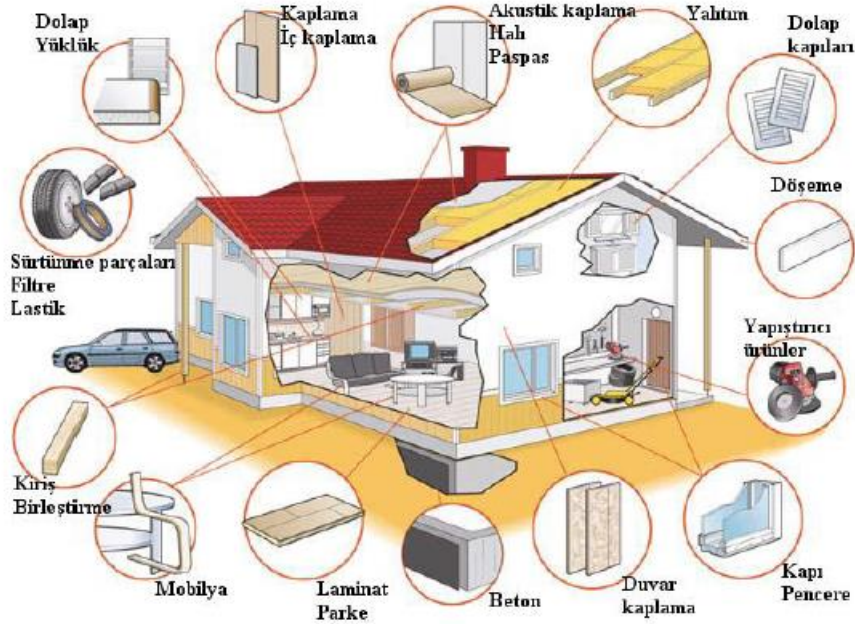
Fenoller bir aromatik halkaya bağlı olan bir veya daha fazla hidroksil grubu içeren (fenol türevleri) aromatik bileşiklerdir. Fenolik reçinelerin üretiminde genellikle monohidroksi benzen diğer adıyla fenol büyük bir önem taşımaktadır. Ayrıca fenolik reçinelerin üretimi için alkilfenoller (krezoller ve ksilenoller), rezorsinol (di-hidroksibenzen) ve bisfenol-A da az miktarda kullanılmaktadır (Mindivan 2013). Alifatik alkoller ile karşılaştırıldığında, fenol zayıf asit olup sulu sodyum hidroksit ile organik çözeltilerden kolaylıkla ayrılmaktadır. Bu yöntem fenol ve krezolleri ayırmak için tercih edilmektedir. Fenol oda sıcaklığında katı, beyaz ve amorf bir maddedir. Erime noktası $40.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ olup saf fenol sıvı halde renksiz ve berraktır. Fenol hava ile temas ettiğinde renginin pembeye dönmesinin sebebi, üretimi ve depolama işlemleri sırasında demir ve bakır gibi maddelerle temasından kaynaklanmaktadır. Fenol $68,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ altındaki sıcaklıkta su ile bütünüyle olmasa da kısmen karışabilmektedir. Bunun yanında aromatik bileşiklerden hidrokarbonlar, eterler, ketonlar, alkoller, asitler ve halojenli hidrokarbonlarda çözünmektedirler. Alifatik hidrokarbonlar içinde daha az çözünürken su, kümen ve α -metilstiren (AMS) ile azeotropik karışımlar oluşturmaktadır (Mindivan 2013).

Fenolün ciltle teması veya solunum ile vücuda girmesi deri, göz ve solunum yollarında ciddi tahrişe neden olmaktadır. Ağız yoluyla vücuda girmesi ile kan hücrelerinde bozulmalar, karaciğer, böbrek ve kalp hasarlarına neden olduğu belirlenmiştir. Fenolik reçinelerin toksisiteleri, içerdikleri reaksiyona girmemiş fenol miktarı ile belirlenir. Çalışılan ortamlarda aşılması gereken üst sınır fenol için 5 mg/L'dir (Mindivan 2013).

1.1.2. Formaldehitler

Alifatik aldehit serilerinin ilki olan formaldehit 1859'da Butlerov tarafından keşfedilmiş olup yirminci yüzyılın başından beri ticari olarak üretilmektedir. Kimyasal reaksiyonlarının çeşitliliği ve nispeten ucuz olmasından dolayı en önemli endüstriyel kimyasallardan biridir. Oda sıcaklığında formaldehit keskin kokulu renksiz bir gazdır. Sulu çözeltisi ağırlıkça %37 ile %50 arasında değişmektedir (Mindivan 2013). Formaldehit metanolün kontrollü katalitik oksidasyonu ile üretilmektedir. Bu proseste, metanol buharı ile hava karışımının 300-600°C aralığında ısıtılmış bakır oksit katalizörden geçmesi suretiyle formaldehit ile su karışımı elde edilmektedir (Ibeh 1998). Formaldehit tehlikeli bir kimyasal olup gözde, üst solunum yollarında ve deride tahrişe sebep olmaktadır. Çalışılan ortamda formaldehitin konsantrasyonunun sınır seviyesinin 1 mg/L'den az olması gerekmektedir. Formaldehitin kanserojen olduğuna dair fikirler hala belirsizliğini korumaktadır ve henüz hiçbir ülke tarafından kullanımı yasaklanmamıştır. İnşaat sektörü, otomotiv sanayi, uçak sanayi ve hatta sağlık sektörü gibi çeşitli alanlarda formaldehitin varlığının dahi hissedilmediği birçok üründe kullanılmaktadır. Daha da şaşırtıcı olan, insan vücudunun formaldehit ürettiği olması ve soluduğumuz havada da doğal olarak bulunuyor olmasıdır. (Mindivan 2013).

Formaldehit en fazla inşaat ve mobilya sektöründe tüketilmekte olup bunun yanı sıra otomobil parçaları, bilgisayar çipleri, kontraplak, dekoratif yüzeyler, radyo ve TV parçaları, spor aletleri vb. günlük hayatta kullanılan birçok üründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.1). Formaldehitin yaygın olarak ilk kullanım alanlarından biri olarak bilinen mumyalama işleminde ise genel olarak tüketiminin %1'in den daha azını temsil etmektedir. (Mindivan 2013).



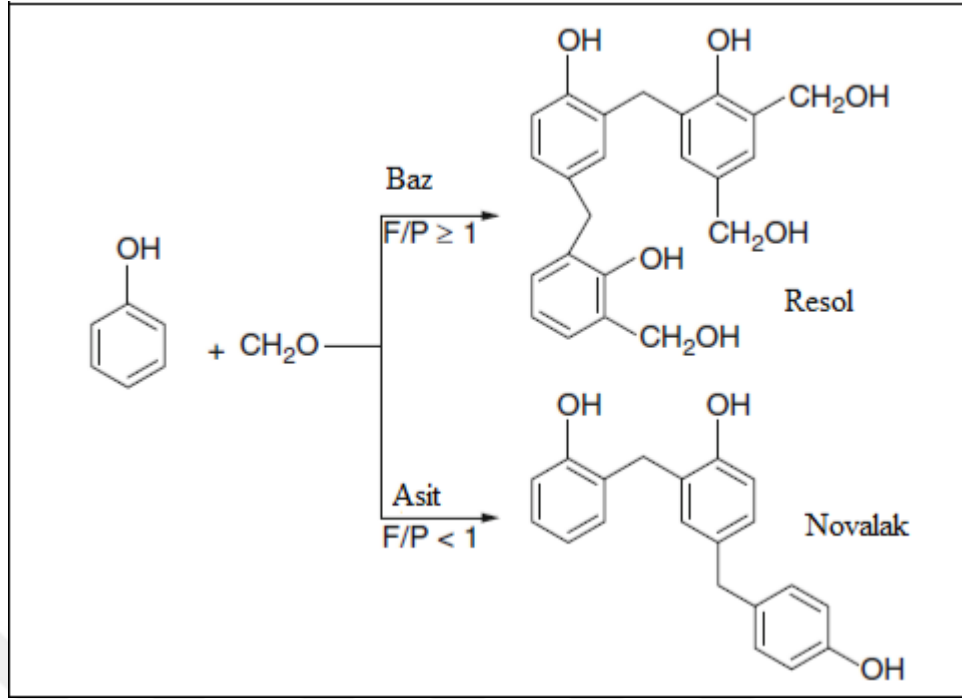
Şekil 1.1 Formaldehitin kullanım alanları (Mindivan 2013)

Dünya ekonomisinde formaldehit önemli bir yer edinmiştir ve fenolik reçinelerin yanı sıra üre formaldehit reçineleri, melamin formaldehit reçineleri, poliasetal reçineleri, metilenbis (4-fenil izosiyanat), butandiol, pentaeritritol vb. bir dizi ürünün üretimi için bir yılda 30 milyon ton tüketilmektedir (Mindivan 2013).

1.1.3. Fenolik reçinelerin polimerizasyon (kondensasyon) tepkimesi

Fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyon metilol grubunun (CH_2OH) orto ve para pozisyonlarda benzen halkasına katılmasıyla gerçekleşmektedir. Üç fonksiyonel gruba sahip fenol ile iki fonksiyonel gruba sahip formaldehitin reaksiyonu ve bu reaksiyonun jelleşme noktasına gelmeden gerçekleşmesi durumunda üç boyutlu matriks elde etmek mümkün olmaktadır. Sıvı haldeki reçinenin psödoelastik özellikler göstermeye başladığı düzeye jelleşme noktası denmektedir. Jelleşme noktasından sonra daha fazla ısıl işlem uygulanması ise termoset oluşumuna yol açmaktadır. Fenolik reçine polimerizasyon prosesi sırasında jelleşme noktasından önce işleme tabi tutulması durumunda iki farklı fenolik reçineden bahsetmek mümkündür (Şekil 1.2) (Ibeh, 1998).

- (1) Resoller veya bir aşamalı reçineler
- (2) Novalaklar veya iki aşamalı reçineler

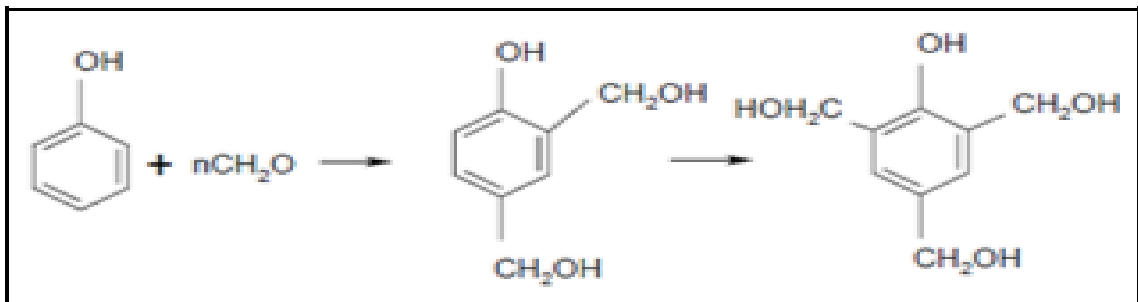


Şekil 1.2 Resol ve Novalak reçinelerinin oluşumu (Mindivan, 2013)

Eğer bazik katalizör kullanılırsa resol, asidik katalizör kullanılırsa novalak fenolik reçineler oluşmaktadır (Cardona *et al.* 2010).

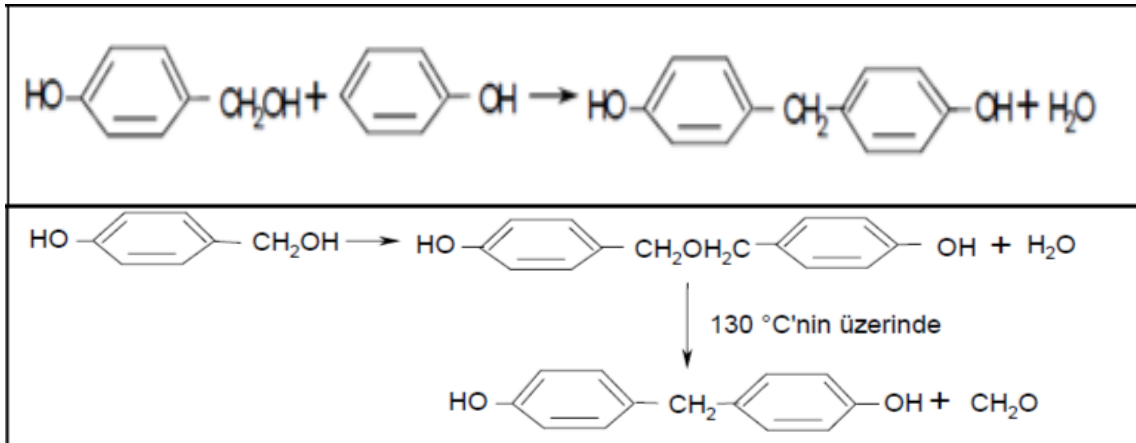
Fenolik reçinelerin oldukça karışık olan kimyası kısaca şu üç ana reaksiyon ile özetlenebilmektedir (Şekil 1.3, 1.4 ve 1.5):

1. Hidroksi metilasyon:



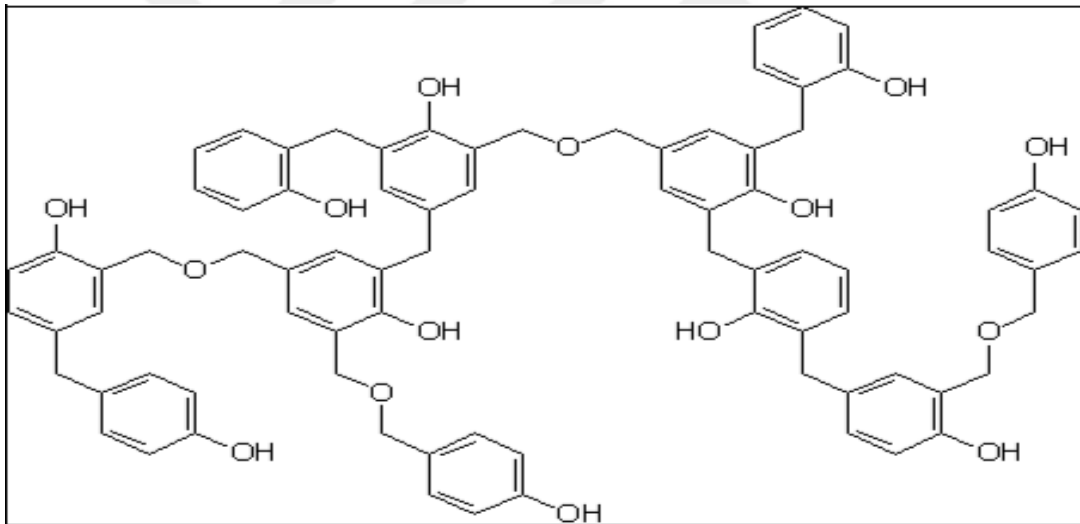
Şekil 1.3 Metilol türevlerinin (monomer) oluşumu (Balcı 2007)

2. Metilen ve eter köprülerinin oluşumu:



Şekil 1.4 Metilen ve eter köprülerinin oluşumu (Balci 2007)

3. Çapraz bağlanma:



Şekil 1.5 Çapraz bağlı ağ yapısı (Ođian 1991)

Fenolik reçinenin polimerizasyon reaksiyonu, önce hem asit hem baz katalizli reaksiyonlar yardımıyla metilol türevlerinin (monomerlerin) elde edilmesi ile başlayıp, ikinci aşamada kondensasyon reaksiyonu (metilen ve eter köprülerinin oluşumu) ile devam edip son aşamada yüksekçe çapraz bağlı, düzensiz, ağ yapılı reçinenin oluşumu ile sonlanmaktadır (Mindivan 2013).

Fenolik reçinelerde beklenen özellikleri sağlamak için: fenol ve formaldehit arasında gerçekleşen tepkimelerde, tepkime sıcaklığı, tepkime süresi ve pH koşulları,

fenol ile formaldehitin ilave şekli ve bu maddelerin başlangıçtaki molar oranının değişmesi bakımından, katalizörün ölçüm miktarı ve doğası (asit veya baz), tepkime sırasında ya da sonra modifiye edicilerden yararlanmak için değişkenlerin kontrol edilmesi sağlanmalıdır (Aierbe *et al.* 2000; Polijansek and Krajnc 2005; Balcı 2007).

1.1.3.1. Resol Reçine Sentezi

Lebacht ve Baekeland'in çalışmalarında bazik ortamda fenol ve formaldehit tepkimesinin üç temel kademedен oluştuğu ortaya atılmıştır. Bunlar sırasıyla;

- X-aşaması ya da resol.
- Y-aşaması ya da resitol.
- Z-aşaması ya da resit.

X aşamasında ilk olarak kondensasyon kaynaklarını yani alkollerini oluşturmaktadır. Bu sırada reçine termoplastik olmakla birlikte organik olmayan çözücülerde çözülebilmektedir.

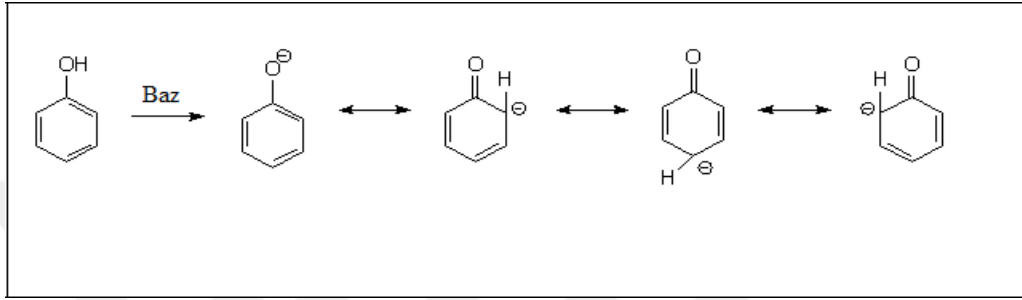
Y aşamasında daha yüksek derecede kondensasyon ve kısmen çapraz bağlanma mevcut olup, molar kütle ve viskozitede artma, çözünebilirlikte azalma gözlenmektedir. Bu aşamada reçine tamamen ısı işlem görmemiş olup sıcakken yumuşak ve eriyebilir ancak soğukken sert ve gevrek özellik sergilemektedir.

Z aşamasında polimerizasyon derecesi ve çapraz bağlanma çok yüksektir ve hemen hemen tamamen ısı işlem görmüş yapı sergilemektedir. Bu aşamada artık reçine eriyemez ve çözünemez durumdadır (Ibeh 1998)

Resoller 1 saatlik süreyle yaklaşık olarak 100°C' sıcaklıkta amonyak, sodyum karbonat ya da sodyum hidroksit gibi bazik bir katalizör eşliğinde bir reaktörde fenol ile formaldehitin molar oranının aynı oranda ya da daha fazla olabilecek şekilde karıştırılmalarıyla üretilmektedir (ısıtma). Resol üretimi fenolün her bir molü için 1,1 ile 1,5 mol formaldehit gerektirir. (Polimerizasyonda jelleşme sırasından önce tepkime durdurulmaktadır (Y aşaması). Burada elde edilen araürün resol fenol formaldehit reçinesidir. Eğer katı ürün istenmesi gerekirse 3 ya da 4 saat vakum altında bu araürün

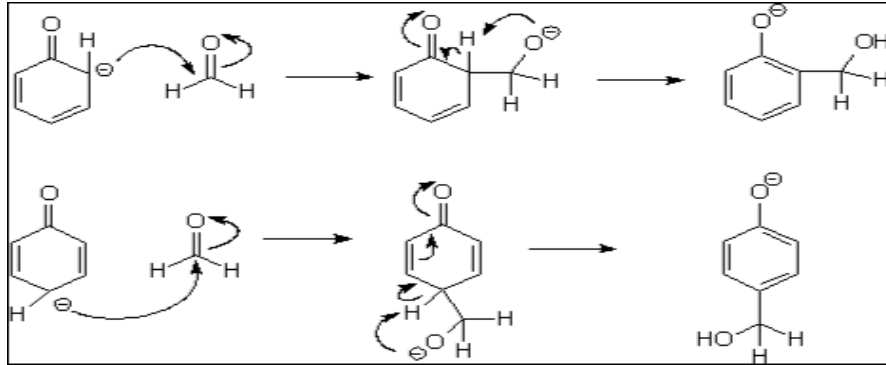
ısıtılmasıyla kurutulmaktadır. Resol reçineler reaktif metilol ve hidroksil gruplarından meydana gelmektedir. Isıl işlem elemanı olmaksızın ısıtıldığında metilen köprülerinin üzerindeki bağ yapısının çapraz olmasını ve moleküllerin daha büyük ortaya çıktığını göstermektedir (Ibeh 1998).

Bazik şartlar altındaki reaksiyon, zayıf bir asit olan fenolün fenolat iyonuna dönüşmesiyle başlamaktadır (Şekil 1.6).



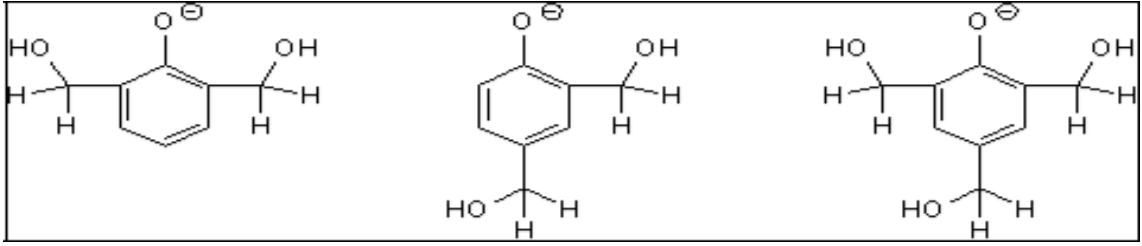
Şekil 1.6 Bazik şartlar altında fenolat iyonunun oluşum mekanizması (Ođian 1991)

Oluşan fenolat iyonu formaldehite orto ve para pozisyonlarda atak yaparak reaksiyonu devam ettirmekte ve reçine için gerekli olan monomeri oluşturmaktadır (Şekil 1.7).



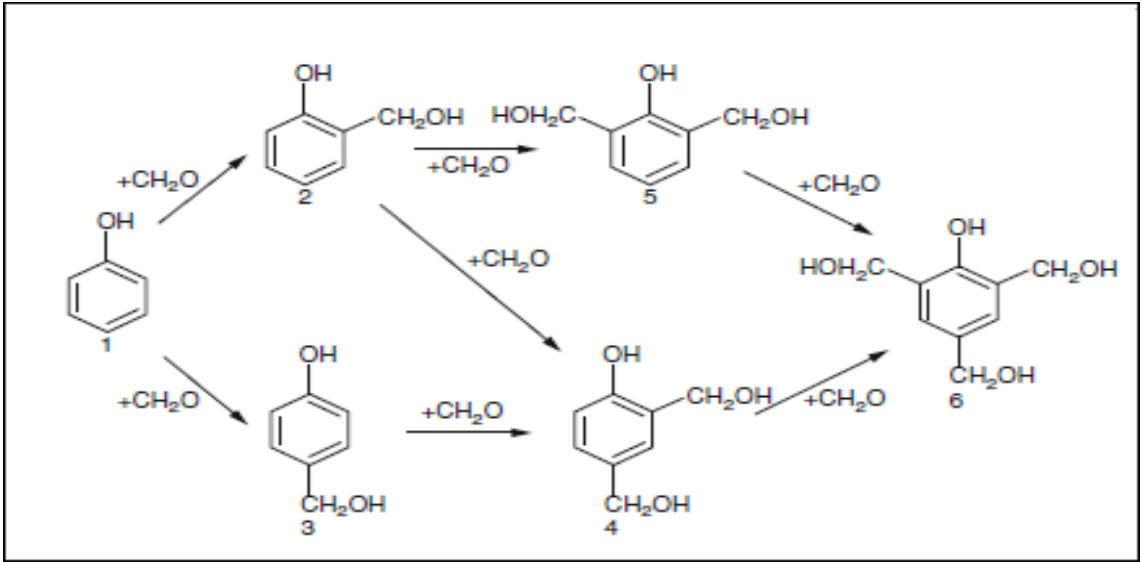
Şekil 1.7 Bazik ortamda metilol fenollerin oluşum mekanizması (Ođian 1991)

Reaksiyon fenolün aktif kalan kısımlarından devam edip, o,o-dimetilol fenol, o,p-dimetilol fenol ve trimetilol fenollerini oluşturmaktadır (Şekil 1.8). Dimetilol fenollerin meydana gelmesinde p-metilol türevinin, o-metilol türevine karşılık daha az reaktif olmasına ve o,p-dimetilol fenol, trimetilol fenollerinde ortaya çıkmasında, o,o-dimetilol fenollere karşı ise daha fazla reaktif olduğu bilinmektedir (Balıcı, 2007).



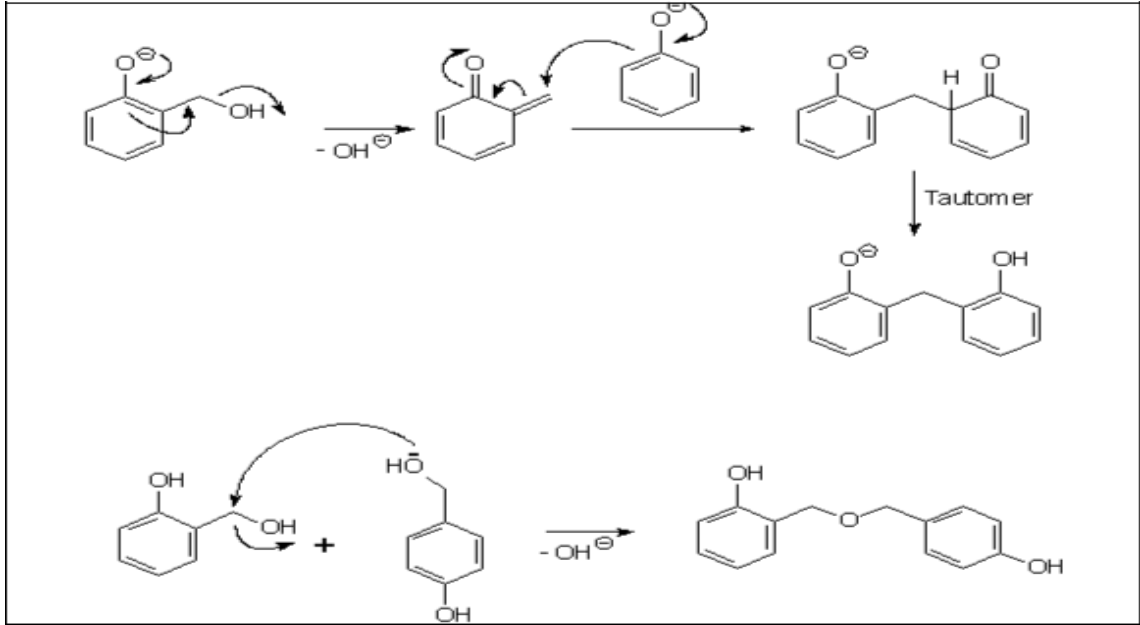
Şekil 1.8 *o,o*-dimetilol fenol, *o,p*-dimetilol fenol ve trimetilol fenoller (Ođian 1991)

Resol rećineler elde edilirken formaldehitin fazlası alınarak devam edilen reaksiyonlarda Şekil 1.9’da görüldüğü gibi çeşitli metilol türevleri ortamda bulunmaktadır (Mindivan 2013).



Şekil 1.9 Formaldehitin fazla alınması durumunda ortamda bulunan çeşitli metilol türevleri (Mindivan 2013)

Şekil 1.10’da görüldüğü gibi metilol türevleri oluştuktan sonra bazik ortamda ve özellikle fenol fazlasında, metilen ve eter köprüleri üzerinden bağlanma gerçekleşmektedir (Mindivan 2013).



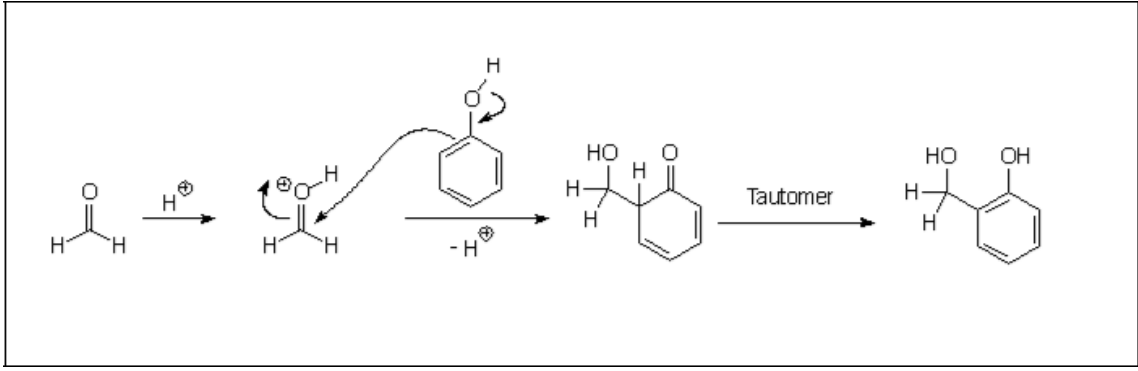
Şekil 1.10 Bazik ortamda metilen ve eter köprülerinin oluşum mekanizmaları (Ođian 1991)

1.1.3.2. Novalak Reçine Sentezi

Okzalik asitler, sülfürik asitler, hidroklorik asitler, formik asitler ve aromatik olan sülfürik asitler gibi bir katalizör eşliğinde novalak reçinenin polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Sülfürik ve okzalik asitler en sık kullanılan asitlerdir. Novalak reçine sentezinde formaldehitin az alınmasının nedeni jelleşme noktasını geciktirmektir. Birinci aşamada (ön polimerizasyon) geleneksel fenol formaldehit oranı 1:0,8'dir (Mindivan 2013).

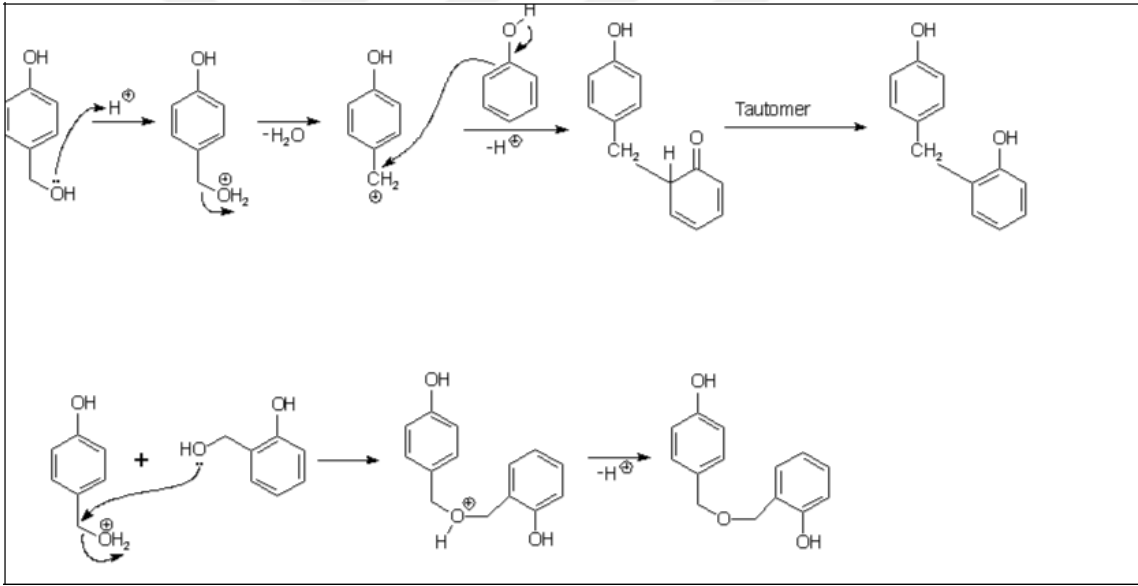
160°C kadar yüksek sıcaklıklarda suyun uzaklaştırılması ile geri soğutucuda 2 ila 4 saat karışımın ısıtılmasıyla polimerizasyon gerçekleşmekte ve elde edilen düşük molar kütleli erimiş haldeki araürün soğutulmaktadır. Bu camsı malzeme dikkatli bir şekilde öğütülüp, heksametilen tetraamin (HEXA) ile karıştırılmasıyla kalıplama ürününe dönüşmektedir. HEXA ile bilinen sertleştiriciyle karıştırılan bu reçineler iki kademeli reçine ya da novalak reçinesi olarak isimlendirilmişlerdir. (Ibeh 1998).

Novalak reçine sentezi Şekil 1.11'de görüldüğü gibi önce asidik şartlar altında monomer olarak elde edilen metilol türevlerinin oluşması ile başlamaktadır (Mindivan 2013).



Şekil 1.11 Asidik ortamda metilol fenollerin oluşum mekanizması (Ođian 1991)

Bu aşamadan sonra elde edilen metilol fenoller suyun çıkmasıyla benzilik karbonyum iyonlarına dönüşmektedirler. Bu iyonlar dihidroksidifenil metanları ortaya çıkarmak için diğer fenolik çekirdekle birlikte hızla tepkimeye girerek metilen ve eter köprülerini oluşturmaktadırlar (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Metilol fenolden kondensasyon reaksiyonu ile metilen veya eter köprülerinin oluşum mekanizması (Ođian 1991)

Tepkime ortamında fenolün stokiyometrik olan metilol monomerinden fazlaca bulunması halinde metil köprüleri ile polimerizasyon olması mümkündür. Dolayısıyla asitli durumda doğrusal reçine polimerizasyonun başlangıç girdilerinin nispeten sıkı bir kontrolünü gerektirmektedir. Asidik şartlarda, meydana gelen monomerden kondensasyon tepkimesi sonucunda ortaya çıkan yapı metilen köprüleri ya da eter köprüleri üzerinden büyümesiyle çapraz bağlı polimerleri oluşturmaktadır. Sadece eter

köprüleri üzerinden polimerleşmenin oluşması gerekiyorsa fenol ile formaldehit'in aynı oranlarda olmaları gerekmektedir. (Mindivan 2013).

Fenolik reçinenin polimerleşme tepkimesinden değişik katalizörlerle ortaya çıkan novalak ve resol reçinelerinin arasındaki farklılıklara bakılacak olursa bunlar;

➤ Resol tip reçineler bazik, novalak reçineler ise asidik katalizör kullanılarak sentezlenmektedirler.

➤ Resoller 1 yıldan daha az raf ömrüne sahip iken novalaklar için bu süre zarfı daha fazladır.

➤ Resoller sertleştiğinde su ve novalaklar sertleştiğinde ise amonyak uzaklaşmaktadır.

➤ Novalak reçineler resollere göre iki kat daha kararlıdır.

➤ Resoller tipik olarak döküm ve birleştirici olarak kullanılmaktayken, novalaklar ise kalıplanmış ürünlerde kullanılmaktadır.

➤ Resoller yaygın olarak sıvı, novalaklar ise katı halinde bulunurlar (Ibeh 1998).

1.1.4. Fenolik Reçinelerin Kullanım Yerleri

Fenolik reçinelerin 1907 yılında keşfinden sonra 1911'de ilk sanayi üretim aşaması başlamıştır. İlk aşamada üretilen şeffaf reçineler süslemelerde, aksesuarlarda, ilaç kaplarında, optiksel ürünlerde, elektriksel izolasyon malzemelerinde, boyar madde ve yapıştırıcı gibi malzemelerde yararlanılmıştır. (Lopez *et al.* 2008). 1927 yılında fenolik reçinelerden ilk olarak laminasyon gereçleri üretilmiş, 1910-1930 yılları arasında ise sigara ağızlığı ve kutuları gibi sigara ile pipo gibi aksesuarlarda, ilaç kaplarında ve farklı optik malzemelerde kullanılmaya başlanmıştır (Zhang *et al.* 2008). Fenolik reçine ve mineral karışımı yapıştırıcılar metallerde, camlarda ve seramik malzemelerde özellikle ampullerde cam ve metal kapakların yapıştırılmasında geniş bir satış potansiyeline sahiptirler. Bobinlerde kullanılan elektriksel yalıtım ürünleri gibi malzemelerde ise bugün hala farklı şekillerde kullanılmaktadırlar. Fenolik reçineler elektronik iletişim gereçlerinde 1932 yılında ise telefon aygıtlarında kullanılmaya başlanmıştır. 1949 yılında kalıplama makinelerinin yapılmasıyla tüm telefon araçlarında üretime dahil edilmiştir. (Mindivan 2013).

Fenolik reçineler, bugün çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler ve ürün geliştirme çalışmaları hala sürmektedir. Ayrıca fenolik reçineler fazla ısı direnci ve gelişen hibrit teknolojisiyle birlikte anılmaya başlanmıştır. Termal izolasyon gereçleri olarak da sayısız ev aletlerinde, kablo ve iş ekipmanı gibi malzemelerde yaygın hale gelmiştir. (Huang *et al.* 2005; Zhou *et al.* 2008). Metal olarak kullanılmaları da fenolik reçinelerin göze çarpan diğer bir yönüdür. Hafifliği ve az maliyeti olmasından kaynaklı, elektronik, enstrüman gereçleri, pompa ve motor araçları gibi malzemelerdeki kullanım alanları sürekli artış göstermektedir. Ayrıca bağlayıcı özelliği olan fenolik reçineler yıllarca kullanılmaktadır. (Wang *et al.* 2005). Her şeyden önce otomobil parçasında fenolik reçinelerin kullanımına dayalı mevcut ürünler oldukça fazladır (Poljansek and Krajnc 2005). Fren ve disk balataları, debriyaj gibi sürtünmenin olduğu yerlerde yaygın hale gelmiştir. Önceleri bu amaçla kullanılan asbest gelişmiş ülkeler tarafından çevreye ve insanlara verdiği zararlardan dolayı yasaklanmış yerine yüksek mekanik dayanım, ısıya karşı direnç, yüksek esneklik, titreşim sönümlenme ve su itme gibi özellikleriyle sürtünmeye karşı da dayanıklı bir malzeme olan, son yıllarda geliştirilmiş özel modifiye edilmiş silikon- fenolik reçineler, kauçuk modifiyeli fenolik reçineler ve aromatik-modifiyeli fenolik reçineler kullanılmaya başlanmıştır. Otomobil parçaları için daha ileri özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duyuldukça uzun lifli malzeme teknolojisi, kompozit döküm teknolojisi (Choi *et al.* 2002), ısıl teknoloji gibi ilave yenilikler ortaya çıkmıştır. Yüksek basınç, pompa, yakıt enjektör, EGR (EGR: Egzoz Gazı Devridaim Sistemi) ve yağ pompası parçalarında kullanılan, yarı kompozit, yüksek mukavemetli, yüksek ısıya dayanıklı malzemeler ve plastikler üzerine yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Ancak reçinenin doğal yapısındaki katılık ve esnemezlikten dolayı düşük şok direncine sebep olması otomobil parçalarında fenolik reçinelerin kullanımını sınırlamaktadır. Lifli yapının uzatılması ile şok direncini artırmak için yeni bir yöntem (üç boyutlu kalıplama) geliştirilmiş ve bu uzun fiber kompozitlerin mekanik özelliklerinde ki iyileştirmelere dayalı olarak otomobil parçaları, uçak parçaları ve endüstriyel makine parçalarında da kullanımı artmıştır (Aierbe *et al.* 2000). Takviye olarak kullanılan karbon fiber fenolik reçinelerin yüksek mukavemeti, aşınma kuvveti, ısıya karşı korunması ve sürünme kuvveti gibi özellikleri olduğundan son zamanlarda fazla ilgi görmeye başlamıştır (Hirano and Asami 2012).

1.2. MgO - Karbon Refrakterler

Demir-çelik sanayisi, her geçen gün gelişen teknolojiyle birlikte uğradığı farklılıklar ile en az ekonomik değeri ve daha fazla kalite ile çeliğin üretilmesi sağlanacak yöntemler geliştirilmektedir. Dolayısıyla, refrakter sanayisi hızla gelişen bu yöntemlere kendini adapte edecek durumda kalmıştır (Peretz,1992).

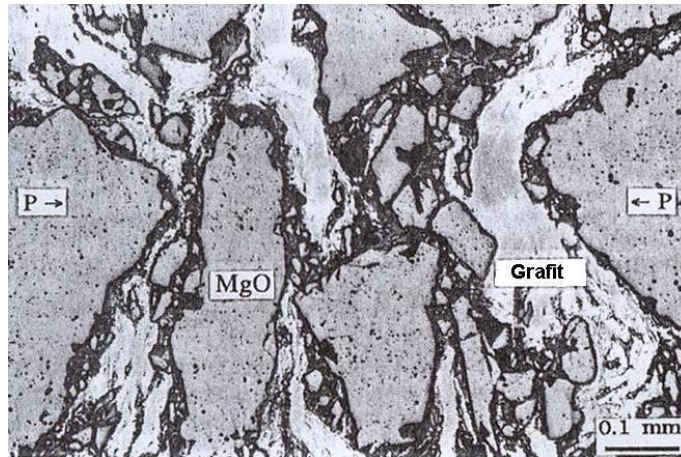
Konverter refrakteri olarak bilinen MgO-C tuğlaların mukavemetli olan ilk kompozit malzeme olmadığı bilinmektedir. Bazik hammadde olarak kullanılan diğer bir deyişle magnezya ve dolomit içeren kompozitler ve karbonun olduğu zaten bilinmektedir. Yapısında karbon bulunan başka kompozit bazik refrakterler; ziftli, dolomit ve zift emdirilmiş-pişirilmiş magnezya tuğlalardan oluşmaktadır. Bu kompozisyonlarda katran ile zift bağlayıcı şeklinde kullanılmaktadır. Bu bağlayıcılar kullanım aşamasında karbonize olduğundan cürufun oluşmasında ve termal kabuk atma durumunun (spalling) az olmasında katkı sağlar. Bundan dolayı MgO-C tuğlaya benzerlik gösterir. Ayrıca %10 gibi ya da daha az oranda karbon içermektedirler. Fakat bu oran yapı olarak kabuk atma durumunu kontrol altında tutmak için yeterli değildir. Yapısal kabuk atma durumunu kontrol altında tutabilmek için karbonun içerik miktarı artırılmalıdır. Bu sorunun çözüme ulaşması ve %10' un üstünde karbon içeren MgO-C tuğlaların üretilmesini sağlayan şey fenolik reçinedir. Dolayısıyla hem cürufun oluşmasına hem de termal kabuk atma olayına mukavemeti yüksek bir malzeme ortaya çıkmıştır. Bundan dolayı fenolik reçine ile birlikte kullanılan MgO-C tuğla malzemesi, karbon oranına bağlı olarak dolomit tuğlalara nazaran karbon miktarı fazla olacağından ömürleri dolomit tuğlalara göre daha fazla olmaktadır (Refrakter El Kitabı 1998, Uchida 1998).

Magnezya-karbon refrakterler gibi karbon bağlı malzemelerin içerisinde magnezya, pul grafit ile bağlayıcılar dışında, iyi sonuçlar elde etmek için ilaveten bazı maddeler de olabilir. MgO-C tuğlalar, yalnızca karıştırma, presleme ile 200°C sıcaklıkta gerçekleşen temperleme süreçlerinden dolayı kolay üretilmektedirler. Fenolik reçine, bağlayıcı özelliğinden dolayı tuğla harmanına soğuk biçimde karıştırılmakta ve soğuk biçimde preslenmeye tabi tutulmaktadır. Bu işlemin çevresel kirliliğe etkisi de daha az olmaktadır Bu tuğlaların üretim sürecinin az miktarda enerji ile gerçekleştirilmesi,

üretici bakımından da cazip hale gelmektedir. (Franklin, 1995 -Uchida, 1998 - Ünal, N. 1989).

Grafitin MgO gibi refrakter oksitler ile beraber kullanılması bazı avantajları beraberinde getirmektedir. Örneğin çelik yapımı sürecinde kullanılmakta olan potalar, ark ocakları, oksijen konverterlerinin astarı gibi yapıya birçok özellik sağlar. Bu tuğlalara katılan pul grafit, daha iyi termal şok dayanımı ve korozyona karşı daha dirençli olmasını sağlamaktadır. Bu avantajlar bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Örneğin grafitin oksijene göstermiş olduğu hassasiyet, içerisinde karbon bulunan refrakterin de oksijene karşı zayıflığını göstermektedir. Bu zayıflığın oluşması tuğlanın çalışma esnasında bozunmasına sebebiyet vermektedir (Akkurt, S. and Leigh H.D - Faghihi-Sani, 2002 - Ünal, N. 1989).

MgO-C tuğlaların içerisinde bulunan karbon miktarı % 4-35 arasındadır. Kullanılmakta olan reçineden az miktar karbon gelmektedir. Uygulamayla birlikte MgO-C tuğladaki karbonun içeriği Japonya'da %15-20 arasındadır. Konverterlerde kullanılmakta olan MgO-C tuğladaki karbon miktarı ise %15-20 arasındadır. Avrupa'daki konverterlerde ise zift bağlı ve genellikle antioksidansız MgO-C tuğlalar kullanılmaktadır. Şekil 1.13' de MgO-C refrakterin mikroyapısı gösterilmektedir (Akkurt, S. and Leigh H.D.- Lia, X, 1995- The Technical Association of Refractories,1998).



Şekil 1.13. %15 grafitli malzemenin oksitlenme olmadan önceki mikroyapısı. [P: üretim esnasında uygulanan presleme eksenini] [Lia, X, 1995].

1.2.1. MgO - Karbon Tuğlaların Kullanım Alanları

Çeliğin yapım aşamasında daha iyi verim ve yüksek kaliteye ulaşabilmek aynı zamanda işlem sırasında güvenilirliği sağlamak amacıyla kullanılan refrakter malzemenin yüksek performansta olması gerekmektedir. Yenilenen metalürjik uygulamalarla ve teknik olarak üretilen fırınlarda değişik aşınma mekanizmalarıyla bağlantılı olarak başka aşınma durumları gerçekleşmektedir. Böyle durumlarda magnezya-karbon tuğla önem arz etmektedir. Daha yüksek karbon içeren tuğlalar aşınan yerlerde çok kullanılmaktadır. Bazik oksijen fırında (BOF) aşınma, ilk olarak tuğlanın zayıf bölgesinde ortaya çıkar. MgO-C tuğladaki en zayıf noktalar; grafit, bağ yapısı, ince taneli olması veya metal sisteminden kaynaklı olabilir (Lee, W.E,1998-Özen, İ. 1992- Peretz, I. 1992).

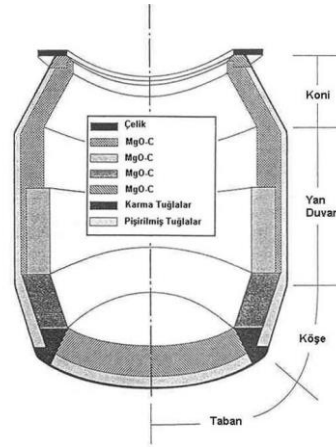
1970 yıllarında magnezya-karbon malzemeler ilk olarak elektrik ark ocaklarında kullanılmak amacıyla tasarlanmıştır. Sonradan bazik oksijen konverterlerinde de kullanılmıştır. Günümüzde ise çelik potaların çalışma astarlarında, pota ark fırınları olan kuruluşlarda ve biraz da sürekli olan döküm aşamasında çeliğin akışını kontrol altında tutmak için kullanılmaktadırlar (Franklin, 1995).

1.2.1.1. Konverterler

Bazik oksijen fırınları (BOF) veya diğer ismiyle LD konverterleri, yüksek fırında üretilen sıvı ham demirin çeliğe dönüştürülmesinde kullanılmakta olan fırınlardır (Zenci, 2018).

Japonya'da, DHP elektrik fırınlarındaki şiddetli gerilim olan bölgelerde polimerleşen magnezya-karbon tuğlaların iyi sonuçlar vermesi yine Japonya'daki konverterlerde bu tuğlaların ilk deneme girişimlerin önünü açmıştır. Teknik açıdan magnezya-karbon tuğlaların birçok avantajı (daha düşük porozite, termal iletkenliğinin fazla olması) bulunmaktadır. Kullanım zamanlarını beklenmedik seviyelere çıkarmış olmasıyla birlikte günümüzde Japonya'da konverterlerin %89'u magnezya-karbon tuğlalar ile örülmektedir (Şekil 1.14) (İnce, O., 1989).

Konverterlerin yüksek gerilime maruz kalan bölgelerinde MgO-C tuğlalar kullanılmıştır. Sonrasında komple konverter MgO-C tuğlalar ile örülüp başarılı sonuçlar ortaya çıkmıştır. Konverterde uygulanan ek işlemlerin farklı etmenlere bağlı olduğu durumlar vardır. Bunlara konverterlerdeki örümün servis ömrü, şarj sıcaklığı, cürufta olan FeO miktarı örnek verilebilir (Orhan, O., 2006).

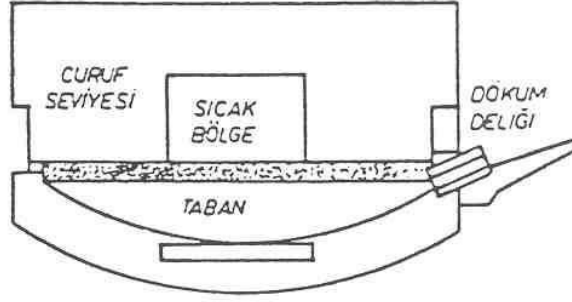


Şekil 1.14. BOF'un çalışma astarı (İnce, O., 1989)

Magnezya-karbon tuğlalar, üfleme ve tabandan karıştırmanın birlikte olduğu BOF'ların birçok bölgesinde değerlendirilmektedirler. Bu tuğlaların kullanım ömürlerinin artması için yapılan araştırmaların neticesinde tuğlanın içerisindeki karbonun oksitlenme mukavemetini arttıran Si, Mg, Al gibi metallerin tuğlaya katılmasıyla yeni tuğla türleri geliştirilmiştir (İnce, O., 1989).

1.2.1.2. Elektrikli Ark Ocakları

MgO-C tuğlalar ilk olarak elektrik ark ocaklarda uygulamaya konulmuştur. Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte daha iyi performans sergileyen elektrik ark ocaklarda magnezya-karbon tuğlalar yüksek aşınma gösteren bölgelerde kullanılmaktadır. Son zamanlarda magnezya-karbon tuğlalar, alttan üfleme tıkaçlarda, fırının altındaki döküm deliğinde ve DC elektrikli ark ocağındaki elektrotların altında bulunan fırının tabanında kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. MgO-C tuğlanın elektrikli arka ocaklarındaki kullanım bölgeleri (Özen, İ., 1992)

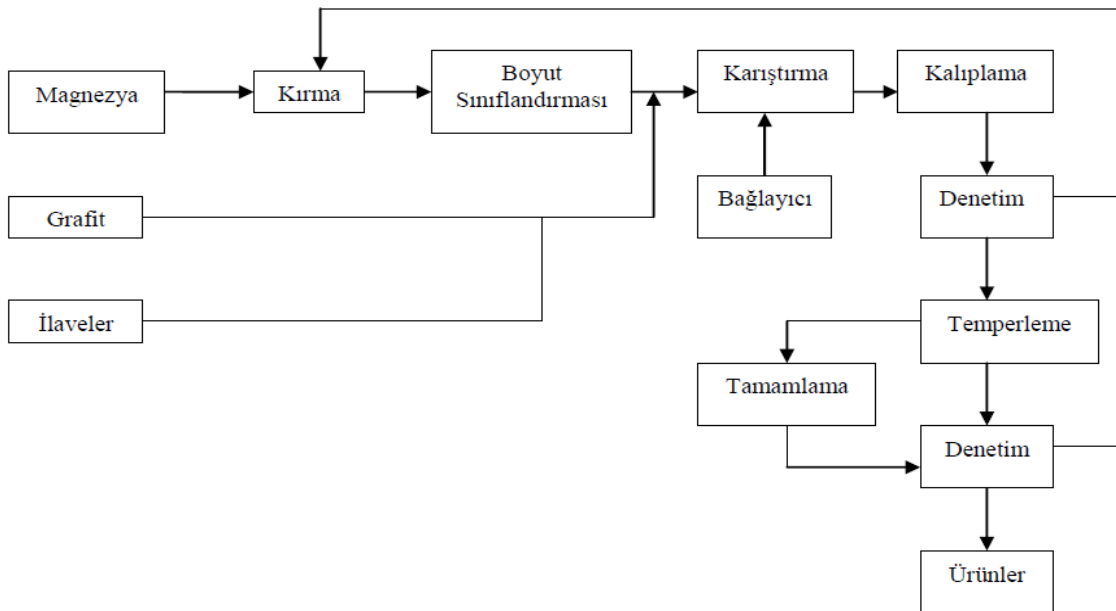
Daha iyi performans sergileyen elektrik ark ocaklarının, fazla güçte, uzun zaman çalışabilmeleri isteniyorsa magnezya-karbon tuğlaları kullanmak zorunlu hale gelmektedir. Magnezya-karbon tuğlalarda metallerin olması, oksitlenmeyi azaltarak dayanımı artırmaktadır. İçerisinde metal bulunan bu tuğlalar yapı olarak daha iyi bütünlük sağladıklarından uzun zamanlı çalışmalarda kullanılabilirler. Oksijen üfleme, oksî-fuel brülörleri ile metalürjik işlemin özel olarak uygulama alanı bulunduğu fırınlarda aşırı zor şartlarda mukavemetli tek refrakter, ergimiş (fused) magnezya tanelerini içeren MgO-C refrakterleridir. Ergimiş magnezya miktarı %50'ye kadar artırıldığında tuğladaki aşınma büyük miktarda azalmaktadır. Ergimiş magnezyanın kimyasal bileşimi ($B_2O_3 = \text{yok}$, yüksek CaO/SiO_2 oranı, düşük Fe_2O_3 ve Al_2O_3 seviyesi), tuğla üretimi için idealdir (İnce, O., 1989 - Özen, İ., 1992).

1.2.2. MgO-Karbon Tuğla Üretimi

Magnezya-karbon tuğlanın daha yüksek kalitede başarılı şekilde üretilmesi, çeşitli tuğlaların arasındaki karmaşık ilişkileri tuğlanın özelliklerine tesirini anlamakla mümkün olmaktadır. Bu ürünlerin başarıyla ortaya çıkmasını sağlamak için yeni üretim yöntemlerinin uyarlanması ve çalışma esnasında daha iyi performans elde etmek için yüksek yoğunluk düzeyine ulaşmak gerekmektedir. İyi ürünlerin ortaya çıkması için yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye ulaşmak kaçınılmaz olmuştur (Özen, İ., 1992 – Refrakter Teknik Birliği, 1998).

Üretim, hammadde aşamasında malzemelerin kırılması, öğütülmesi ve sınıflandırılmasıyla başlar (Şekil 1.16). Tuğlanın üretim aşamasında kullanılmakta olan grafitin bağlayıcı maddelerle (zift, reçine v.b) ıslatılması olabildiğince zordur. Dolayısıyla bunu sağlamak için zorlamalı karıştırıcılar kullanılmaktadır (Özen, İ.,1992).

Homojenize edilmiş olan karışım, kalıba doldurularak preslenmektedir. MgO-C tuğlalar genel olarak tek eksenli presle üretilir. Uzun ve yoğun tuğlaların üretilmesi gerekiyorsa daha iyi performanslı presler olması sağlanır. Örnek olarak vakum altında çalışma kapasitesine sahip bir pres, harman kalıba dökülmeden evvel bu karışımın içerisindeki havayı almaktadır. Preslendikten sonra, ağırlıkça hatası olan tuğlalar ayrı yere konur. Hatasız tuğlalar ise özel olarak temperli fırında 200°C’de ısıtılarak fırından çıkarılır. Daha sonra kontrolü sağlanıp paketlenme yapılır. Üretim aşamasında çeşitli durumlarda denetimi sağlanır. Dolomit-karbon ile Al₂O₃-SiC-C tuğlalar da MgO-C tuğlaların üretim süreciyle aynı biçimde üretilmektedir (Özen, İ., 1992 – Refrakter Teknik Birliği, 1998).



Şekil 1.16. MgO-C refrakter üretiminin akış şeması (Refrakter Teknik Birliği, 1998)

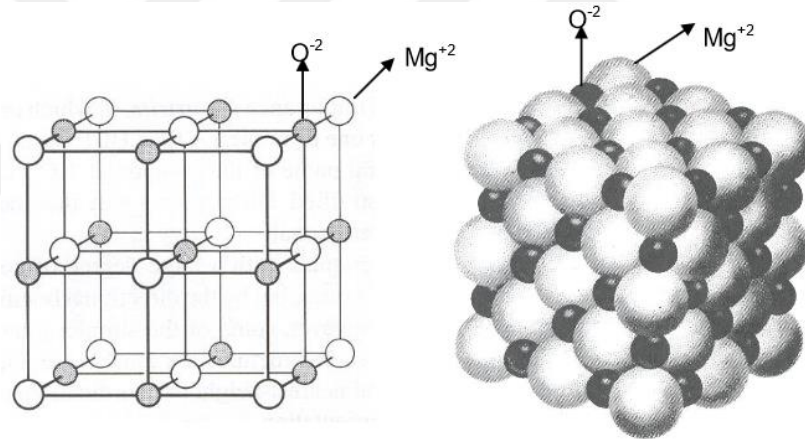
1.3. MgO-C Refrakter Tuğlaların Üretim Aşamasında Kullanılan Hammaddeler

1.3.1. Magnezya

Günümüz teknolojisinde önemli hammaddelerden biri olan magnezyum, hem metal hem de bileşik olarak bulunabilmektedir. En fazla magnezyum tüketimi magnezyum bileşikleri biçiminde oluşmaktadır (MgCO₃, MgCl₂, MgSO₄ MgO vs.). Hepsinin başında, toplam tüketimi %80 karşılayan magnezya (MgO) oluşturmaktadır. MgO, fazla ergime noktası sebebiyle refrakter malzeme sanayisi için önemli

hammadelerinden biri olmuştur. Manyezit, magnezyanın ve ayrıca öteki magnezyum bileşiklerinin daha önemli kaynağını oluşturmaktadır (Özen, İ., 1992).

MgO'nun yapısı kristal sistemli kübik biçimindedir ve NaCl yapısına benzemektedir. Saf olan MgO'nun erime sıcaklığı 2825 ± 20 °C dolayındadır. Genellikle renksiz, beyaz, sarı ve gri renklerinde bulunmaktadır. Çoğu zaman yarı saydam ve saydam haldedir. Manyezitin doğada farklı türlerde oluşumları bulunmaktadır. Bu oluşumlar, içerisinde az oranda safsızlıklar bulundurlar. Manyezitte bulunan Al, Fe, Ca, ve Si'nin farklı bileşikleri bu safsızlıkların en başında gelmektedir. Buradaki safsızlıkların fazla oranda olması ortaya çıkan refrakterin kalitesini olumsuz biçimde etkilemektedir. Ergime sıcaklığının yüksek olması ve yüksek sıcaklıktaki kararlı oksit yapısı, magnezyanın bazik refrakterlerin esas hammaddesi olmasındaki nedenlerindedir (Gürcan, C., 2002 – Özen, İ., 1992).



Şekil 1.17. Magnezya'nın Yapısı (Gürcan, C., 2002)

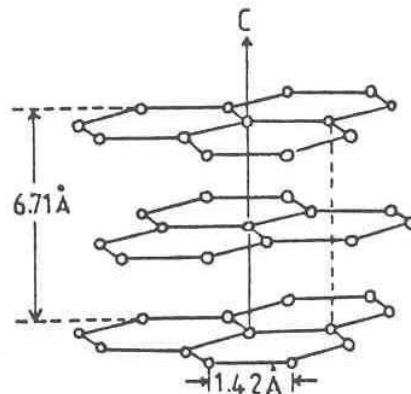
Magnezya-karbon tuğlalarda magnezya fazı tuğlanın en fazla kısmını oluşturmaktadır. Dolayısıyla magnezya, daha yüksek kalite tuğla dizaynında son derece önemlidir. Günümüzde magnezya-karbon tuğlalardan olan sinter magnezya, ergimiş magnezya ile deniz suyundan elde edilen magnezya kullanılmaktadır. Üretim aşamasında bunlardan birinin ya da birkaçının birlikte kullanılması, birçok faktörü göz önüne bulundurmakla mümkün olmaktadır. Örnek olarak ergimiş magnezya, sinter magnezyaya karşılık en iyi yoğunluğa sahip olduğundan avantajlı olmaktadır. Ergimiş magnezyanın fiyatı daha yüksektir. Bununla beraber ergimiş magnezya tanelerinin oluşan cürufa karşı direnç göstermesi sebebi ile çalışma süresi de daha yüksektir.

Magnezyanın karbon ile indirgenmesi sıcaklık fazla olduğunda yapı bakımından dengesizliklere neden olmaktadır. Ergimiş magnezya, sinter magnezyanın 2000°C'nin üstünde yeniden ısıtılma tabi tutulmasıyla ortaya çıkan bir malzemedir. Bundan dolayı elektriksel enerji kullanılmaktadır. Bu malzeme, diğer magnezya çeşitlerine karşı daha yüksek yoğunluğa sahiptir (Özen, İ., 1992).

1.3.2. Grafit

Grafit kristalik yapısı rombohedral ya da hegzagonal'dir. Hegzagonal yapı, termodinamik açıdan belirli basınç ve geniş sıcaklık aralığında daha kararlı bir yapı gösterir. Doğal grafitler ise her iki mineralojik yapının bir karışımı şeklindedir. Karbon çeşitleri; pul grafit ile amorf grafitir. Bunlardan en çok kullanılan pul grafitir. Zira diğer karbon şekillerine karşı pul grafit fazla miktarda kristalliğe sahiptir. Dolayısıyla bu durum pul grafitin daha iyi ısıtılma iletkenliğe ve oksidasyona karşı yüksek miktarda direnç sağlamaktadır. Bu durumun avantajı, onun diğer karbon çeşitlerine göre daha düşük poroziteli olmasından kaynaklanmaktadır (Özen, İ., 1992).

1924 yılında ilk olarak Bernal aracılığıyla gerçekleşen çalışmalarda grafit kristalinin yapısı incelenmiştir. Kristal, hegzagonal şekilde karbon atomlarının dizili olduğu paralel tabakalardan oluşmaktadır (Şekil 1.18). Bu düzlemlerin dik tarafındaki bağın yapısını, güçsüz Van der Waals kuvvetleri sağlamaktadır. Bu tabakalar, her bir hegzagonun üstünde, merkezine karşılık bulan bir C atomu olacak şekilde ABAB.... sırası ile dizilmektedir. Bu yapı, kristal içindeki güçlü bir anizotropiye sebep olur. Bu bakımdan kristalin fiziki özelliklerinde farklı durumlar ortaya çıkar (Özen, İ., 1992).



Şekil 1.18. Grafitin Kristal Yapısı (Özen, İ., 1992).

Grafit genel olarak sentetik biçimde elde edilse de, bu durumun kompozit refrakterlerde daha güzel sonuçlar vermesinden kaynaklı doğal grafit tercih edilir. Genellikle pul biçiminde olan grafitin taneleri, mikrondan milimetreye kadar değişen boyutlarda olabilmektedirler (Özen, İ., 1992).

1.3.2.1. Grafitin Avantajları

Grafitin ilave edilmesi, magnezya refrakterlere birtakım özellikler kazandırmıştır. Pul grafit ilavesiyle etkilenen bu özelliklere bakacak olursak bunlar:

- Saflığı fazla olan pul grafitin paslanmaya karşı gösterdiği direnç, amorf olan karbonun paslanma mukavemetine göre daha iyidir.
- Pişirmeden sonra reçine ile pul grafitin kenarları arasındaki bağın oluşması sebebiyle dayanım artar.
- Grafit, tuğlayı sıcaklık bakımından mekanik olarak kabuk atmasına karşı korumaktadır.
- Grafit bulunduran refrakterlerin cüruf korozyonuna karşı mukavemeti çok iyidir.
- Grafit ısı iletkenliğinin artmasını sağlar. Böylelikle dıştan soğutma olan konstrüksiyonlarda soğutmanın etkisi artmaktadır.
- Yapı içerisindeki grafitin ölçüsü arttıkça ısı şok mukavemeti de artar. Yüksek miktarda karbon içeren tuğlalar daha düşük elastisite modülü kayıplarına neden olurlar. Dolayısıyla daha iyi ısı şok mukavemetine sahiptirler (Ünal, N., 1989).

1.3.2.2. Grafit İçerisindeki Safsızlıkların Ehemmiyeti

Yüksek kalitedeki magnezya-karbon tuğlanın üretiminde, tuğladaki pul grafitin bulunması ayrıca kaliteli olması da önem arz etmektedir. Pul grafit, doğallığıyla ve ayrıca madenden çıkan bir ürün olduğu için birtakım safsızlıklara sahiptir. Flotasyon aracılığıyla safsızlaştırma işlemi yapılarak bunların birçoğu uzaklaştırılırken bir kısmı da grafitin içerisinde kalmaktadır. Bunlar da kül diye isimlendirilir (Özen, İ., 1992).

Pulun boyutları, safsızlıkları, safsızlıklarının durumu, kimyevi işlem ile yüzeyindeki özellikler grafitin kalitesini gösterir. Dolayısıyla tuğlanın imalat kolaylığı,

sıcak ve soğuk dayanımı ile oksitlenmeye karşı gösterdiği direnç açısından grafitin kalitesi çok önemlidir (Peretz, I. And Brezny, B., 1992).

Bazik refrakter yönteminde külün olmasını sağlayan demir oksitler, silika ile alümina kirletici kabul edilmektedirler. Silika ile demir oksitler, operasyon sıcaklığında indirgenmesiyle, tuğlanın yapısında olan karbonun oksitlenmesine neden olurlar. Bu durum tuğlanın sıcaklık dayanımını azaltır (Özen, İ.,1992 – Peretz, I. And Brezny, B., 1992).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Sarıkaya, A. (2018) tarafından yapılan bu çalışmada pirinç kabuklarının ve dünya genelinde önemli atık sorunları oluşturan ve ömrünü tamamlamış olan lastiklerin kopyolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak pirinç kabukları ve atık lastikler için ön analizler gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi sabit yataklı reaktörde, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler 450°C piroliz sıcaklığında, 10°C/dk ısıtma hızında ve 1 L/dk azot gazı akış hızında gerçekleştirilmiştir. İlk etapta ağırlıkça %100 atık lastik pirolizi yapılmış olup sonraki aşamalarda ise atık lastiğin içine miktarca sırasıyla %25, %50 ve %75 oranlarında pirinç kabuğu eklenerek deneyler yapılmıştır. %25 pirinç kabuğu oranında pirolizi gerçekleşen ürünün veriminde artışın olduğu, %50 pirinç kabuğu oranında gerçekleşen deneydeki ürün veriminde ise azalışın olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak gerçekleşen bu Piroliz deneylerinde kalorifik analiz sonuçları %25 pirinç kabuğu bulunduran deneyde bir artış sağlanırken %50 pirinç kabuğu ağırlığındaki bu değerde azalışın olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara bakılarak atık lastik içerisine ağırlık miktarı olarak %5 ve %20 değerleri arasında değişik oranlarda (%5, %10, %15 ve %20) pirinç kabuğu eklenmesiyle bir seri deney daha gerçekleştirilmiştir. Tüm bu deneyler ikiyeşerli yeniden yapılmıştır. Sıvı fazdaki ürünün verimindeki en yüksek değere karışım içerisindeki ağırlık olarak %10 pirinç kabuğu olduğu zaman ulaşılmıştır (%38,96). Yeniden %10 pirinç ilave edilerek gerçekleşen çalışmada daha yüksek kalorifik değer olduğu gözlemlenmiştir (39,95 MJ/kg).

ZhengJi-lu (2007)'nin tez çalışmasında pirinç kabuğuna 420 °C-540 °C sıcaklık aralığında akışkan yataklı proseste hızlı şekilde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Pirinç kabuğundan elde edilen en iyi biyoyağ veriminin (%56) 465°C'de olduğu gözlemlenmiştir. Ortaya çıkan biyoyağın kimyevi bileşimi GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Bunun yanında biyoyağdaki ısı değeri, stabilite ve korozyona karşı özelliği içinde tetkikler gerçekleştirilmiştir. Ortaya çıkan bu sonuçlar kapsamında farklı bir iyileştirme işlemi yapılmadan biyoyağın doğrudan yakıt yağı biçiminde kullanılabilirliği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak biyoyağın alternatif olarak kullanılması amacıyla rafine edilmesinin gerekliliği belirtilmiştir.

Hossain vd. (2017)'nin çalışmasında lastik atığı ve pirinç kabukları sabit yataklı bir reaktörde kopiriz usulüyle biyoyakıt ile kimyasallara dönüşüm aşaması incelenmiştir. Birinci aşamada pirinç kabuğu ve katı lastik atığının hammadde bakımından uygun olmasının saptanması amacıyla ön analizleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz süreci katı lastik atığı ve pirinç kabuğundan oluşan oransal olarak yarı yarıya (%50) 450 °C de N₂ gazı olduğu durumda gerçekleştirilmiştir. Karışımı gerçekleşen ve lastik atığının oranına bağlı olan ürünün verimi, besleme stoku ile yağın verimliliğinde farklılık gözlenmiştir. Karışımdaki lastik miktarı azaldığında gaz ürünleri ve karbondioksit miktarı artış gösterirken sıvı ürünün verimliliği azalış göstermiştir. Karışımdaki yağın verimliliği pirinç kabuğu oranının artmasıyla birlikte azalışa geçtiği gözlemlenmiştir. Oransal olarak %50 olan lastik atığı ile pirinç kabuğunun karışımıyla sıvı ürünün verimliliği ağırlık olarak %52 belirlenmiştir. Gerçekleşen piroliz şartlarında seçilmiş olan atıklardan petrol yakıtlarına nazaran daha çok sıvı ürün ile değerli kimyasal ortaya çıkabileceği sonucuna varılmıştır.

Çınar, M. (2015), bu tez çalışmasında pirinç kabuğu tozunun çimento karışımında dolgu maddesi biçiminde kullanılabilirliği incelenmiştir. İşlem olarak, pirinç kabuğu belirlenen inceliğe kadar öğütülerek çimento ile beraber karıştırıldı. Karışıma oran olarak 4, 8, 12, 16 ve %20 katıldı. Yapılan bu karışımların değişik su/çimento miktarlarda (0.75, 1.00, 1.25 ve 1.50) hazırlanmasıyla karışımın akışkanlığı ile reolojik özellikleri incelenmiştir. Su-çimento karışımındaki oranların sırasıyla 0.75, 1.00 ile 1.25 olduğu kayma incelmeleri/psüdoplastik akışkanlık özelliği bütün pirinç kabuğu oranlarında gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, su- çimento oranı 1.5 olan karışımda kayma kalınlaşması-dilatant akışkanlık özelliği gözlenmiştir. Yapılan bu deneyin sonuçlarına bakıldığında, atık ürünün jeoteknik uygulamalarında fazla olan boşlukları doldurabilmek amacıyla enjeksiyon harcı içerisinde dolgu maddesi bakımından kullanılabilir olduğu kanaatine varılmıştır.

Bayrak. E., (2008), Bu çalışmada, farklı temas zamanlarında, pH, sıcaklık, adsorbent dozu ve başlangıçtaki boya konsantrasyonu değerlerinde sulu solüsyonlardan Basic Blue 9 (BB9) ve Basic Yellow 51'in (BY51) pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılarak ayrılması incelenmiştir. RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51, ve RHA-BY51 için adsorpsiyon işleminin denge zamanı, her biri için ayrı ayrı olarak dakika 120, 80 dakika ve 140, 120 dakikadır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modelleri aracılığıyla tanımlanmıştır. Denge verileri Langmuir ve Freundlich modeline

yerleştirilmiştir ancak bu çalışmada denge değerlerinin tüm süreç için Langmuir izoterm denkleği ile temsil edildiği görülmüştür. RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51, ve RHA-BY51'in oda sıcaklığındaki (22 °C'de) tek-tabaka adsorpsiyon kapasitesi 53.48 mg/g, 60.60 mg/g, 38.76 mg/g ve 49.01 mg/g dir. Adsorpsiyon, "birinci mertebe" (Lagergren) ve "ikinci mertebe" (Ho) kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir ve adsorpsiyon kinetiklerinin tüm adsorpsiyon süreci boyunca ikinci mertebe kinetik modelini takip ettiği anlaşılmıştır. RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51 ve RHA-BY51 için, Langmuir izoterm eşitliğine dayanarak, adsorpsiyon için tek-kademeli kesikli adsorber tasarımı yapılmıştır.

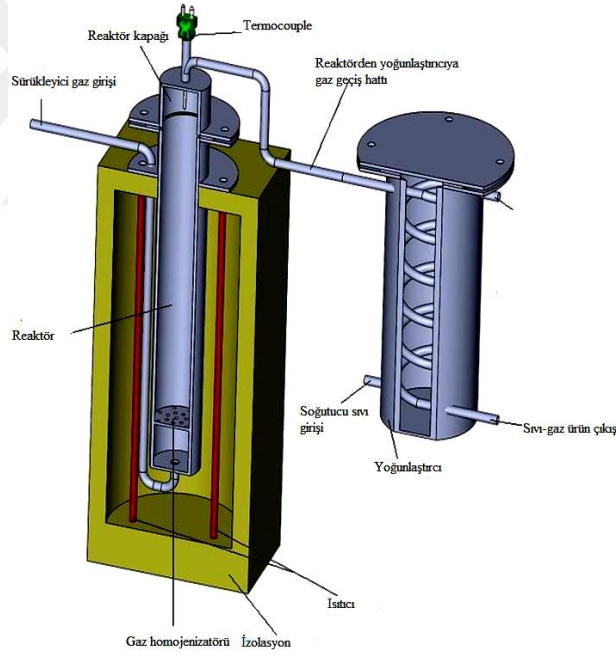


3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Pirinç Kabuğunun Pirolizi ve Piroliz Parametrelerinin Tayini

3.1.1. Piroliz Reaktörü

Pirinç kabuğu pirolizi borusal olan ve sabit yataklı yavaş piroliz reaktöründe (Defne Mühendislik) yapılmıştır. Piroliz işlemi esnasında Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan aygıt kullanılmıştır. Bu işlem aşamasında sürükleyici gaz olan N_2 gazı kullanılmıştır. Tepkime sırasında sıcaklığın denetlenmesi PID ile, sıcaklık ölçüm sensörü denilen termokulp ve sürekli olan gaz akış hızını belirleyen rotametre aygıtı ile sağlanmıştır. Piroliz reaktör şeklinin görüntüsü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Piroliz reaktörünün şekil görüntüsü

Hazır hale getirilen reaktörde piroliz işlemi $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak.}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu işlemden sonra toplama kaplarında oluşan sıvı ürün (organik faz + su), diklormetanın ile yıkanmasıyla reaktörden alınmıştır. Ayırma hunisiyle organik faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. İçerisinde az da olsa biriken suyun ayrılmasıyla ağırlığı belirlenmiştir. Organik fazdaki endüstriyel proses sürecinde çözücü

olarak kullanılan diklormetan döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılmıştır. Organik sıvının ağırlığının belirlenmesiyle ne kadar verimli olduğu hesaplanmıştır. Piroliz reaktörünün içinde biriken katı ürünün (char) miktarının belirlenmesiyle verim hesaplanmıştır. Gaz ürünün verimi ise iki reaktörde de gaz ürünün toplama sistemi olmadığı için kütleli denklikten hesaplama yapılmıştır. Bu deneyde sürükleyici gazın akış hızı (1 L/dk) olarak sabit tutulmuştur. Piroliz süresinde 50 g malzeme kullanılmıştır.

3.1.2. Fenolden Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçine Sentezi

Deney için 14,1150 g fenol, 24,3 g glukoz, 0,08550 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,2460 g TEAC (Tetraetilamonyum klorür) tartılarak çelikten yapılan reaktöre konulmuştur. 120 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda manyetik bir karıştırıcı ile 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sürenin bitiminde reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan bu karışımın üstüne azar azar aseton ilave edilerek çözünmeyen kısım ile çözünen kısımlar birbirinden ayrılmıştır. Bu süreç esnasında yaklaşık olarak 40 mL aseton kullanılmıştır. Çözünen kısmın süzgeç kağıdı ile süzülmesiyle süzgeçte oluşan kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Biyo-yağ-PHMF reçinesini çöktürmek için karışımın üzerine 90/10 (v/v) su-metanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Sonrasında karışımın ayırma hunisine alınmasıyla bir süre beklemeye bırakılmıştır. PHMF reçine fazı sulu fazdan ayrılmıştır.

3.1.3. Biyoyağ-Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçine Sentezi

Deneyde 4,5 g biyo-yağ, 18,0 g glukoz, 3,5 g su, 7,5 g fenol, 0,30 g TEAC (Tetraetilamonyum klorür) ve 0,1 g CrCl_2 0,0940 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak çelikten yapılan reaktöre konulmuştur. 120 °C' sıcaklıktaki yağ banyosunda manyetik bir karıştırıcı ile 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sürenin bitiminde reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan bu karışımın üstüne azar azar aseton ilave edilerek çözünmeyen kısım ile çözünen kısımlar birbirinden ayrılmıştır. Bu süreç esnasında yaklaşık olarak 40 mL aseton kullanılmıştır. Çözünen kısmın süzgeç kağıdı ile süzülmesiyle oluşan kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Biyoyağ PHMF reçinesini çöktürmek için karışımın üzerine 90/10 (v/v) su-metanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Sonrasında karışımın ayırma hunisine alınmasıyla bir süre beklemeye bırakılmıştır. Biyoyağ-PHMF reçine fazı sulu fazdan ayrılmıştır.

3.2. MgO-C Refrakter Malzemelerin Reçete Tayini

Termal şok ve mekanik deneylerinin yapılması planlanan numunelerin üretilmesi amacıyla, kullanılmakta olan hammaddelerin paketlenme yoğunluğu ile malzemenin hangi ebatlarda ve ağırlık olarak hangi yüzdelik miktarda kullanılacağı, diğer bir deyişle hangi reçetenin uygun olacağı üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Reçete tayininde kullanılan MgO'nun elek analizine bakılarak gerekli tespitler yapılmıştır. Elek analizi Retsch marka AS200 model, titreşimli elek aygıtında 50 genlikte 300 gram numune üzerinde 30 dakika boyunca titreşimin uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sürenin bitmesiyle her bir elek aralığının gram ağırlığı belirlenerek yüzdesel hesabı yapılmıştır. Hesaplanmış olan bu değerler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Elek analizinin yüzdesel değerleri

	1-4 mm % Ağırlık	0-1 mm % Ağırlık
+4	0,18	
+3	10,41	
+2	17,34	
+1	40,71	0
+0,5	23,23	16,72
+0,250	3,07	35,95
+0,063	2,54	42,43
Toz	2,52	4,90
Toplam	100	100

Çizelge 3.2 ve 3.3'te görülen 1-4/0-1 mm MgO karışım ile 1-4 mm MgO 100 ml'lik (yükseklik 247 mm) mezürün içine doldurulmasıyla artış gösteren zamanlarda titreşim genliği 100 olan Retsch marka AS200 model elek aygıtında titreşime bırakılarak ve mezürün içerisindeki dolu olan kısmın yüksekliklerinin ölçülmesiyle, uygulanacak olan titreşim zamanı tespit edilmiştir. Çıkan bu sonuçlara bakıldığında 4 dakikada gerçekleşen titreşimin yeterli geleceği kanatine varılmıştır.

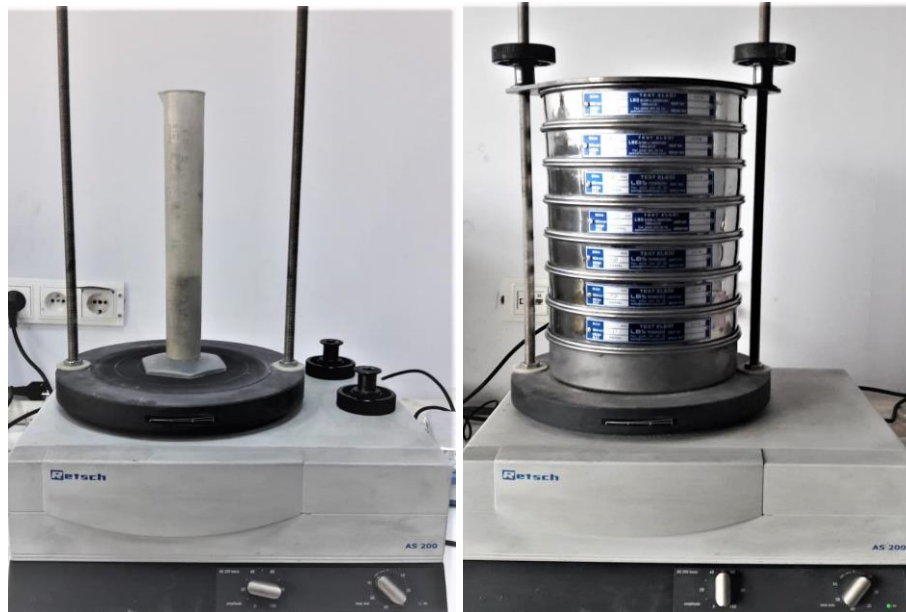
Çizelge 3.2. Zamana bağlı olarak 1-4/0-1 mm tane boyutundaki MgO için kayıt edilen yükseklik değerleri

Zaman (dk)	Yükseklik (mm)
1	86
2	87
3	86
4	85
5	86

Çizelge 3.3. Zamana bağlı olarak 1-4 mm tane boyutundaki MgO için kayıt edilen yükseklik değerleri

Zaman (dk)	Yükseklik (mm)
1	98
2	96
3	95
4	94
5	95

Belirlenen zaman tespit edilerek değişik miktarlardaki ince ($< 63 \mu\text{m}$) orta (0-1 mm) ve iri (1-4 mm) ebatlarında MgO 1 dakika boyunca el ile karıştırılmıştır. Sonrasında 4 dakika boyunca 50 genlikte titreşimin de uygulanmasıyla dolu olan kısımların yükseklikleri ölçülmüştür.



Şekil 3.2. Retsch marka AS200 model Elek Analiz Cihazı

Paketlenme aşamasında malzemelerin yoğunluk miktarının fazla olması ölçülen yüksekliğin az olmasına bağlıdır. Ölçülen yüksekliğin değeri ne kadar az ise, paketlenmesi de o kadar yoğun demektir (Bostancı, 2017)

Yükseklik değerleri az olan 5, 6, 7, 11, 12, 14, 25, 27 ile 28 numaralı reçetelerin şekillendirilmesine karar verilmiştir. Şekillendirilen numuneler temperlenmeye de tabi tutularak soğuk basma mukavemeti ve yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. Tespit edilen bu değerler Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5’de verilmiştir (Bostancı, 2017).

Çizelge 3.4. 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
5	60	30	10	43,3
6	55	35	10	43
7	50	40	10	43,8
8	80	5	15	47
9	75	10	15	44,5
10	70	15	15	45
11	65	20	15	41,8
12	60	25	15	43,8
13	55	30	15	44
14	50	35	15	42,5
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
25	65	15	20	43,5
26	60	20	20	44
27	55	25	20	43,5
28	50	30	20	42,5

Çizelge 3.5. 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 ³)	Soğuk basma mukavemeti
5	60	30	10	43,3	3,00	84,52
6	55	35	10	43	2,90	91,95
7	50	40	10	43,8	2,99	107,04
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

3.3. MgO-C Refrakter Malzemelerin Şekillendirilmesi

Piroliz yöntemi ile elde edilen sıvı ürünler kullanılarak Çizelge 3.6'da belirtilen kompozisyonlar hazırlanıp MgO-C tuğla örnekleri üretilmiştir.

Çizelge 3.6. Üretilen MgO-C refrakter numuneleri

Numuneler	Bağlayıcı Reçine
F	Endüstriyel Fenolik Reçinesi
R	Piyasada genellikle kullanılan endüstriyel bağlayıcılar (toz novalak ile sıvı reçine)
P1, P2	Sektörde yaygın kullanılan bağlayıcılar + Pirinç kabuğu piroliziyle elde edilen sıvı biyoyağ numunesi
P3	Pirinç kabuğu piroliziyle elde edilen sıvı biyoyağ numunesi
PF	%25 Pirinç kabuğu piroliziyle elde edilen sıvı biyoyağ numunesi + % 75 Fenol içerikli

Mekanik, ısıl şok testleri yapılacak olan tüm kompozisyonlar Çizelge 3.7'de belirtilen reçeteye göre Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarındaki özel olarak yapılan mikserde karıştırılmıştır.



Şekil 3.3. Özel Yapım Mikser Karıştırma Cihazı

Karıştırılan malzemeler yine aynı laboratuvardaki 100 ton (241 bar) kuvvet uygulayabilen Hürsan marka cihazda prese tabi tutulmuştur. Toplamda 5 adet 50mm*50mm*50mm ebatlarında kare prizma olacak biçimde 100 MPa (62 bar) basıncın uygulanmasıyla istenen şekil elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Hürsan Marka Pres Makinası

Yine benzer durumda 25mm*25mm*150mm ebatlarda 100 MPa (92 bar) basıncın uygulanmasıyla da çubuk şekiller elde edilmiştir. Şekillendirme işlemi bittikten sonra her bir numunenin üzerine numara verilerek malzeme temperlenmek için hazır duruma getirilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Çubuk Şeklinde Hazırlanan Numuneler

Çizelge 3.7. Üretilen MgO-C refrakter malzemelere ait reçeteler

1-4 mm	0-1 mm	Toz (-63µm)	Pul Grafit (%)	Sıvı Bağlayıcı çeşitleri toplam (%)	Novalak (%)	Hegzamin (%)	Antioksidan (%)
MgO (%)	MgO (%)	MgO (%)					
50	30	10	10	2	2	0,02	1

3.4. MgO-C Refrakter Malzemelerin Temperlenmesi

Belirlenmiş olan numuneler Necmettin Erbakan Üniversitesi Kimya laboratuvarında MSE Furnace ATM_ELW_1700_12_(CH) marka yüksek sıcaklık fırını içinde 250 °C sıcaklıkta 180 dakika bekletilerek temperlenmiştir. Temperleme esnasında ise 5°C/dak'lık ısıtma hızında işlem gerçekleştirilmiştir.

3.5. Yoğunluk Ölçümü ve Açık Gözenek

Malzemede meydana gelen porozite oranı malzemede oluşan diğer özelliklerin (ısıtma işlemi, oksitlenme, elastik modülü v.b) durumunu etkileyen parametredir. Prensip olarak, bir numunedeki porların hacmi, onları doldurmak için gerekli sıvının (bu deneyde su kullanılacak) ağırlığından hesaplanır. Bu yöntem Arşimed (Archimedes) prensibine dayandığı için Archimedes yöntemi olarak da isimlendirilmektedir. Ölçülen yoğunluk yöntemi Archimedes prensibi ile ilişkilendirilerek sıvının içerisine katı fazdaki bir madde koyulduğunda bu katı madde kadar taşacak sıvının ağırlık miktarı kadar bir kaldırma kuvveti olmaktadır. Yığınsal (bulk) yoğunlukta, numunenin ağırlığının bulk

hacme oranı olarak hesaplanmaktadır. Bulk hacim toz hacmi, partiküller arası boşluk hacmi ve kapalı ve açık gözenek hacmini içerir. Diğer bir ifadeyle; tanelerden oluşan yığının, taneleri ve taneleri arasındaki boşlukları da dahil olmak üzere, birim hacminin kütleleridir.

Bu deneyde, değişik numunelerde hazırlanan parçalar bir gün boyunca oda sıcaklığında su içerisinde bekletilmiştir. Bekletilen numunelerde oluşan porlardaki havanın dışarı çıkmasıyla porların sıvı ile dolması gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşamada Archimedes mekanizmasının hazırlanmasıyla numuneler düzeneğe yerleştirilmiştir. Yerleştirilen bu numuneler hassas bir terazide tartılarak suyun içerisindeki ağırlıkları belirlenmiştir (W_a). Suyun içinden çıkarılan bu malzemelerin yüzeyleri kuru bir kağıt havlu ile silinerek yüzeylerindeki su alınmıştır. Daha sonra hassas olan teraziyle yaş olan ağırlıkları belirlenmiştir (W_d). Bu numuneler etüvde kurutulmaya bırakıldıktan sonra, kuru olan ağırlıkların yine hassas terazide tartılmasıyla işlem sonlanmıştır. Görünür porozite ile su emme testleri ASTM C 642'ye göre tespit edilmiştir (W_k). % görünür porozite (Eşitlik 4) ile bulk (yığınal) yoğunluk (Eşitlik 5) hesaplamaları yapılmıştır (Taşdelen, H., 2013).

$$\% \text{ Görünür Porozite} = [(W_a - W_k) / (W_d - W_a)] * 100 \quad (4)$$

$$\text{Yığınal (Bulk) Yoğunluk} = [W_k / (W_d - W_a)] \times \rho_{\text{sıvı}} \quad (5)$$

Burada ;

W_k = Kuru numunenin havadaki kütlesi (g)

W_a = Su veya sıvı emdirilmiş numunenin su içindeki asılı kütlesi (g)

W_d = Su veya sıvı emdirilmiş (doymuş) numunenin havadaki kütlesi (g)

$\rho_{\text{sıvı}}$ = Kullanılan sıvının yoğunluğu

3.6. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

3.6.1. Soğuk Basma Mukavemeti Testi

50mm*50mm*50mm (boy*en*yükseklik) ebatında şekillendirilen bu malzemelere Necmettin Erbakan Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında Liya marka test basma makinesinde 4 kN/sn hızında 200 tonluk kuvvet uygulanmıştır. Okunan bu basınç değerlerinin (N); kesit alanına (mm²) bölünmesiyle

mukavemet değeri (MPa) hesaplanmıştır. Bu hesaplamada ASTM C 133 standardı baz alınmıştır.

3.6.2. 3 Noktalı Eğme Testi

Eğme deneyi numunelerin mukavemeti hakkında tasarım bilgilerini belirlemek ve numunenin eğmeye karşı gösterdiği dirence karşı mekanik özelliklerini tespit etmek için yapılmaktadır. Numunelerin sıcaklığında etkisiyle mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 25mm*25mm*150mm (genişlik*kalınlık*uzunluk) çubuk biçiminde hazırlanmıştır. Numunelerden 5'er tane, Necmettin Erbakan Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü laboratuvarında ASTM C1161-90'a uygun olacak şekilde Shimadzu AGS-X marka cihazda üç nokta eğme testine tabi tutulmuştur. Çalışmada 25x25x150 mm ebatlarında mesnetlerin merkezleri arasındaki uzaklığı L=125 mm ile malzemenin orta yerinden basma hızı 0,15 Mpa/s olacak biçimde yüklenme uygulanmıştır. Eğme deneyi sonucunda, numunenin dayanımı ve elastisite modülünün hesaplanması için 6 ve 7 nolu eşitlikler kullanılmaktadır. Gereken değerler cihaza bağlı olan gösterge ve kayıt düzeni ile sağlanmaktadır.

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

$$\text{Eğilme Elastisite Modülü : } E = \frac{L^3.M}{4.W.D^3} \quad (7)$$

P : Kırılma anında malzemeye uygulanan kuvvet (N)

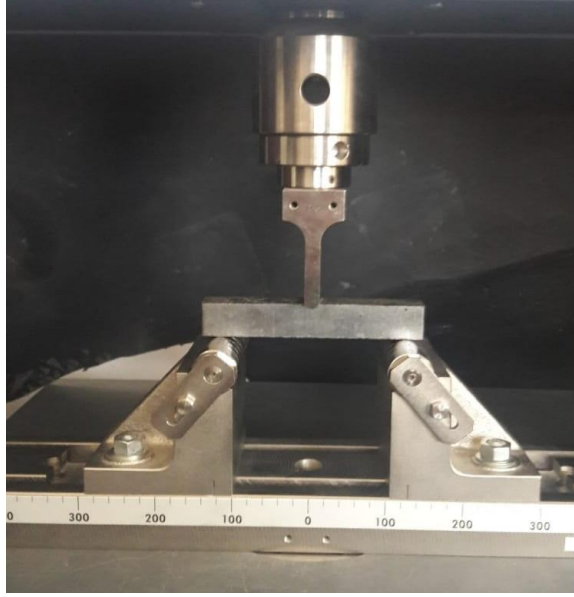
L : Mesnetler merkezleri arasındaki açıklık (mm)

W: Malzemenin genişliği (mm)

D : Malzemenin kalınlığı (mm)

M : Yük-sehim ($\sigma - E$) eğrisinin eğimi (N/m²)

Her bir malzeme için 5 tane çubuk biçiminde üretilen numunelere deney yapılarak ortalama değer baz alınmıştır.



Şekil 3.6. Çubuk Numunenin Eğme Test Görüntüsü

3.7. Isıl Şok Testi

Malzemenin performansını fiziksel hasar oluşmasına veya herhangi bir bozulma meydana gelmeden atmosferdeki ani sıcaklıklara karşı mukavemetinin olup olmadığını belirlemek için yapılan testtir. Isıl şok aniden gerçekleşen sıcaklık değişiminde malzemeyi anormal seviyede tersinir veya tersinir olmayan esnek davranışlara verilen isimdir. Isıl şok parametrelerini etkileyen parametreler; süneklilik, porozite durumu, numunede önceden gerçekleşen çatlaklar ve termal gerilme sürekliliği olarak söylenebilir. (Anonim 1)

Yapılan deneyde 50mm*50mm*50mm (boy*yükseklik*en) ebatlarında kare prizma biçiminde üretilen ve temperlenmiş her bir numune için 5'er tane ve yine benzer malzemelerden 25mm*25mm*150mm (kalınlık*genişlik*uzunluk) ebatlarında çubuk biçiminde 5'er tane numune hazırlanmıştır. TS 4402 standardına uygun olacak şekilde özellikle sıvı ve katı atık malzemelerin kullanıldığı bu numuneler, şamot refrakter malzemeden yapılmış olan bir kabın içine oksidasyonu engellenmek amacıyla üzeri grafit ile kapatılmıştır. Daha sonra Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında Nabotherm N11/R marka kül fırını içinde 10°C/dak'lık ısı hızında ve 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak ve yine 1000 °C sıcaklıkta 10 dak süreyle bekletildikten sonra fırından alınan numuneler son olarak soğuk suyun içine atılmasıyla ısıl şok testi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Nabertherm N11/R marka Isıl İşlem Cihazı

3.8. Kırık Yüzey Karakterizasyonu ile Mikroyapı Analizi İçin Numunenin Hazırlanması

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısını incelemek amacıyla temperlenen numunelerden her bir kompozisyonun Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan MAC Allister marka sulamalı olan seramik kesim cihazıyla ortalama 20mm*20mm*20mm ebatında kesilmiş olan malzemeler, 20 ml poliesterin reçine içerisine 1 ml sertleştiriciyle 1 dakika boyunca karıştırılarak sonrasında 1 ml hızlandırıcı katılarak 1 dakika daha karıştırılmıştır. Eldeki reçine kalıp içerisindeki numunenin üstüne dökülmesiyle 30 dakika boyunca beklenerek soğuk kalıplama gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşamada Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya bölümünde, Tronic marka Ecpol 200 Polisher model parlatma cihazında 5'er dakika boyunca sırasıyla 240, 600, 800 ve 1200 'lük zımparaya tabi tutulmuştur. Daha sonra çuha ile manuel parlatılarak taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) geri yansyan elektron dedektörü ile 1000x büyütmede analizleri gerçekleştirilmiştir.

Isıl işlem öncesi ve sonrasında kırık yüzeyin incelenmesi için de, 25mm*25mm*150mm (kalınlık*genişlik*uzunluk) çubuk biçiminde şekillendirilen ve eğme deneyleri gerçekleşen numunelerin yine Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan MAC Allister marka sulamalı olan seramik kesim cihazında kesilerek, 1 gün boyunca Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarındaki etüvde kurutulmaya koyulmuştur. Son olarak soğuk kalıplamaya bırakılan numunelerin kırık yüzey

incelemeleri Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM'da taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak ikincil elektron görüntüsü ile 1000x büyütmede yapılmıştır.

3.9. X-Işını Kırınım XRD ve X-Işını Floresans XRF Analizleri

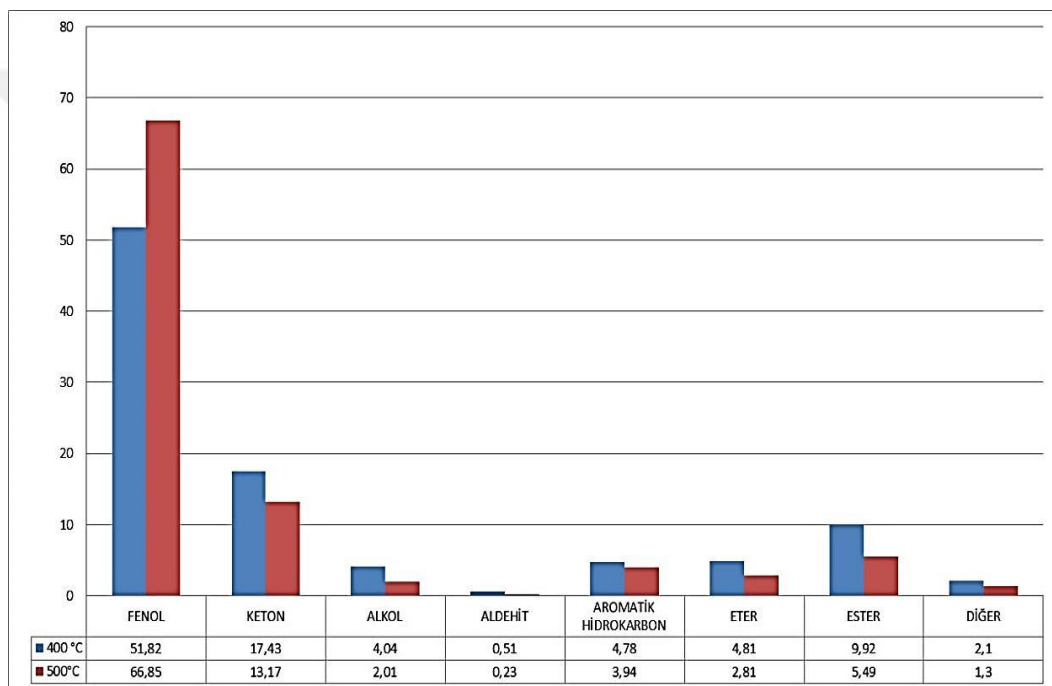
Temperlenen numunelerin her bir kompozisyonu için Liya marka halkalı değirmende öğütülerek Fore marka elek aygıtında 63 µm altında elenmeye tabi tutulmuştur. Elenmiş olan 63 µm altındaki bu tozların faz (XRD) ve kimyasal analizleri (XRF) Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM'da gerçekleştirilmiştir.



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. GC-MS Spektroskopisi Sonuçları

100°C/dk ısıtma hızı 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürün (biyoyağ) GC-MS analiz sonucu spektrumu aşağıdaki gibidir. Yapılan GC-MS analizine göre doğruluk oranı %80 ve üzeri ve pik alanı %0,1'in üzerinde olan bileşenler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Pirinç kabuğunun %50 üzerinde fenol içeriğine sahip olduğu analiz sonuçlarında görülmektedir.



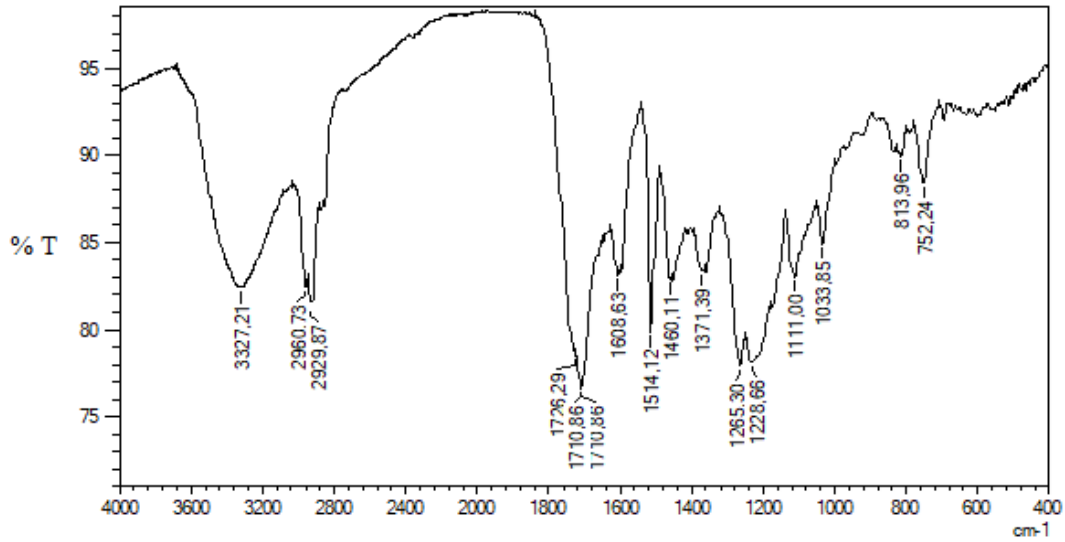
Şekil 4.1. Pirinç kabuğundan elde edilen biyoyağın GC-MS spektrumu

Çizelge 4.1 Pirinç kabuğundan elde edilen biyoyağın GC-MS analiz sonuçları

No	Bileşik	RT	Alan	Kapalı Formül
1	Cyclopentanone	3,286	0,30	C ₅ H ₈ O
2	2-Furanmethanol, tetrahydro-	3,861	0,10	C ₅ H ₁₀ O ₂
3	2-Cyclopenten-1-one	3,901	3,45	C ₅ H ₆ O
4	2-Furanmethanol	4,286	0,68	C ₅ H ₆ O ₂
5	Benzene, 1,2-dimethyl	4,418	0,64	C ₈ H ₁₀
6	2-Propanone, 1-(acetyloxy)	4,494	1,18	C ₅ H ₈ O ₃
7	Styrene	4,798	0,24	C ₈ H ₈
8	Benzene, 1,2-dimethyl	4,828	0,22	C ₈ H ₁₀
9	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	5,125	1,06	C ₆ H ₈ O
10	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5,237	0,31	C ₆ H ₆ O ₂
11	2(3H)-Furanone, dihydro-	5,279	0,71	C ₄ H ₆ O ₂
12	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	6,240	0,23	C ₆ H ₆ O ₂
13	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	6,282	1,33	C ₆ H ₈ O
14	Phenol	6,611	13,23	C ₆ H ₆ O
15	Mesitylene	6,750	0,64	C ₉ H ₁₂
16	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	6,912	0,35	C ₇ H ₁₀ O
17	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	7,015	0,15	C ₆ H ₈ O ₂
18	2-Furanmethanol, tetrahydro-	7,092	0,20	C ₅ H ₁₀ O ₂
19	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	7,492	2,27	C ₆ H ₈ O ₂
20	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	7,743	0,75	C ₇ H ₁₀ O
21	Phenol, 2-methyl-	8,094	5,04	C ₇ H ₈ O
22	Phenol, 3-methyl-	8,539	12,29	C ₇ H ₈ O
23	Phenol, 2-methoxy-	8,780	3,76	C ₇ H ₈ O ₂
24	1-Octanol, 2,2-dimethyl-	8,926	0,87	C ₁₀ H ₂₂ O
25	Phenol, 2,6-dimethyl	9,144	0,69	C ₈ H ₁₀ O
26	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	9,418	0,64	C ₇ H ₁₀ O ₂
27	Phenol, 2-ethyl-	9,834	0,36	C ₈ H ₁₀ O
28	Phenol, 2,4-dimethyl-	10,029	2,99	C ₈ H ₁₀ O
29	Phenol, 4-ethyl-	10,413	14,09	C ₈ H ₁₀ O
30	Phenol, 2,6-dimethyl-	10,638	0,75	C ₈ H ₁₀ O
31	2-Methoxy-5-methylphenol	10,919	1,55	C ₈ H ₁₀ O ₂
32	Phenol, 3,4,-dimethyl-, methylcarbamate	10,980	1,00	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂
33	Catechol	11,216	1,71	C ₆ H ₆ O ₂
34	1,4:3,6-Dianhydro-alpha-d-glucopyranose	11,288	1,30	C ₆ H ₈ O ₄
35	Benzofuran, 2,3-dihydro-	11,502	2,81	C ₈ H ₈ O
36	Phenol, 3-(1-methylethyl)-	11,642	1,28	C ₉ H ₁₂ O
37	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	11,713	0,52	C ₉ H ₁₂ O
38	1,3-Benzenediol, monoacetate	11,749	0,50	C ₈ H ₈ O ₃
39	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	11,848	1,64	C ₉ H ₁₂ O
40	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	12,293	1,34	C ₉ H ₁₂ O
41	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	12,524	0,86	C ₉ H ₁₂ O
42	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	12,647	1,65	C ₉ H ₁₂ O ₂
43	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	12,702	0,67	C ₉ H ₈ O
44	Naphthalene, 2-methyl-	12,932	0,56	C ₁₁ H ₁₀
45	2-Methoxy-4-vinylphenol	13,345	1,06	C ₉ H ₁₀ O ₂
46	Phenol, 2,6-dimethoxy-	14,068	0,41	C ₈ H ₁₀ O ₃
47	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	14,171	0,57	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
48	Phenol, 2-methoxy-4-propyl	14,345	0,41	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
49	Trans-Isoeugenol	15,871	0,79	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
50	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	20,428	0,16	C ₁₅ H ₃₂ O
51	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpro)	22,568	0,51	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
52	Hexadecanoic acid-methyl ester	23,332	0,37	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
53	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	25,712	0,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
54	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	31,068	4,33	C ₂₄ H ₃₈ O ₄

4.2. Pirinç KÜSPESİ Biyoyağının Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları

Pirinç küspesinin pirolizi sonucu elde edilen biyoyağın fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, KBr ile alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir.

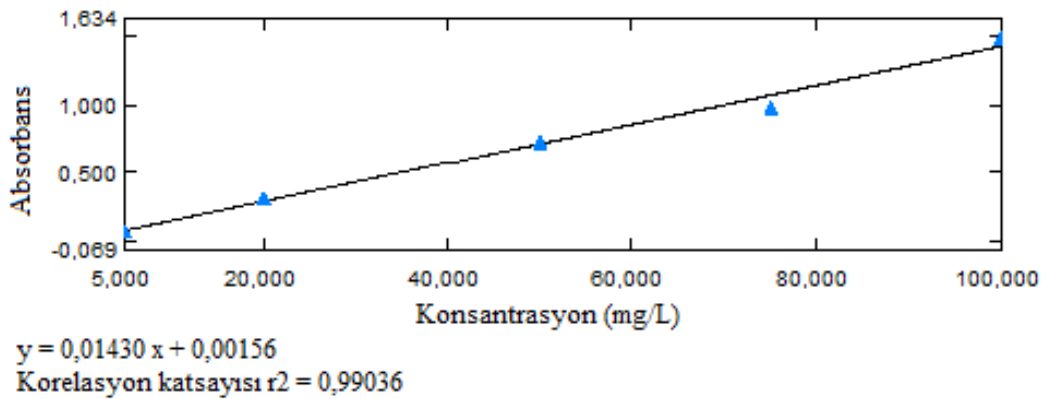


Şekil 4.2. Pirinç küspesi pirolizinden elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu

Pirinç küspesi pirolizinden elde edilen biyoyağa ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3100-3600 cm⁻¹ deki geniş bant O-H gerilme titreşimine aittir. Yapıda alkol ve fenolik yapıların olduğunu göstermektedir. 2927-2855 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gruplarına ait gerilme titreşim bantları görülmektedir. 1728-1710 cm⁻¹ de görülen şiddetli pik C=O gerilme titreşim pikidir. Biyoyağda keton, ester, aldehit ve karboksilik asit gibi yapıların yer aldığını gösterir. 1647 cm⁻¹ de görülen C=C gerilme titreşimi biyoyağda alken ve aromatik grupların varlığını göstermektedir.

4.3. Reçine Sentezine Ait Bulgular

%25 Biyoyağ+%75 fenol ve %100 fenolden sentezlenen reçinelerin eldesi sırasında fenolün ne kadarının reaksiyona girdiğini tespit etmek için UV-Visible Spektroskopisinden yararlanılmıştır ($\lambda_{max}=270$ nm). UV-Visible spektrumuna ait grafik Şekil 4.3’te gösterilmiştir.



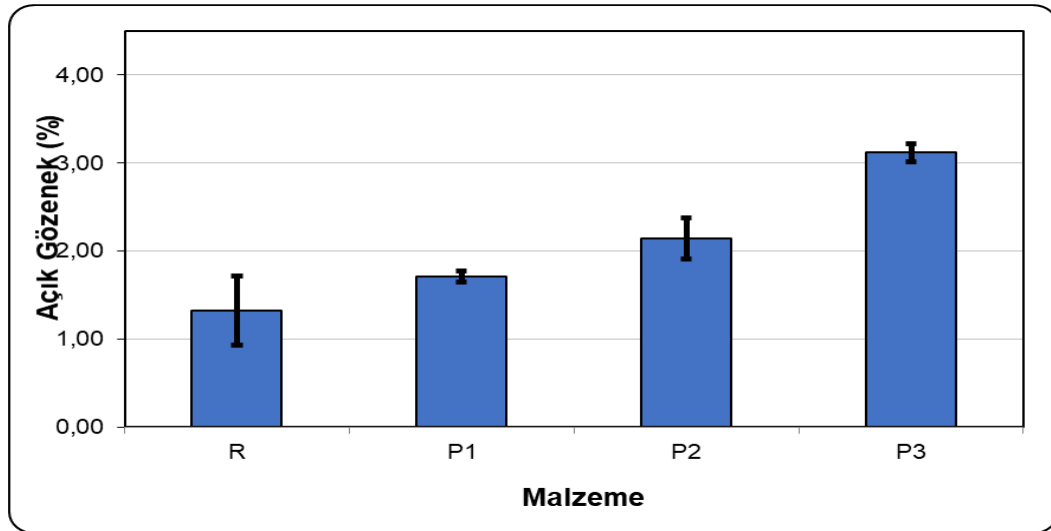
Şekil 4.3. UV-Visible grafiği

Reçine üretimi sırasında toplam fenolün dönüşüm oranı biyoyağ-PHMF reçinesinde %70 iken saf PHMF reçinesinde bu oran %75 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre reçine üretimi sırasında fenolün büyük çoğunluğunun reaksiyona girdiği tespit edilmiştir.

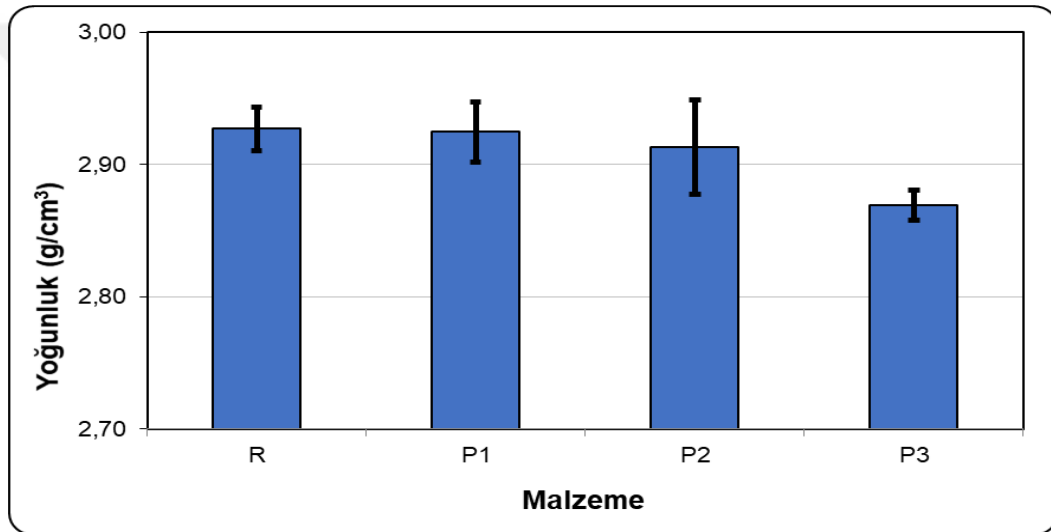
4.4. Pirolitik Biyoyağ, Biyoyağ ve Fenolden Sentezlenen Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçineler Kullanılarak Üretilen MgO-C Refrakterlere Ait Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları

Pirinç kabuğu pirolizi sonucu elde edilen biyoyağ ve endüstriyel fenolik reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait fiziksel test sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir. R: Referans endüstriyel fenolik reçineli, P1: 1/3 Pirinç kabuğu biyoyağı+2/3 Endüstriyel Fenolik Reçine içerikli, P2: 2/3 Pirinç kabuğu biyoyağı+1/3 Endüstriyel Fenolik Reçine içerikli, P3: Pirinç kabuğu biyoyağı içerikli MgO-C refrakter tuğlaları ifade etmektedir.

Fiziksel test sonuçlarına göre en düşük açık gözenek miktarına ve yüksek yoğunluk değerine endüstriyel fenolik reçine ile bağlanan R kodlu refrakter malzemede ulaşılmıştır. Genel olarak daha yüksek fenol içerikli olan P kodlu malzemelerde gözenek miktarı artmakta ve yoğunluk değeri azalmaktadır. Fenol katkısı ile fenol yüzdesi arttırıldıkça tüm refrakterlerde daha yüksek yoğunluğa ulaşılmıştır (Şekil 4.4).



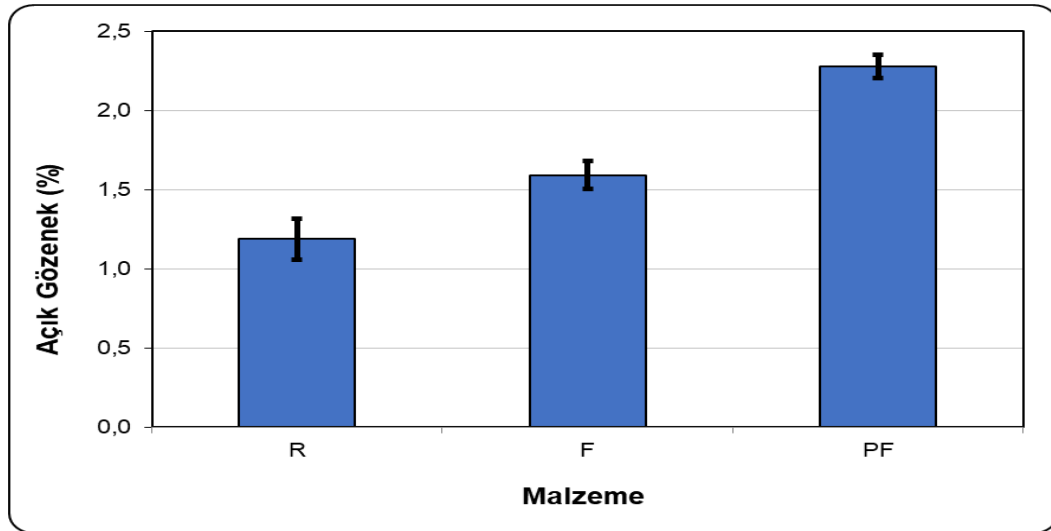
(a)



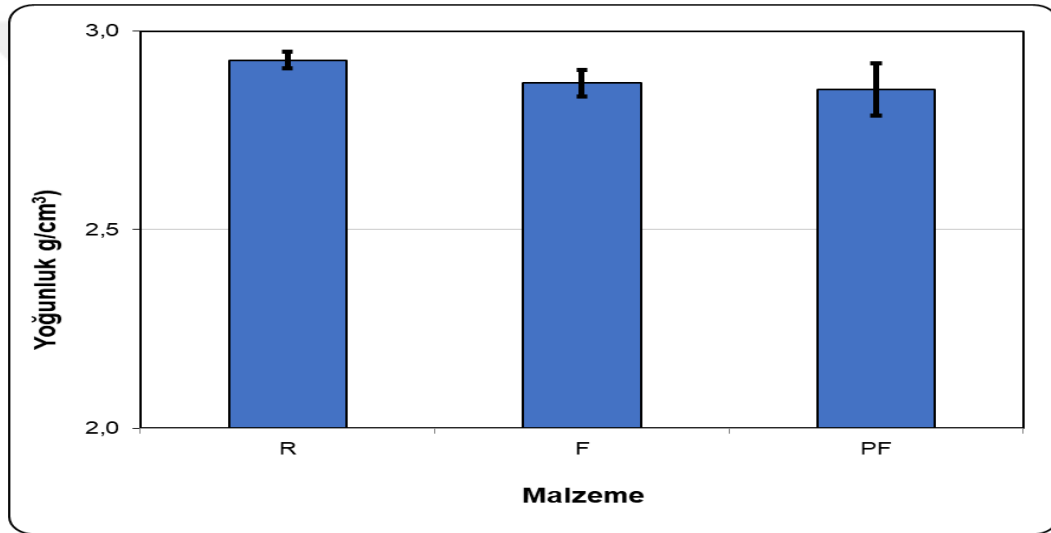
(b)

Şekil 4.4. Yüksek Fenol İçerikli Biyoyağ içerikli MgO-C Refrakterlere Ait Fiziksel Test Sonuçları

i) %25 oranında pirinç kabuğu pirolizi sonucu elde edilen biyoyağ ile %75 oranında fenolden sentezlenen, ii) %100 fenolden sentezlenen Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait fiziksel test sonuçları Şekil 4.5’de verilmiştir. R: Referans endüstriyel fenolik reçineli, PF: %25 Pirinç biyoyağ+ %75 Fenolden sentezlenen reçine içerikli ve F: Fenolden sentezlenen reçine içerikli MgO-C tuğlaları ifade etmektedir.



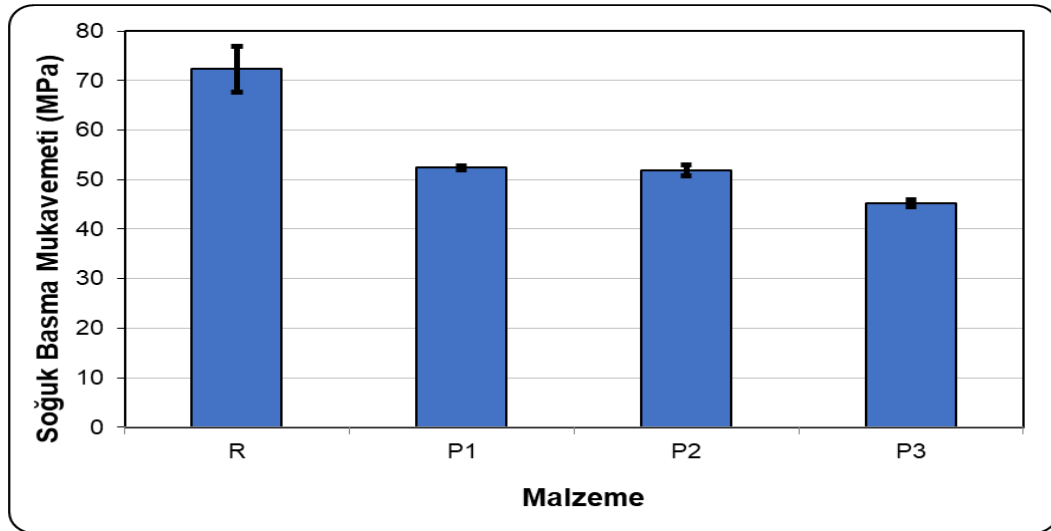
(a)



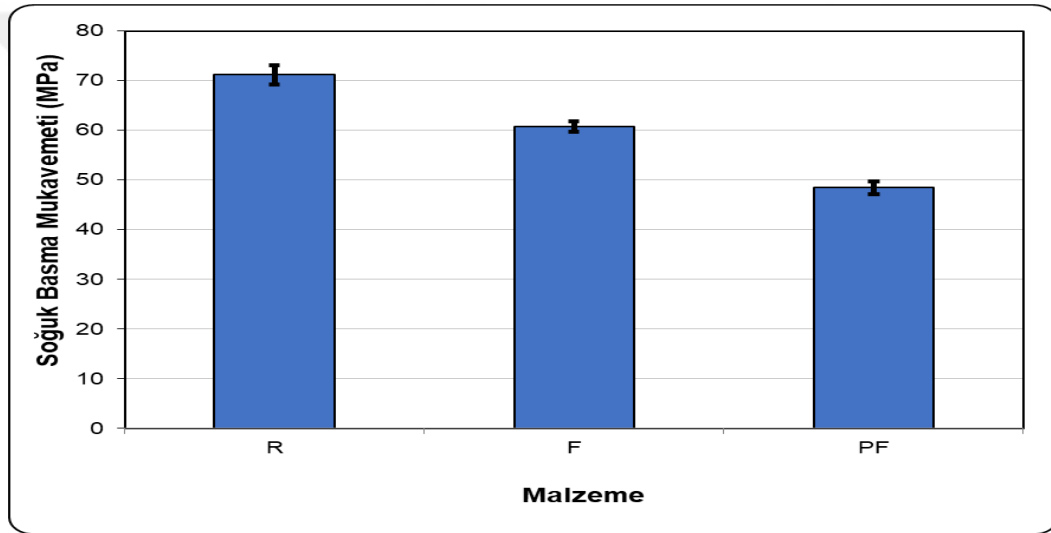
(b)

Şekil 4.5. Yüksek Fenol İçerikli Pirinç Biyoyağından sentezlenen Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçine kullanılarak üretilen MgO-C Refrakterlere Ait Fiziksel Test Sonuçları a) Açık gözenek, b) Yoğunluk.

Fiziksel test sonuçlarına göre en düşük açık gözenek miktarına ve yüksek yoğunluk değerine tekrar endüstriyel fenolik reçine ile bağlanan R kodlu refrakter malzemede ulaşılmıştır. Genel olarak %100 fenolden sentezlenen reçine (F) içerikli refrakter malzemede, biyoyağ-fenol ile sentezlenen reçine içerikli refrakterden daha yüksek yoğunluk değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.5).

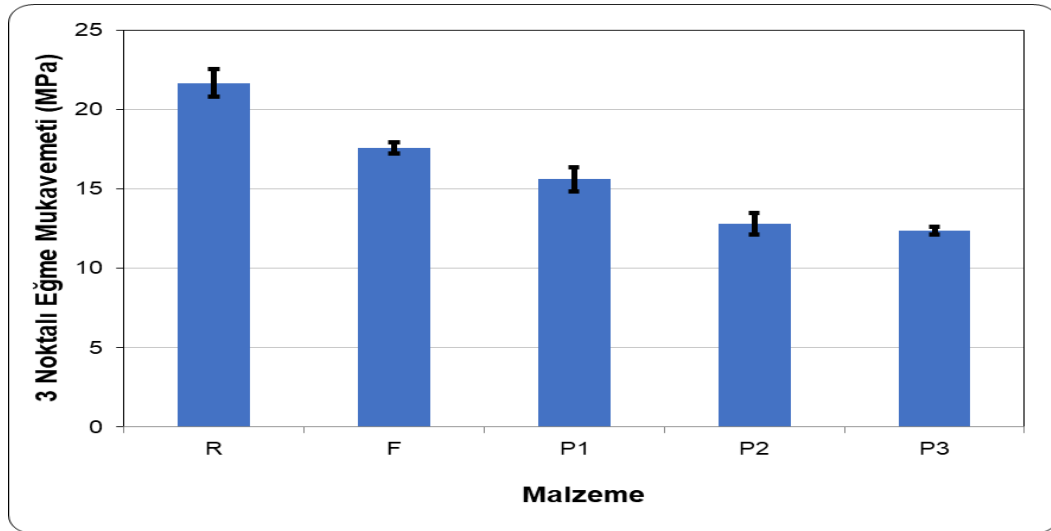


(a)

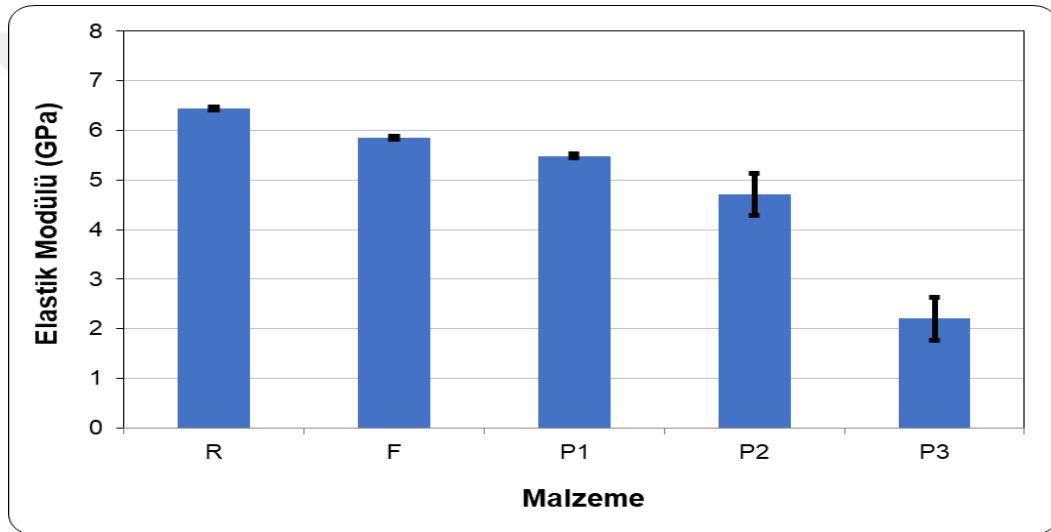


(b)

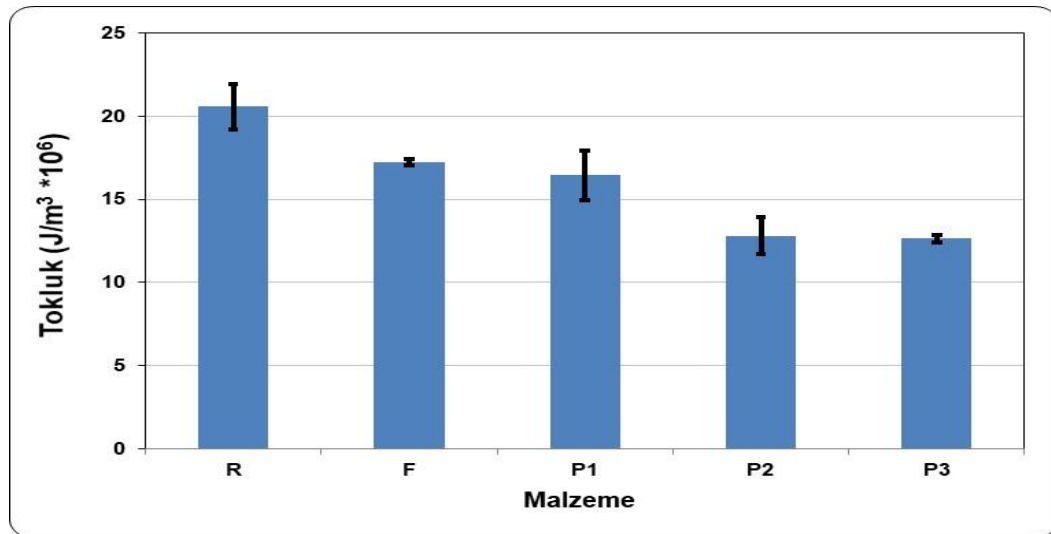
Şekil 4.6. a) Biyoyağ içerikli, b) Biyoyağ ve Fenolden Üretilen Polihidroksimetil furfural (PHMF) Reçine içerikli MgO-C Refrakterlere Ait Soğuk Basma Mukavemeti Test Sonuçları



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.7. Fenol ve pirinç kabuğu biyoyağı içerikli MgO-C refrakterlere Ait 3-noktalı eğme Test Sonuçları

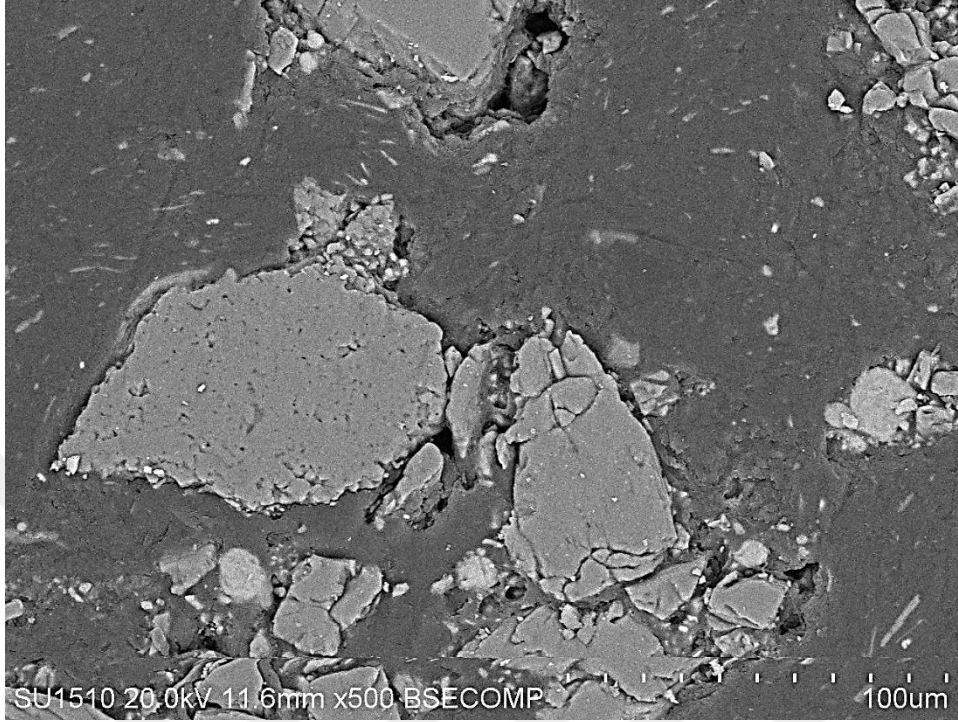
Şekil 4.6 ve 4.7’de 3 noktalı eğme testi ile soğuk basma mukavemeti test sonuçlarının benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Fenol içeriği arttıkça refrakter tuğlalarda mukavemet değerleri (soğuk basma ve 3 noktalı eğme), elastik modülü değerleri ve tokluk değerleri artmakta; pirolitik sıvı girdisi kullandığında bu değerler azalmaktadır. En yüksek mukavemet değerine R kodlu endüstriyel fenolik reçine içerikli MgO-C refrakter malzemelerde ulaşılmıştır. Pirinç kabuğu biyoyağı içerikli refrakterlerde en düşük yoğunluk ve mukavemet, elastik modülü, tokluk değerlerine ulaşılması sonucunda, fenol içeriğinin refrakter tuğla bağlayıcılarında daha iyi bağlanmaya sebep olduğu, pirolitik ürünlerin girmesiyle malzemenin bağlayıcılık özelliği göstermediği taneler arası bağların zayıf olduğu ve dolayısıyla birbirinden rahatlıkla ayrıldığı düşünülmektedir.

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, fenol içeriği arttıkça refrakter tozlarına daha iyi yapışarak daha güçlü bir bağlanma sağladığı ve yoğunluk değerini arttırdığı, ısıl işleme daha iyi koklaşma sağlayarak daha güçlü bir bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir. Dolayısı ile, %100 fenolden sentezlenen reçine (F), biyoyağ+fenolden sentezlenen reçineye (PF) göre daha iyi bağlayıcı özellik göstermiş, daha yüksek yoğunluk ve sonrasında daha yüksek mekanik özelliklerin (mukavemet, elastik modülü, tokluk) elde edilmesi sağlanmıştır. Bu durumda bağlayıcı sıvılarda fenol içeriği arttıkça refrakter tozlarına daha iyi yapışarak daha güçlü bir bağlanma sağlamış ve yoğunluk değerini arttırmış, ısıl işleme daha iyi koklaşma sağlayarak daha güçlü bir bağ oluşturmuştur.

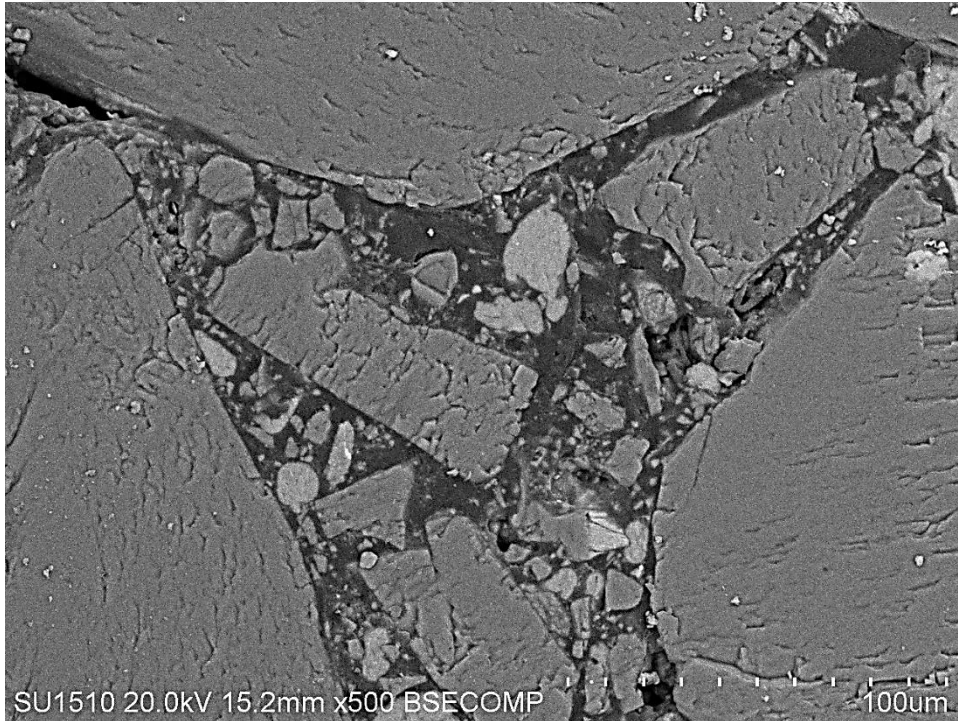
4.5. SEM Mikroyapı Analiz Sonuçları

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, endüstriyel reçine ile üretilen MgO-C refrakterlerde karbon ve manyezit tanelerinin arayüzeylerinde iyi bir bağlanmanın olduğu görülmektedir. Genel olarak fenol içeriği daha yüksek olan pirinç kabuğu pirolizinden elde edilen pirolitik sıvısının kullanıldığı P1, P2 ve P3 kodlu refrakterlerde mikroçatlak oluştuğu ve gözeneklerin var olduğu görülmektedir. F kodlu, %100 fenolden sentezlenen reçinenin kullanıldığı refrakterde ise pirolitik sıvıların kullanıldığı refrakterlere (P kodlu refrakterler) göre, endüstriyel reçinenin kullanıldığı refraktere (R kodlu) benzer şekilde manyezit ve karbon taneleri arasında oldukça iyi bağlanmanın olduğu, gözenek ve mikroçatlak miktarının daha az olduğu görülmektedir (Şekil 4.8-4.13). Bağlayıcı olarak kullanılan sıvılarda, Fenol içeriğinin artmasının daha iyi bir

bağlama sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Mikroyapı görüntüleri de yoğunluk testi sonuçlarını doğrulamaktadır.

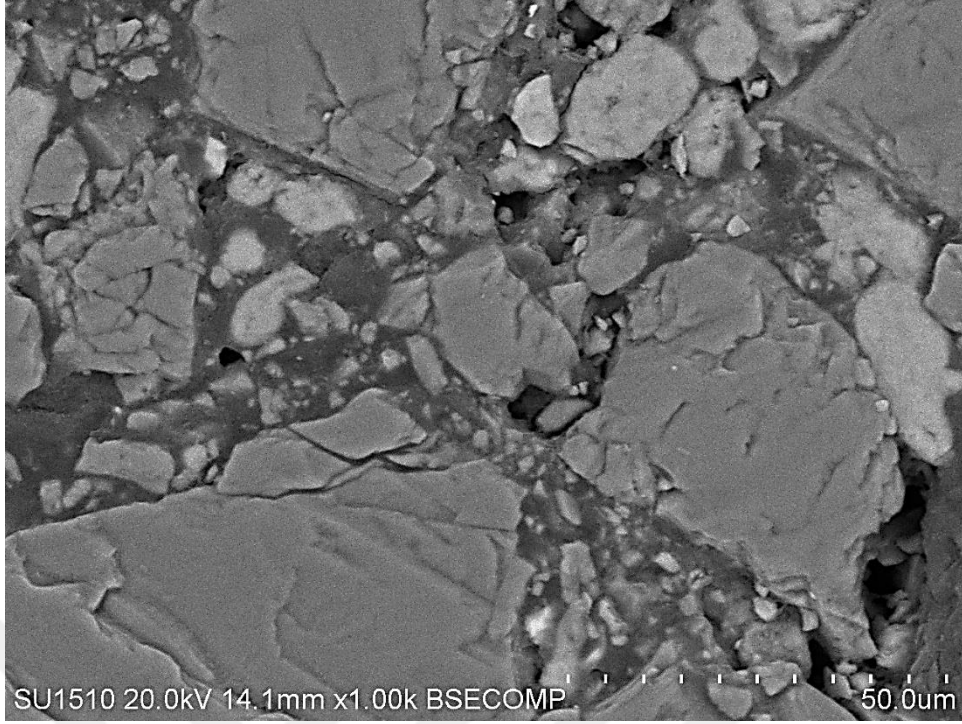


(a)

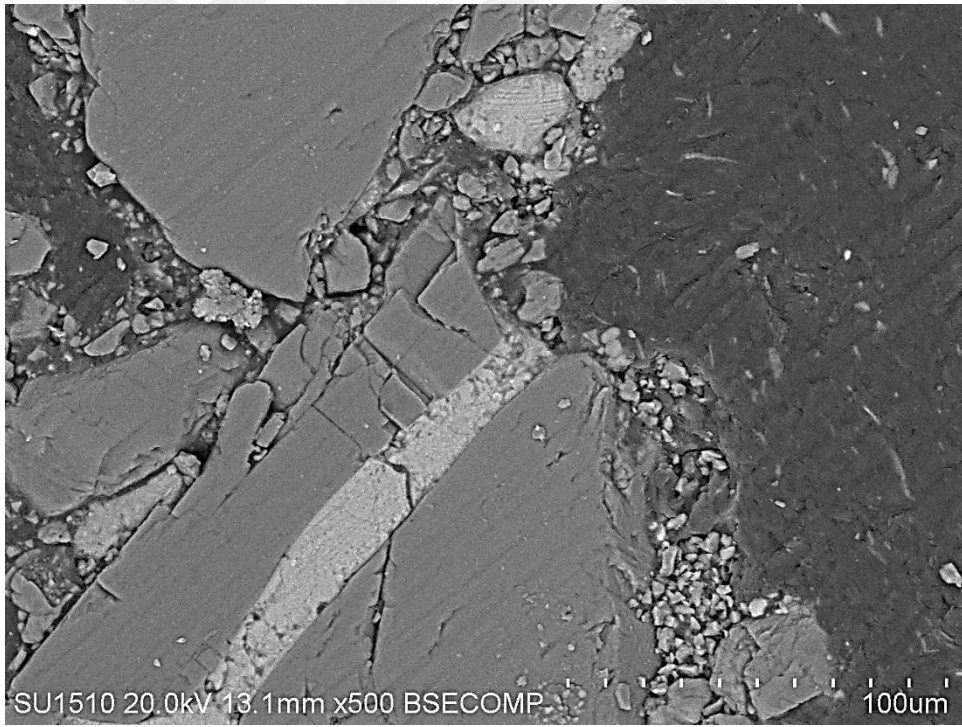


(b)

Şekil 4.8. a) R, b) P1, c) P2, d) P3, e) F kodlu refrakterlere ait geri yansıyan elektron görüntüleri (500X).

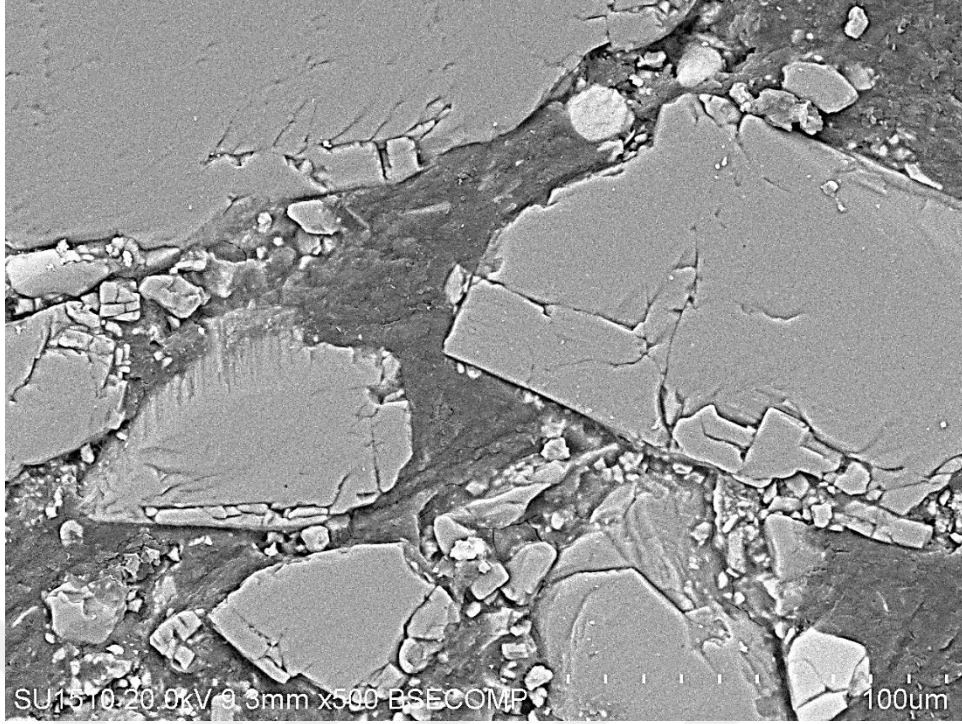


(c)



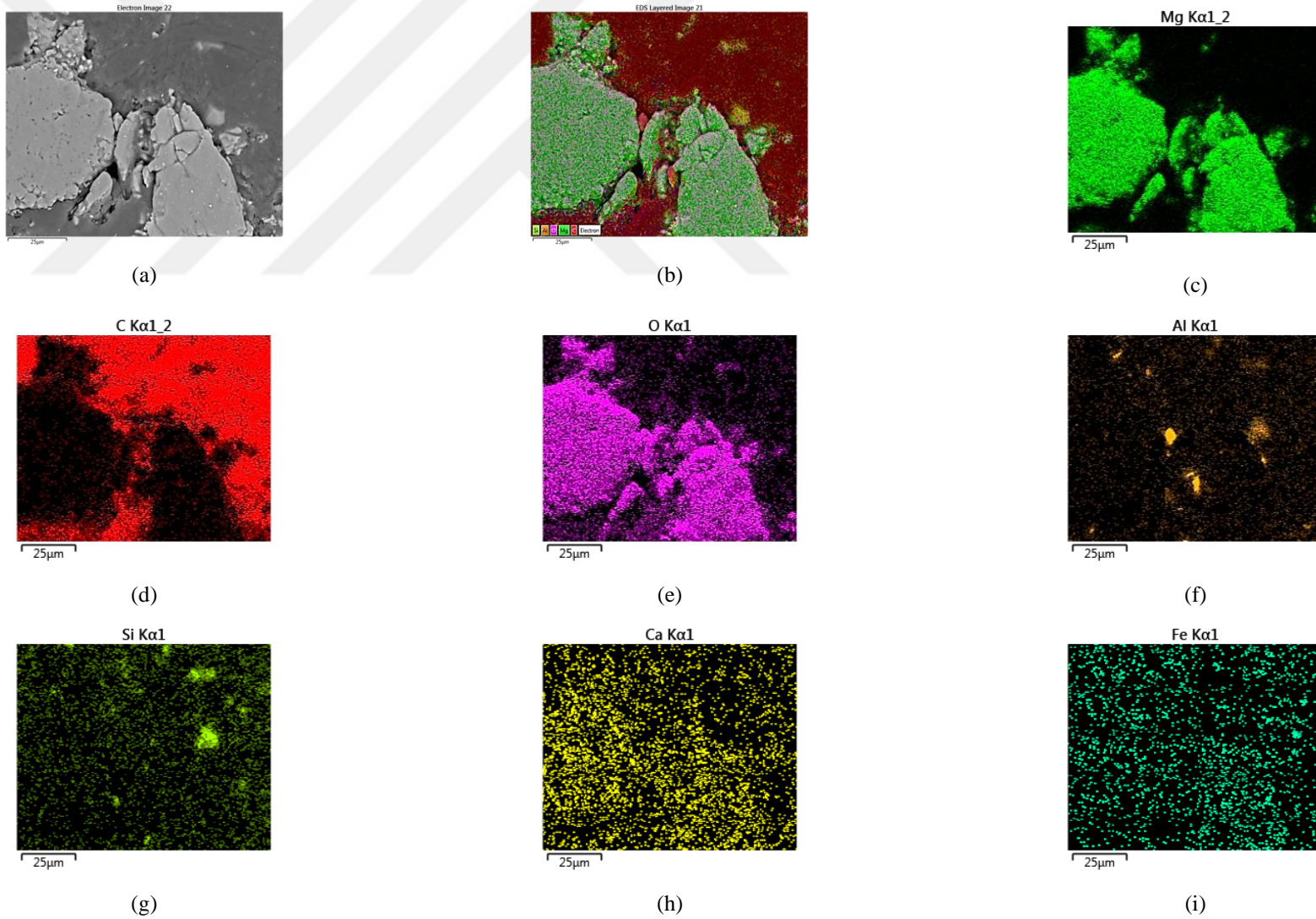
(d)

Şekil 4.8. (Devam) . a) R, b) P1, c) P2, d) P3, e) F kodlu refrakterlere ait geri yansıyan elektron görüntüleri (500X).

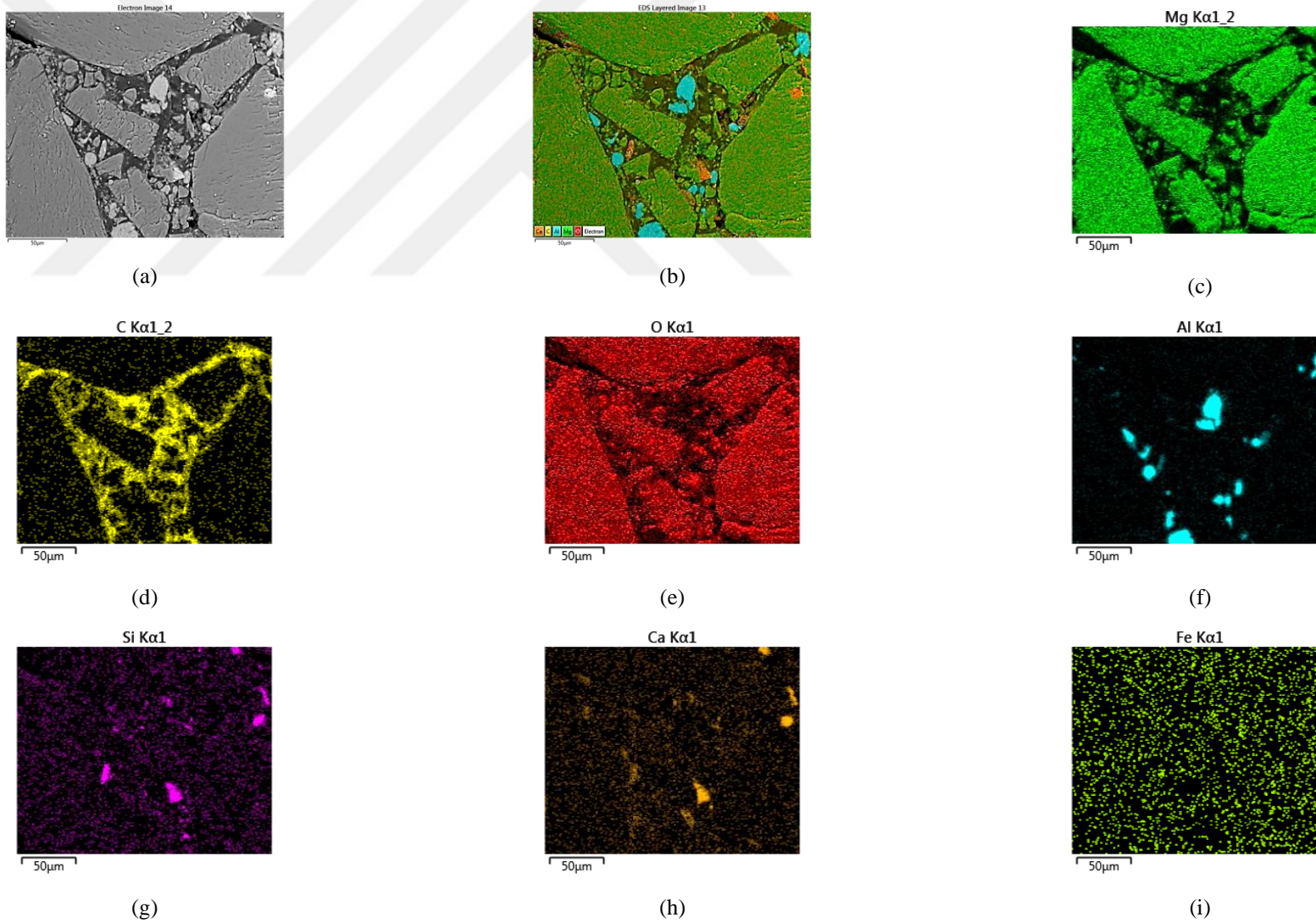


(e)

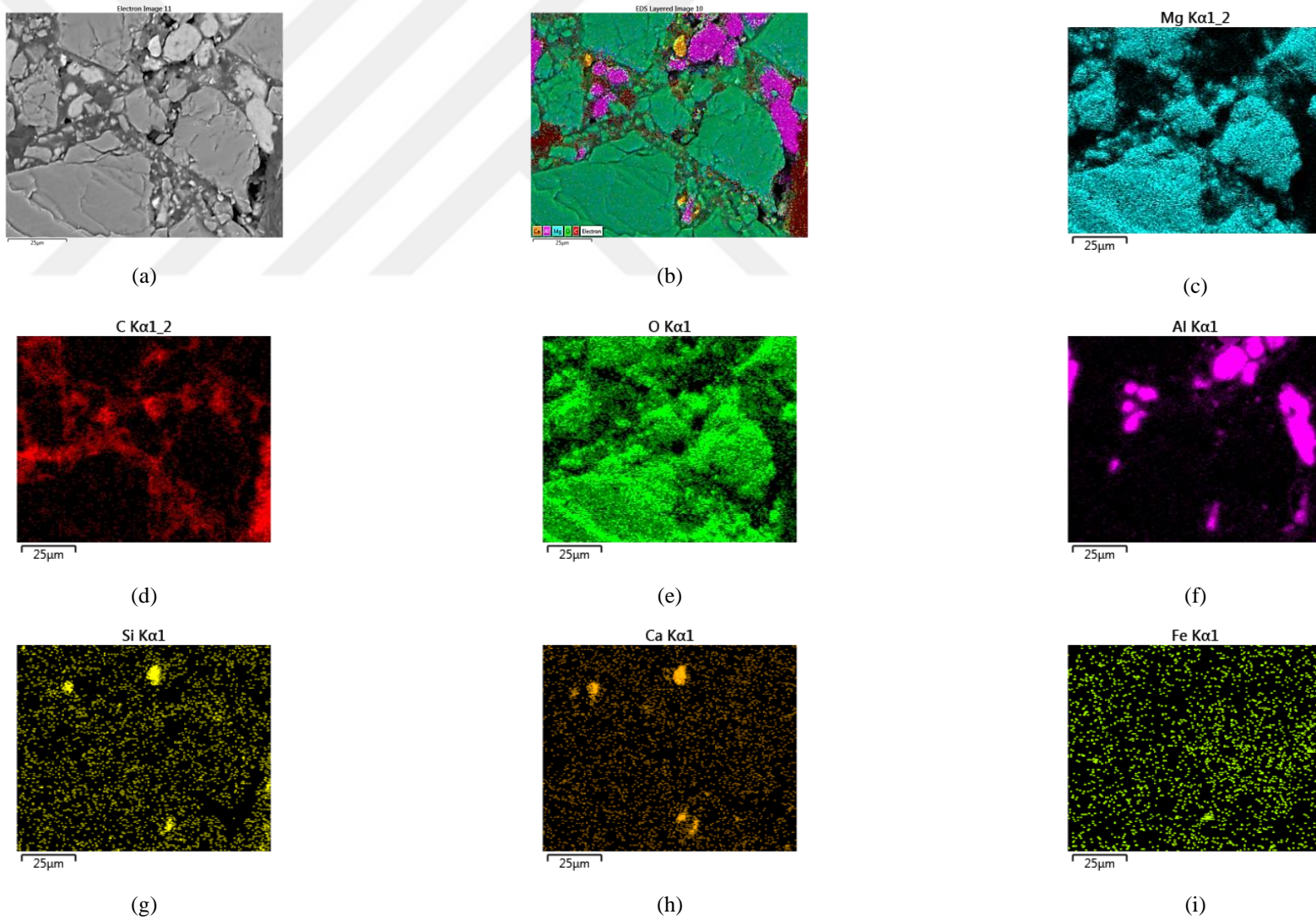
Şekil 4.8. (Devam). a) R, b) P1, c) P2, d) P3, e) F kodlu refrakterlere ait geri yansıyan elektron görüntüleri (500X).



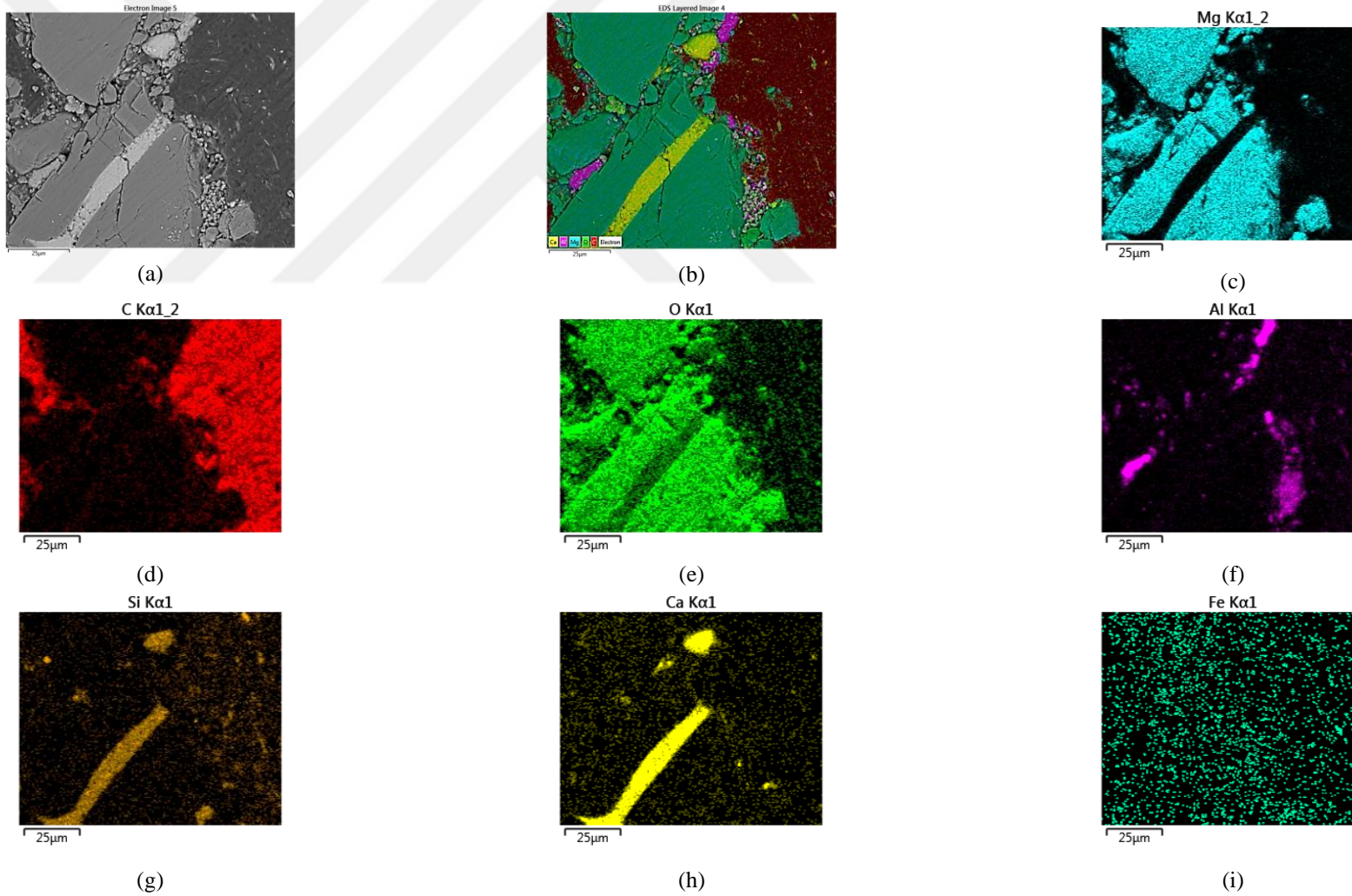
Şekil 4.9- Referans (R) refrakter malzemeye ait a) Mikroyapı, b) renkli mikroyapı, elementel dağılım: c) Mg, d) C, e) O, f) Al, g) Si, h) Ca, i) Fe



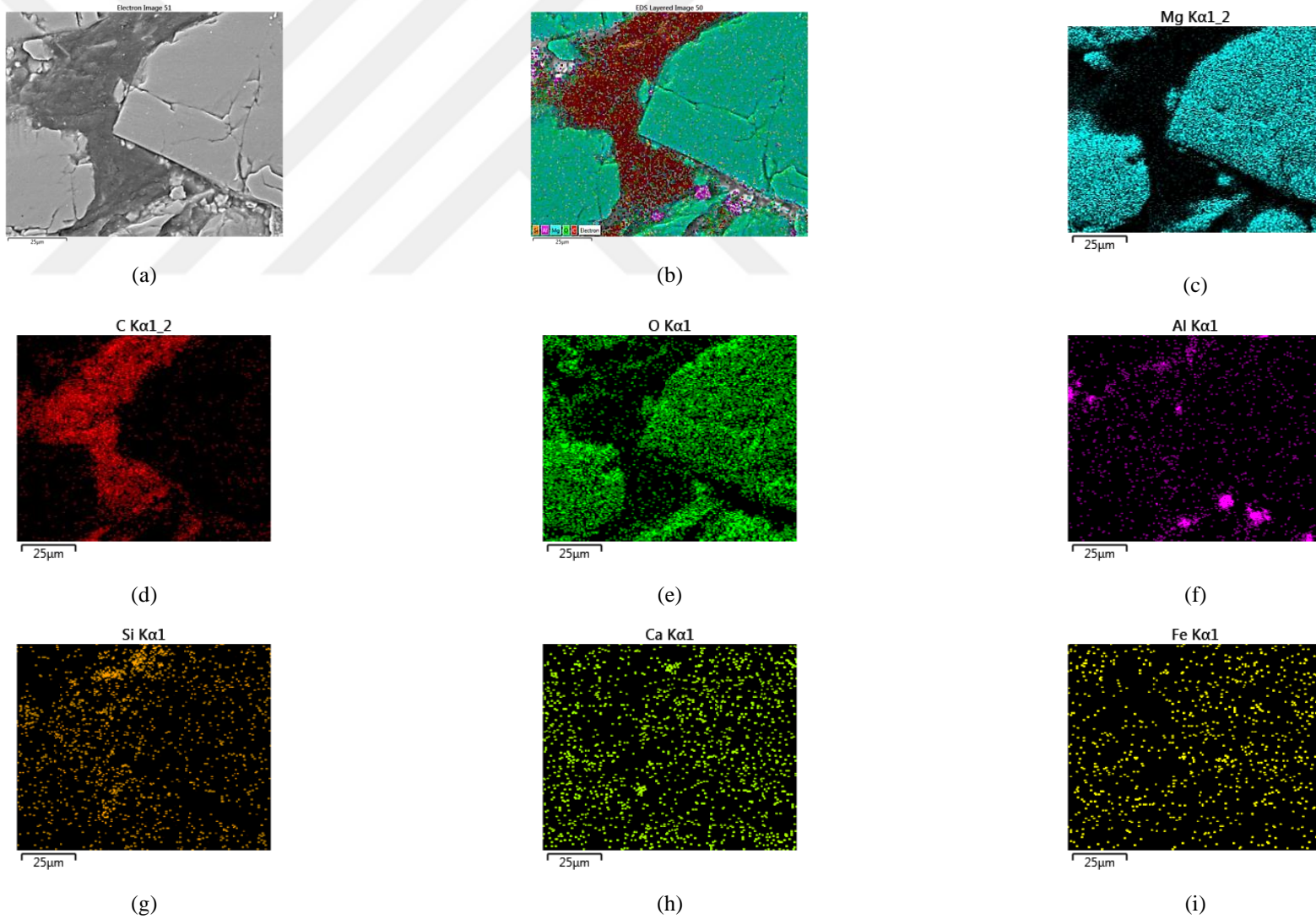
Şekil 4.10.- P1 refrakter malzemeye ait a) Mikroyapı, b) renkli mikroyapı, elementel dağılım: c) Mg, d) C, e) O, f) Al, g) Si, h) Ca, i) Fe



Şekil 4.11. P2 refrakter malzemeye ait a) Mikroyapı, b) renkli mikroyapı, elementel dağılım: c) Mg, d) C, e) O, f) Al, g) Si, h) Ca, i) Fe



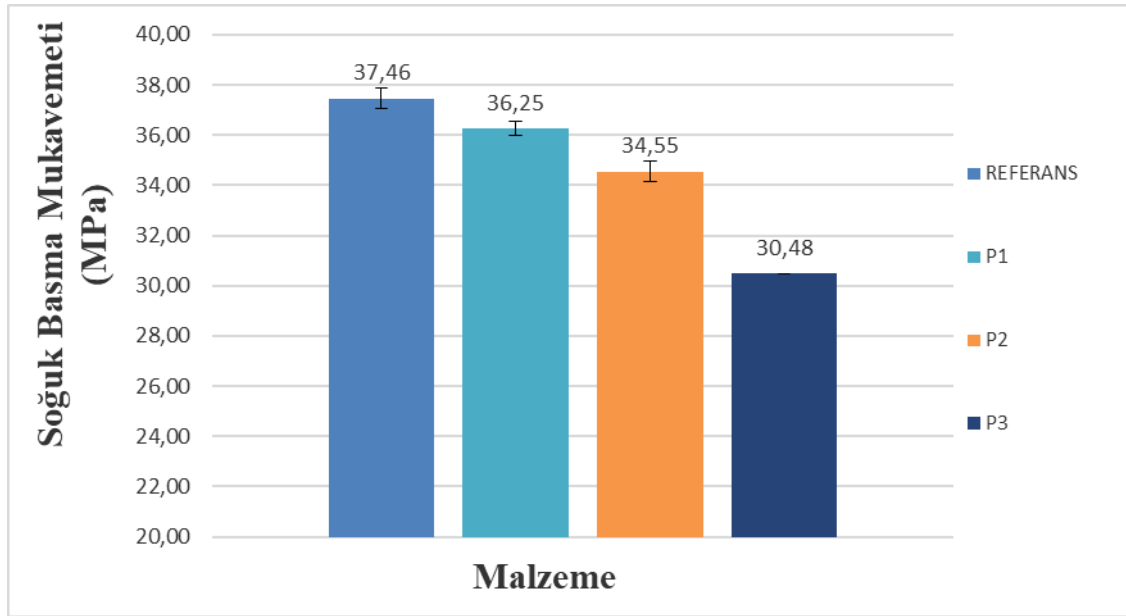
Şekil 4.12. P3 refrakter malzemeye ait a) Mikroyapı, b) renkli mikroyapı, elementel dağılım: c) Mg, d) C, e) O, f) Al, g) Si, h) Ca, i) Fe



Şekil 4.13. F refrakter malzemeye ait a) Mikroyapı, b) renkli mikroyapı, elementel dağılım: c) Mg, d) C, e) O, f) Al, g) Si, h) Ca, i) Fe

4.6. MgO-C Refrakter Tuğla Malzemelerin Isıl Şok Test Sonuçları

Isıl şok testi sonrası SBM sonuçlarına göre en fazla SBM değerine, endüstriyel fenolik reçine ile bağlanan R kodlu refrakter malzemede ulaşılmıştır. Ayrıca biyoyağ yüzdesi arttıkça SBM değerleri azalmıştır (Şekil 4.14).

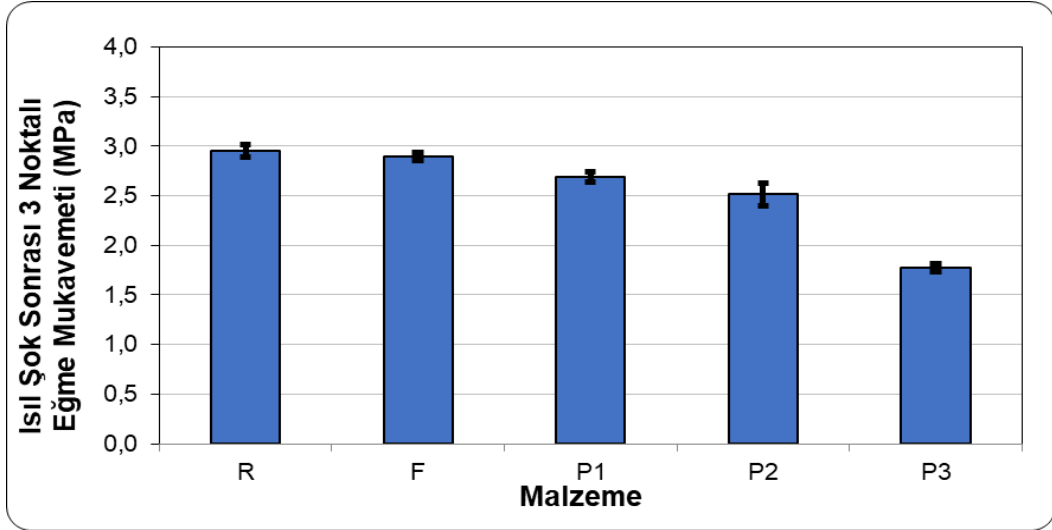


Şekil 4.14. Isıl şok testi sonrası, biyoyağ içerikli MgO-C Refrakterlere Ait Soğuk Basma Mukavemeti Test Sonuçları

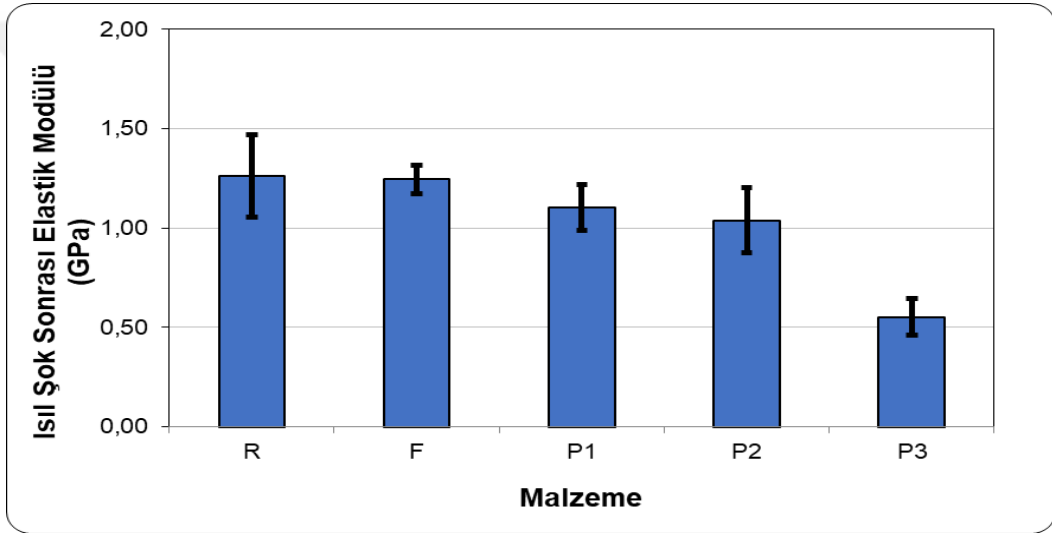
Isıl şok testleri yapılan MgO-C refrakter tuğla kompozisyonlarının 3-noktalı testi sonuçları (Şekil 4.15) gösterilmektedir.

Isıl şok testi sonucunda MgO-C refrakter numunelerinin reçine ve grafit ile üretilmiş olan R kompozisyonu için en yüksek basma mukavemeti, 3-noktalı eğme mukavemeti, elastik modülü ve tokluk değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.9). Fenol içeriği arttıkça refrakter tozlarına daha iyi yapışarak daha güçlü bir bağlanma sağladığı, ısıl işlemle daha iyi koklaşma sağlayarak daha güçlü bir bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir.

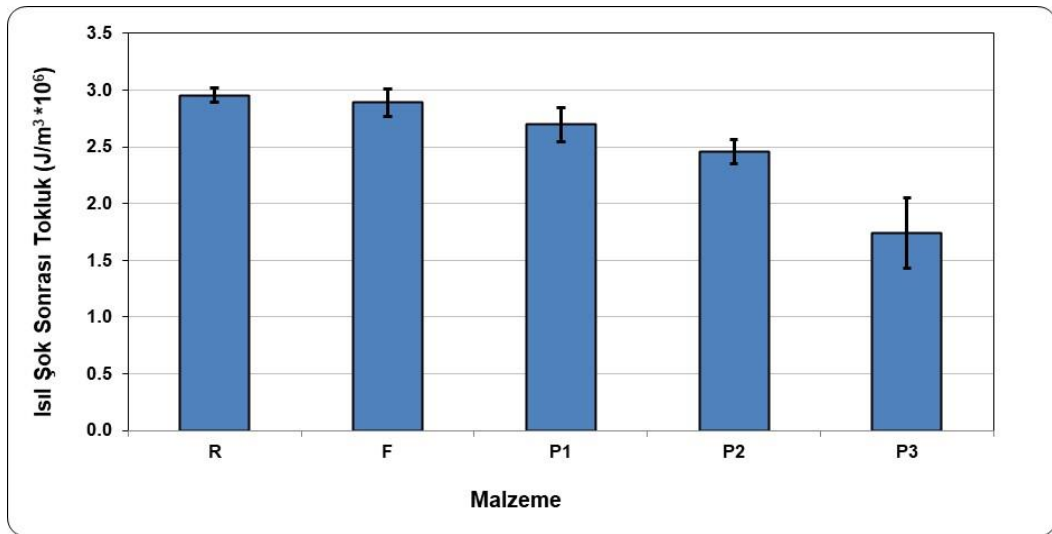
Genel olarak bakıldığında tüm kompozisyonların ısıl şok sonrası mukavemet değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Isıl şok sonrası, sentezlenen fenol (F) içerikli refrakterler biyoyağ içerikli (P kodlular) refrakterlerden daha yüksek mukavemet, tokluk ve elastik modülü içermektedir. Daha önceden olan çatlakların ısıl şok ile birlikte daha fazla artışı, aradaki bağların daha zayıf olduğu ve ısıl şok sonrası mukavemet değerlerini azalttığı düşünülmektedir.



(a)



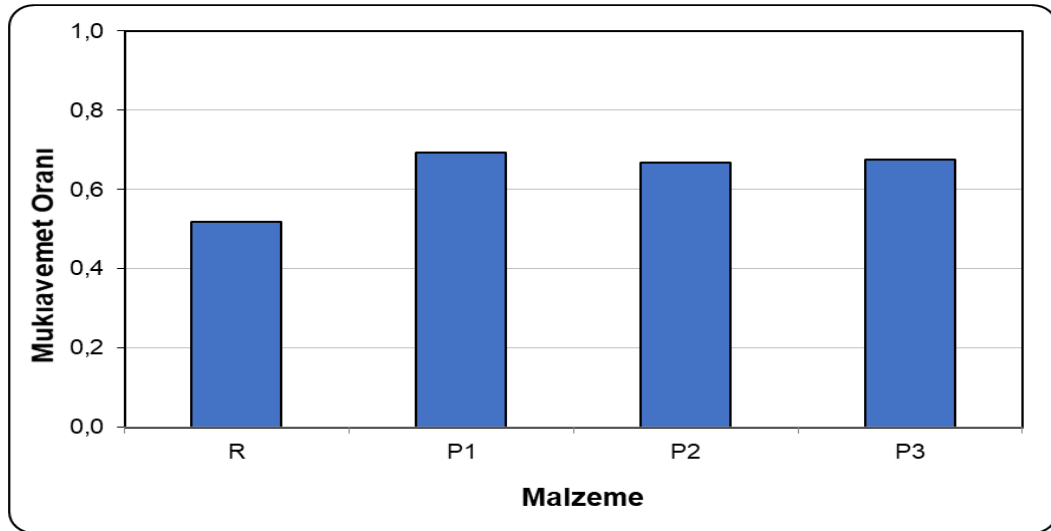
(b)



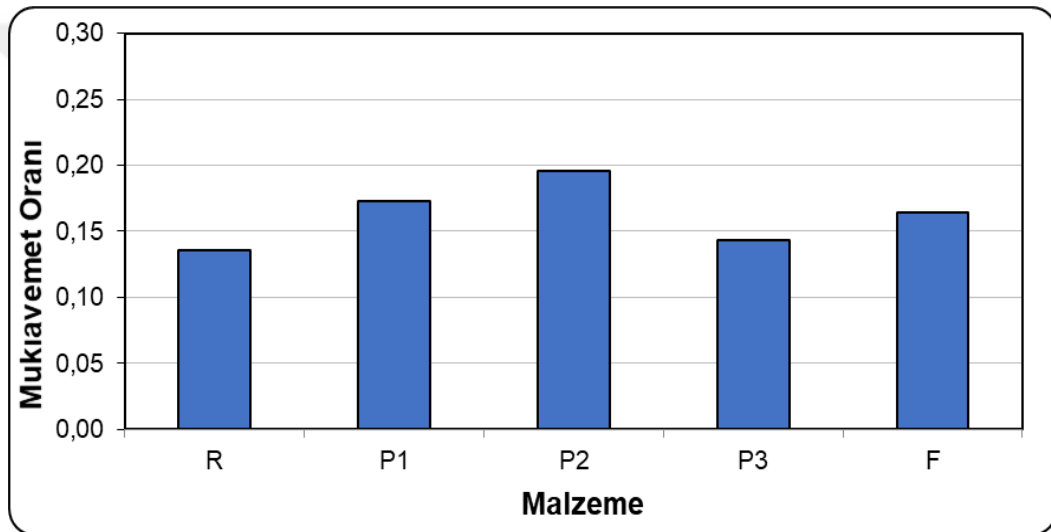
(c)

Şekil 4.15. Isıl Şok Sonrası biyoyağ ve fenol içerikli refrakterlere ait (a) 3 Nokta Eğme Mukavemeti (b) Elastik Modülü ve (c) Tokluk Değerleri

Soğuk basma veya 3 noktalı eğme mukavemet oranları, termal şok testinden sonraki mukavemetlerin, termal şok testi öncesi mukavemetlere bölünmesiyle belirlenmiştir (Şekil 4.16). Mukavemet oranı, kompozisyonların ısı şok sonrası % ne kadar mukavemetini koruyabildiğini göstermektedir. Farklı kompozisyonlardaki MgO-C refrakter malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 4.16); başlangıç mukavemet değerleri R ve F'ye göre daha düşük olmasına rağmen, genel olarak pirolitik sıvı girdileri olan P1, P2 ve P3 numunelerinin ise daha yüksek mukavemet oranı değerlerine sahip oldukları saptanmıştır (örneğin, SBM için yaklaşık % 70 üzerinde bir mukavemet oranı). Isıl şok testinden sonra oluşan çatlakların sınırlı uzunlukta olması ve/veya yoğunluğun artmasının, pirolitik sıvının 1000 °C gibi yüksek sıcaklıkta termal şok testinde grafit ve MgO taneleri arasında daha iyi bağlanma özelliklerine sahip olmasının bu sonuca sebep olduğu düşünülebilir.



(a)

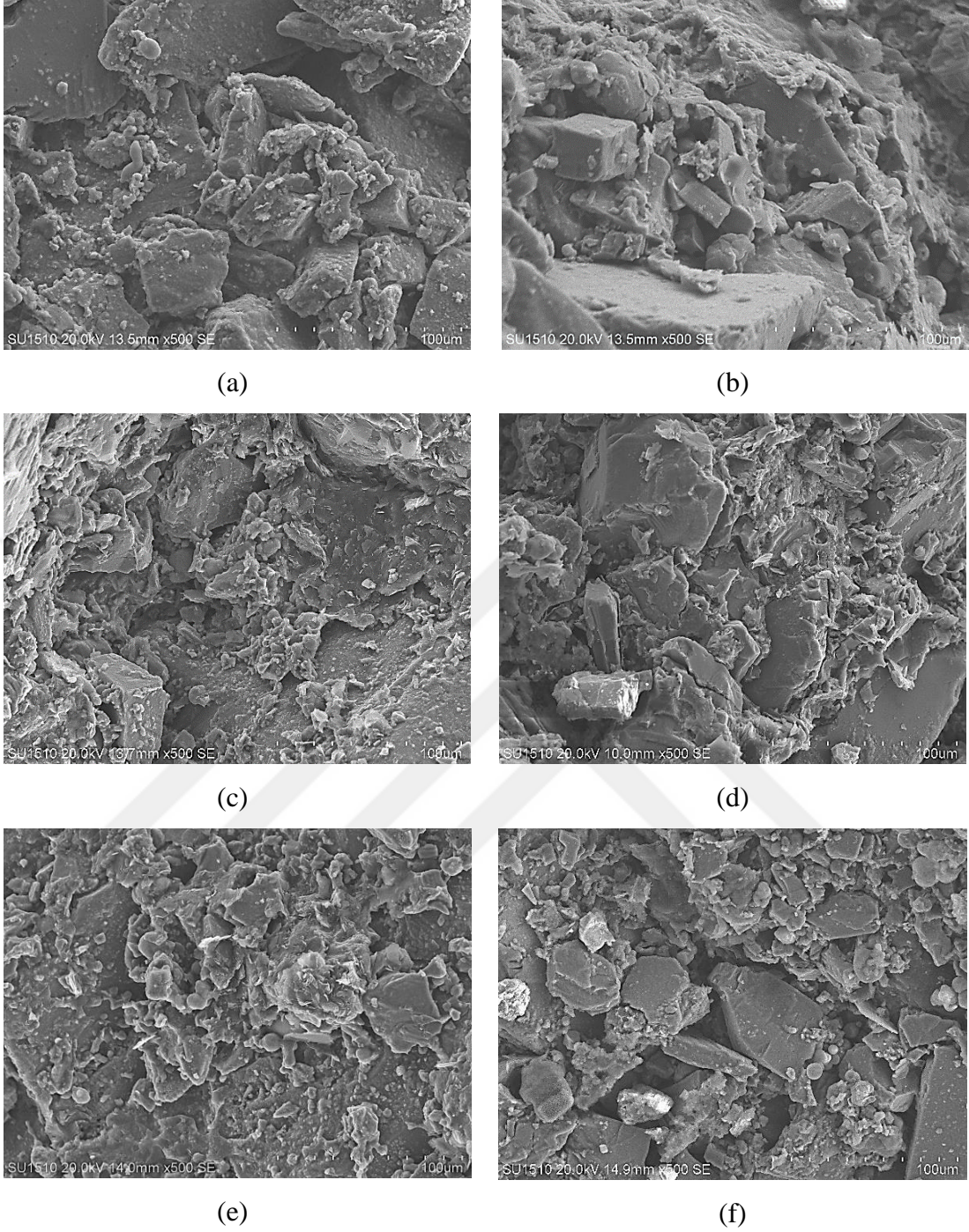


(b)

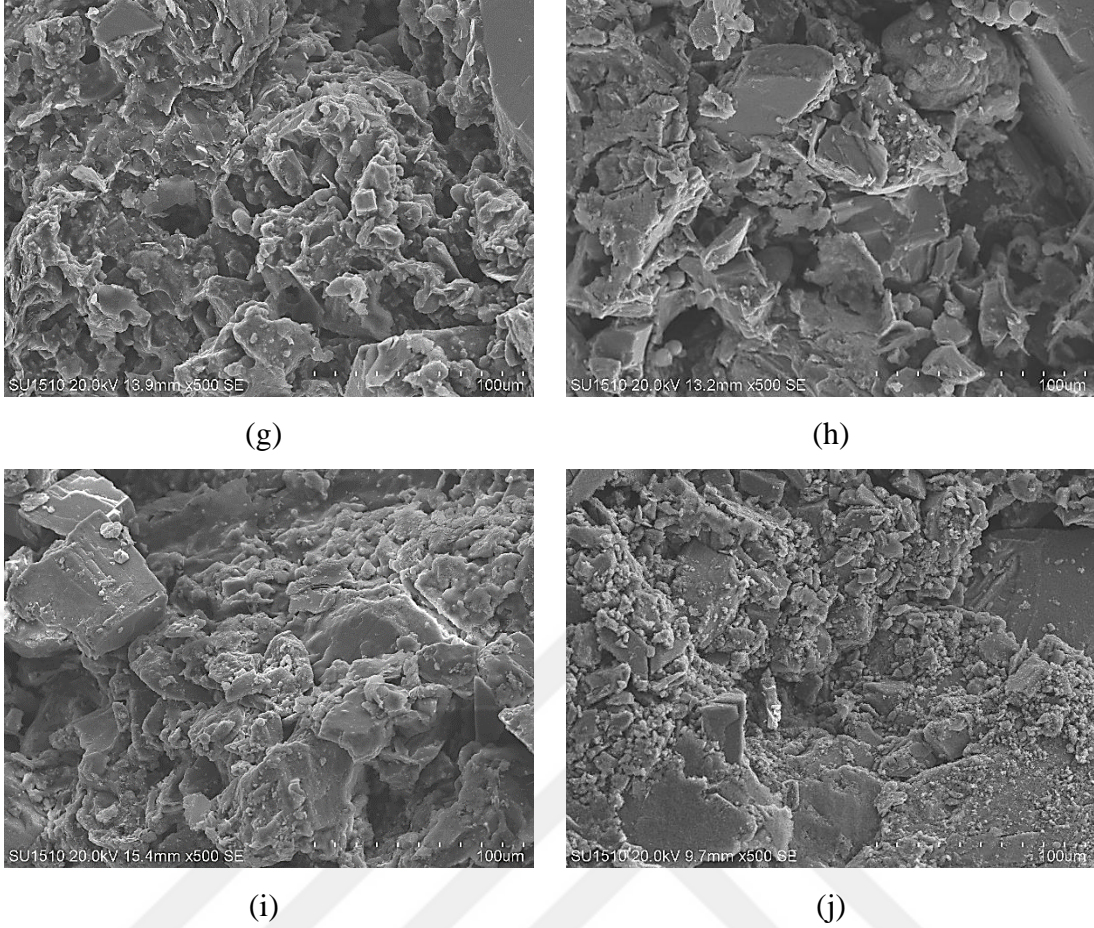
Şekil 4.16. a) SBM testi ile ve b) 3 Nokta Eğme Testi ile Elde Edilen, Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı Grafikleri

4.7. SEM Kırık Yüzey Analiz Sonuçları

Isıl şok testi öncesi ve sonrası kırık yüzey görüntüleri incelendiğinde, R ve F kodlu referans refrakter malzemelerinde, termal şok testinden öncesinde baskın şekilde tane içi kırılmalar gözlenirken; ısıl şok testi sonrasında elde edilen kırık yüzey görüntülerinde orta ve büyük MgO tanelerinde tane içi, daha küçük MgO tanelerinde ise taneler arası kırılma tipi görülmektedir. Özellikle ısıl şok sonrası, F kodlu refrakterde taneler-arası kırılma tipi daha fazla gözlenmektedir (Şekil 4.17 a-b ve i-j).



Şekil 4.17. a) Isıl şok öncesi R, b) Isıl şok sonrası R, c) Isıl şok öncesi P1, d) Isıl şok sonrası P1, e) ısı şok öncesi P2, f) ısı şok sonrası P2, g) ısı şok öncesi P3, h) ısı şok sonrası P3, i) ısı şok öncesi F, j) ısı şok sonrası F refrakterlerine ait kırık yüzey SEM ikincil elektron görüntüleri (500X).



Şekil 4.17 (Devam). a) Isıl şok öncesi R, b) Isıl şok sonrası R, c) Isıl şok öncesi P1, d) Isıl şok sonrası P1, e) ısı şok öncesi P2, f) ısı şok sonrası P2, g) ısı şok öncesi P3, h) ısı şok sonrası P3, i) ısı şok öncesi F, j) ısı şok sonrası F refrakterlerine ait kırık yüzey SEM ikincil elektron görüntüleri (500X).

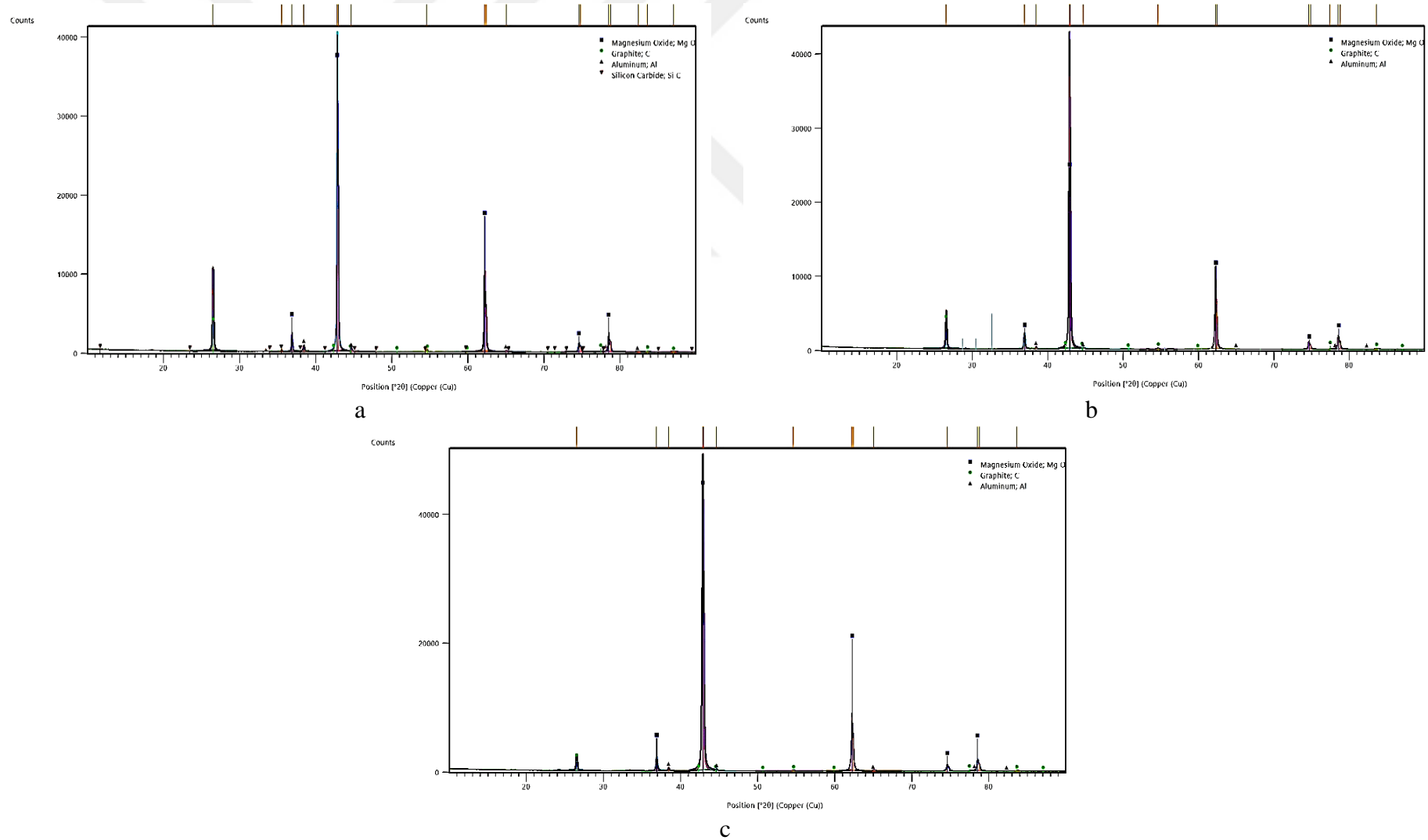
Pirolitik sıvı içerikli refrakter malzemelerde genel olarak, ısı şok öncesi tane içi ve özellikle küçük tanelerde taneler arası kırılma tipleri gözlenirken (Şekil 4.17 c-h), ısı şok sonrası tane içi kırılmanın baskın olduğu ve hatta tane içi derin çatlakların daha net şekilde olduğu görülmektedir. P kodlu refrakterlerde tane içi daha yüksek enerji ile kırılabilmesi sebebi ile daha yüksek mukavemet oranına sahip olduğu düşünülmektedir.

4.8. MgO-C Refrakter Tuğla Malzemelerin XRF ve XRD Sonuçları

Çizelge 4.2. MgO-C refrakterlere ait XRF analiz sonuçları

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	ZnO	CuO	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO
R	85.4257	6.7296	3.4416	2.5966	1.1493	0.3703	0.0035	0.0078	0.1100	0.0736	0.0504	0.0320	0.0069	0.0028
P3	91.4258	3.4988	1.8232	1.9706	0.9920	0.1244	0.0025	0.0040	0.0575	0.0634	0.0182	0.0119	0.0056	0.0019
F	91.7794	2.5133	2.0474	2.2309	1.0025	0.2273	0.0021	0.0037	0.0647	0.0597	0.0441	0.0155	0.0072	0.0021

Çizelge 4.2 incelendiğinde; üretilen MgO-C refrakterlerde ağırlıkça en fazla MgO olduğu görülmektedir. Sentezlenen fenol (F) ve pirolitik sıvı ile (P3) üretilen refrakterlerde, referans malzemesine göre Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅ v.b oksitlerin oranları daha düşük iken, MgO oranı daha fazladır. Sentezlenen fenol (F) ve ticari fenolik reçine (R) içerikli refrakterlerde SO₃, CaO, Fe₂O₃ gibi safsızlıkların az da olsa daha fazla olduğu da görülmektedir. Şekil 4.18 incelendiğinde, biyoyağ kullanılarak (P3) ya da fenol içerikli bağlayıcı kullanarak (R ve F) üretim yapılması durumunda oluşan fazlarda bir değişim olmadığı, genel olarak tuğlanın ana bileşenleri olan MgO ve grafit fazları ile antioksidant olarak katılan Al fazına ait pikler olduğu görülmektedir.



Şekil 3.23. a) R, b) F, c) P3 kodlu refrakterlerin XRD analiz sonuçları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yapılan çalışmalarda pirinç kabuğunun alternatif reçine olarak belirlenmesi için piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyde pirolitik sıvının artmasıyla gözenek miktarının arttığı, yoğunluk ve mukavemet değerlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak, pirinç kabuğu pirolizi ile elde edilen biyoyağ ile MgO taneler arasında bağlanmanın az olmasından kaynaklı olduğu söylenebilir.

MgO-C refrakter kompozisyonlarındaki açık gözenek miktarının azalmasıyla yoğunluk miktarı artmaktadır. Genel olarak kompozisyonlarda ticari reçine ve sentezlenen fenolün bağlayıcı olarak kullanılması durumunda pirolitik biyoyağ kullanılan MgO-C refrakterlere göre, SBM, yoğunluk, elastik modülü, tokluk, 3 noktalı eğme mukavemeti ile ısıl şok sonrasındaki mukavemet değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiş ve SEM görüntülerinde ise taneler arasındaki bağlanmanın da daha iyi olduğu gözlenmiştir. Kompozisyonlarda pirolitik sıvının artmasıyla bu değerler azalmıştır. Sıvı fazdaki ürünün tanelerde ıslatma ile bağlanma özelliğini pek gösteremediği için yoğunluğunun azaldığı dolayısıyla gözenek miktarını da arttığı düşünülmektedir. Bağlayıcı olarak kullanılan sıvı ürün içerisindeki Fenol içeriğinin, MgO-C refrakter malzemelerin gözeneklilik, yoğunluk, mukavemet, elastik modülü, tokluk değerlerine önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Isıl şok testinde 1000 °C sıcaklıkta ticari reçinenin ve sentezlenen fenolün kullanılmasıyla mukavemet oranı değerlerinin azaldığı, pirolitik sıvının eklenmesiyle mukavemet oranı değerinde artma olduğu görülmüştür. Isıl şok sonrasındaki oluşan bu değerlerin elde edilmesine, malzemede oluşan çatlakların sınırlı miktarda olması ya da 1000 °C sıcaklığa kadar ulaşan pirolitik sıvı ürünün eklenmesiyle grafit ile MgO taneleri arasındaki bağlayıcılığın iyi olmasının sebep olduğu düşünülmektedir.

SEM kırık yüzey incelemelerine bakıldığında, pirolitik sıvı içerikli refrakter malzemelerde genel olarak, ısıl şok öncesi tane içi ve özellikle küçük tanelerde taneler arası kırılma tipleri gözlenirken, ısıl şok sonrası tane içi kırılmanın baskın olduğu ve

tane içi daha yüksek enerji ile kırılabilmesi sebebi ile yüksek mukavemet oranına sahip olduğu düşünülmektedir.

XRF analiz sonuçların incelendiğinde; biyoyağ kullanılarak (P3) ya da fenol içerikli bağlayıcı kullanarak (R ve F) üretim yapılması durumunda genel olarak tuğlanın ana bileşenleri olan MgO ve grafit fazları ile antioksidant olarak katılan Al fazına ait pikler olduğu görülmektedir.

5.2. Öneriler

Çalışmanın sonucuna bakıldığında ortaya çıkan pirolitik sıvı fazdaki ürünün tek başına kullanılmasının yeterince etkili olmadığı gözlemlenmiş dolayısıyla değişik miktarlardaki reçine ile karıştırılmasıyla kullanımın daha iyi sonuçlar ortaya çıkaracağı düşünülmektedir.

Yüksek sıcaklıktaki pirolitik sıvı fazdaki malzemenin daha yoğun olduğu gözlemlenerek, piroliz sıcaklığının artırılması ya da üretilen pirolitik sıvıya ısıl işlem v.b. iyileştirme işlemleri yapılarak farklı çalışmalar yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Aierbe, A., Echeverrı, J.M., Martin, M.D., Etxeberria, A.M., Mondragon I., 2000. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine. *Polymer*, 41, 6797–6802.
- Akkurt, S. And Leigh H.D., Investigation of the corrosion of MgO-graphite ladle refractories by high lime/silica slags via a laboratory slag test, Clemson University, USA.
- Altıkat, A., 2012, “Fenollerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi ve Toksikite Üzerine Etkisinin İncelenmesi.” Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi FBE*, Erzurum, 3-7.
- Anonim 1 <https://malzemebilimi.net/termal-sok-direnci-nedir-iyilestirilebilir-mi.html> [Ziyaret Tarihi: 08 Kasım 2020].
- Balcı, M, 2010, “Fenol Tayini İçin Elektrokimyasal Yöntem Geliştirilmesi” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-16.
- Balcı, O. M., 2007. Fenolik Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi, Uygulamaları ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Bayrak. E. (2008), “Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü Kullanılarak Sulu Ortamdan Katyonik Boyar Madde Adsorpsiyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi FBE*, Erzurum, 69-70.
- Bostancı, V.M., 2017, “Lastik Kauçuk Atıklarından Piroliz Yöntemi İle Elde Edilen Karbon Ürünlerinin MgO-Karbon Refrakter Tuğlalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi FBE*, Konya, 36-37.
- Cardona, F., Aravinthan, T., Moscou, C., 2010. Modified PF Resins for Composite Structures with Improved Mechanical Properties. *Polymers & Polymer Composites*, 18, 6.
- Carey, F.A., 2001. Organic Chemistry. McGraw-Hill Companies, 1106, New York, USA.
- Choi, M. H., Byun, H. Y., Chung I. J., 2002. The effect of chain length of flexible diacid on morphology and mechanical property of modified phenolic resin. *Polymer*, 43, 4437-4444.
- Çınar, M., 2015, Çimento Esaslı Enjeksiyon Harcına Farklı Su – Çimento Oranları ile Farklı Oranlardaki Pirinç Kabuğu Tozu Katılarak Reolojik Özelliklerinin Üzerindeki Etkisini İnceleme, Yüksek Lisans Tezi, *İnşaat Mühendisliği Bölümü, Hasan Kalyoncu Üniversitesi*. Gaziantep.
- Faghihi-Sani, M.A. and Yamaguchi, A., 2002, Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks, *Ceramic International*, 28, 835.

- Franklin, S.A. and Tucker, B.J.S., 1995, Hot strength and thermal shock resistance of magnesia-carbon refractories, *British Ceramic Transactions*, 94, n4, 151.
- Gürçan, C., 2002, Doğru akım elektrik ark fırınında ergimiş magnezya üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Hirano, K., Asami, M., 2012. Phenolic resins—100 years of progress and their future. *Reactive & Functional Polymers*.
- Hossain, M.S., Islam, M.R., Rahman M.S., Kader, M.A., Haniu, H. (2017). Biofuel from Co-pyrolysis of Solid Tire Waste and Rice Husk. *Energy Procedia*, 110: 453-458
- Huang, J., Xu, M., Ge, Q., Lin, M., Lin, Q., Chen, Y., Chu, J., Dai, L., Zou, Y., 2005. Controlled Synthesis of High-Ortho-Substitution Phenol-Formaldehyde Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 652–658.
- Ibeh, C.C., 1998. Phenol-Formaldehyde Resins. *Handbook of Thermoset Plastics*, Second Edition Sidney H. Goodman. Noyes Publications, West wood, New Jersey, U.S.A., 25-32.
- İnce, O., 1989, Demir çelik endüstrisinde kullanılan polimer bağlı magnesitkarbon tuğlaların gelişimi, *Metalurji Dergisi*, 61, 57-59.
- Knop and L. A. Pilato, 1985. *Phenolic Resins-Chemistry, Applications and Performance*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin. ISBN: 978-3-662-02429-4, 316s.
- Lee, W.E. and Moore, R.E., 1998, Evaluation of in situ refractories in the 20th century, *Journal of the American Ceramic Society*, 81, n6, 1403,1404.
- Lia, X., Rigaud M. and Palco, S., 1995, Oxidation kinetics of graphite phase in magnesia-carbon refractories, *Journal of the American Ceramic Society*, 78, n4, 966.
- Lopez, M., Blanco, M., Vazquez, A., Gabilondo, N., Arbelaiz, A., Echeverria, J.M., Mondragona, I., 2008. Curing characteristics of resol-layered silicate nanocomposites. *Thermochimica Acta* 467, 73–79.
- Mindivan, F, 2013, Fenolik Reçine ve Modifiye Edilmiş Kil/Reçine Kompozitlerinin Hazırlanması ve Yapısal, Termal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum 7-19
- Nicholson J.W., *The Chemistry of Polymers*, Third Edition, RCS Publishing, UK, 2006.
- Odian, G., 1991. *Principles of Polymerization*, 3rd edition, Wiley-Interscience: New York.
- Orhan, O., 2006, Yerli Ham Bor Cevherinden Kalsiyum Hekzaborür Üretimi ve Refrakterlerde Antioksidan Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi FBE*, İstanbul, 21-22.

- Özen, İ., 1992, Magnezit-Karbon Refrakterlerde Granülasyon İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Özlısoylu. İ., 2016, Üre Formaldehit Tutkalının Sodyum-Karboksimetilselüloz ile modifikasyonun Yonga Levhaların Bazı Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi FBE*, Bartın, 82-83
- Peretz, I. and Brezny, B., 1992, Magnesia-carbon refractories for BOF converters, *American Ceramic Society Bulletin*, 71, n9, 1383-1390.
- Polijansek, I. Krajnc M., 2005. Characterization of Phenol Formaldehyde Prepolymer Resins by In FT-IR Spectroscopy. *Acta Chim. Slov*, 52, 238-244.
- Refrakter Teknik Birliği, 1998, Refrakter El Kitabı, Japonya.
- Taşdelen, H., 2013, KTÜ, *Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, Seramik malzemelerin su emme, yığın (bulk) ve görünür yoğunluklarının belirlenmesi, Laboratuvar Föyü.
- Uchida, S. and Ichikawa K., 1998, High-temperature properties of unburned MgO-C bricks containing Al and Si powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 81, n11, 2910.
- Ünal, N., 1989, Bazik oksijen konverterlerinde grafitli magnezya kullanımı, *Metalurji Dergisi*, 61, 60,61.
- Wang, J., Laborie, M.P.G., Wolcott, M. P., 2005. Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol–formaldehyde resins. *Thermochimica Acta* 439, 68–73.
- Zenci, S., 2018, Antioksidan İlavelerin Magnezya Karbon Tuğlaların Malzeme Özelliklerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi FBE*, Karabük, 25-26.
- Zhang, X., Shen, L., Xia, X., Wang, H., Du, Q.,2008. Study on the interface of phenolic resin/expanded graphite composites prepared via in situ polymerization. *Materials Chemistry and Physics* 111, 368–374.
- Zheng Ji-lu (2007). Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk: Yields and Related Properties and Improvement of the Pyrolysis System. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80: 30-35
- Zhou, G., Movva, S., Lee, L. J., 2008. Nanoclay and Long-Fiber-Reinforced Composites Based on Epoxy and Phenolic Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3720–3726.

Bu tez çalışmasında 191219001 numaralı Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi'nden faydalanılmıştır.