

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Termal Santrallerden Elde Edilen Uçucu Kül Tabanlı Nanopartiküllerin
Türlerinin Belirlenmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Termoplastik Nanokompozit
Dolgu Malzemesi Olarak Kullanım Potansiyellerinin Araştırılması**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kaan BİTİRİM

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ

NİSAN, 2019

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Hamza KURT
Anabilimdalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161611021 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Kaan BİTİRİM 'nın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Termal Santrallerden Elde Edilen Uçucu Kül Tabanlı Nanopartiküllerin Türlerinin Belirlenmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Termoplastik Nanokompozit Dolgu Malzemesi Olarak Kullanım Potansiyellerinin Araştırılması" başlıklı tezi 05/04/2019 tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ziya ESEN (Başkan)
Çankaya Üniversitesi

Doç. Dr. Zarife Göknur BÜKE
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Kaan BİTİRİM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Termal Santrallerden Elde Edilen Uçucu Kül Tabanlı Nanopartiküllerin Türlerinin Belirlenmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Termoplastik Nanokompozit Dolgu Malzemesi Olarak Kullanım Potansiyellerinin Araştırılması

Kaan BİTİRİM

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Hatice DURAN DURMUŞ

Nisan, 2019

Uçucu küller termik santrallerde kömürün yanması sonucu oluşan atık ürünüdür. Dünya çapında yaklaşık 800 milyon ton uçucu kül üretilmekte ve bu miktarın termik santral sayısının artmasına bağlı, yükselmesi beklenmektedir. Söz konusu uçucu küller %15 oranında geri dönüştürülmektedir. Bu atıkların çevre kirliliği üzerindeki etkisi göz ardı edilemeyeceğinden geri dönüşüm küresel bir problemdir. Türkiye’de her yıl 17 milyon ton uçucu kül üretilmekte fakat sadece %16.7’si inşaat, asfalt sanayisinde kullanılmaktadır. Uçucu kül bünyesinde çok yüksek oranda nano ve mikro partikül varlığı bu malzemelerin yüksek teknolojik malzemelerde dolgu materyali olarak kullanımını gündeme getirmiştir. Bu durum uçucu küllerin geri dönüşümünün ülke ekonomisine olumlu katkı yapma potansiyelinin araştırılması gerekliliğini doğurmuştur. Bu çalışma kapsamında, uçucu küllerden oksit bazlı nanopartikülleri (ONP’ler) elde etmek için basit, çok

yönlü ve ekonomik bir teknik geliştirilmiştir. SiO₂ ve Fe₃O₄ ONP'ler zenginleştirilmiş fraksiyonları seçici olarak elde edilmiştir. Fe₃O₄ ve SiO₂ toplam geri kazanımı sırasıyla %53.46 ve %55 şeklinde tespit edilmiştir. Bu duruma ek olarak ham uçucu külden başarılı bir şekilde Ga₂O₃, PbO ve ZrO gibi ağır metaller uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, ONP'den oluşan bir polipropilen (PP) matrisi içinde SiO₂ ONP'lerden oluşan (içerik %0.5-%1.5, ağırlık %2.5-%5) nanokompozit hazırlanmıştır. ONP'lerin yapısal ve kimyasal analizleri, XRF ve XPS ile gerçekleştirilmiş, parçacık büyüklüğü / boyut dağılımı TEM ve dinamik ışık saçılımı ile karakterize edilmiştir. Etkin yüzey alanları Braunnet-Emmet-Teller (BET) analizi ile ölçülmüştür. Nanokompozit hazırlama için çift vidalı bir ekstrüder kullanılmıştır. Tüm nanokompozitlerin gerilme ve eğilme mukavemetinin ONP dolgu miktarına bağlı olarak bir miktar arttırıldığı gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin darbe direnci azalırken, elastik modül kompozisyon, sıcaklık ile değişmektedir. Ayrıca, zararlı ağır metallerden arındırılmış ve spesifik yüzey alanları arttırılmış silikaca zengin uçucu küllerden hafif arojeller elde edilmiştir. Bu jellerin termal iletkenlik ve termal difüzyon katsayıları ölçülerek ısı yalıtım malzemesi olarak kullanım alanları araştırılmıştır. Özet olarak, uçucu küllerden elde edilen Fe₃O₄ ve SiO₂'lerce zenginleştirilmiş Fe₃O₄, SiO₂ ONP'lerin etkili bir şekilde geri kazanımı sağlanmıştır. Bu sebeple söz konusu yapıların endüstriyel anlamda ilgili bir ürün potansiyeli de araştırılarak çalışma tamamlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Uçucu kül, Nanoparçacıklar, Nanokompozitler, Polipropilen, Termik santraller, Aerojel

ABSTRACT

Master of Science

Isolation and Identification of Oxide Nanoparticles in Fly Ashes from Turkish Thermal Power Plants and Investigation of Their Potentials as Fillers in Polymeric Nanocomposites

Kaan BİTİRİM

TOBB University of Economics and Technology

Institute of Natural and Applied Sciences

Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ

April, 2019

Fly ash is the waste product of combustion of coal in a thermal power plants. Approximately 800 million tons of fly ash can be produced world wide and this number is expected to increase with the increase the number of thermal power plants. The recycling of fly ash is around 15% worldwide. The impact of these wastes on environmental pollution cannot be underestimated, and for this reason recycling is a global problem. More than 17 million tons of fly ash are produced every year in Turkey and only 16.7% of this amount is used in construction and asphalt sector. The presence of nano and microparticles in fly ash contains the use of these materials as a filler material in high-tech materials. This has led to the need to explore the potential of the return of fly ash to the positive growth of the country's economy. We had developed simple, versatile and economical technique

to fractionate oxide based nanoparticles (ONPs) from fly ashes. We obtained selectively SiO_2 and Fe_3O_4 NPs enriched fractions. Total recovery of Fe_3O_4 and SiO_2 were 53.46% and 55%, respectively. In addition, ham fly ash has been successfully removed from heavy metals such as Ga_2O_3 , PbO and ZrO . Furthermore, homogeneously dispersed nanocomposite films in polypropylene(PP) is prepared by using SiO_2 (content 0.5%-1.5%, and, 2.5%-5% weight).Chemical identification of NPs were conducted with XRF and XPS for structural and chemical analysis, while particle size/size distribution was characterized by TEM and dynamic light scattering. Effective surface areas were measured by Braunnet-Emmet-Teller (BET) analysis. A twin screw extruder was used for nanocomposite preparation. The tensile and bending strength of all nanocomposites were increased. While the impact resistance of the nanocomposites were decreased.The elastic modulus varied with the composition and temperature. Light aerogels have been obtained from silica-rich fly ash which have been removed from harmful heavy metals and increased specific surface areas. In summary, Fe_3O_4 and SiO_2 -enriched Fe_3O_4 and SiO_2 ONPs obtained from fly ash were efficiently recovered from NPs, and a product potential for use as an industrially related product was investigated.

Keywords: Fly-ash, Nanoparticles, Nanocomposites, Polipropylene, Thermal power plant, Aerogel

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, her konuda hiçbir zaman emeğini esirgemeyen hocam Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ' a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nanoteknoloji Bölümü öğretim üyelerine ve her zaman yanımda olan hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen değerli Ailem'e, yüksek lisans çalıőmam boyunca desteklerini veren kıymetli MiNiErg üyelerine ve özellikle Umut Ramazan Özal, Zehra Oluz, Tuğçe Gür, Fatma Gözde Yüce' ye ve hiçbir desteğini esirgemeyen Hatice Ferda Özgüzar, Ersin Meydan'a, lisans öğrenimim boyunca bana bir çok şey katan kıymetli hocalarım Dr.E. Yegan Erdem ve Dr. Melih Çakmakcı'ya saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xv
1.GİRİŞ	1
1.1 Polimerik Nano-Kompozitlerde Dolgu Maddesi Olarak Uçucu Küller	3
1.2 Aerojel Uçucu Küller	7
1.3 Yapı Malzemesi Olarak Uçucu Küller	8
1.4 Termal Yalıtkanlık Malzemesi Olarak Uçucu Küller	12
1.5 Cam Üretiminde Uçucu Küller.....	15
1.6 Uçucu Küllerin Diğer Kullanım Alanları	16
2. MALZEMELER ve DENEYSEL YÖNTEMLER	36
2.1 Malzemeler.....	36
2.1.1 Uçucu Küller.....	36
2.1.2 Kimyasallar	21
2.2 Deneysel Yöntemler	22
2.2.1 Uçucu kül içerisindeki silika oranının artırılması ve alüminanın uçucu küller içerisinde uzaklaştırılması	22
2.2.1.1 Asit çözeltisi (H ₃ PO ₄) ile yıkama.....	22
2.2.1.2 Baz (NaOH) ile yıkama.....	22
2.2.1.2.1.a Tek aşamalı yıkama.....	22
2.2.1.2.1.b İki basamaklı yıkama	23
2.2.1.2.1.c Oda sıcaklığında tek basamaklı yıkama	23
2.2.1.3 Demir oksitlerin uçucu kül içerisinde manyetizma ile ayrıştırılması.....	23
2.2.1.4 Nanokompozit hazırlama işlemi	24
2.3 Uçucu Kül İhtiva Eden Silika Aerojel Hazırlanması	24
2.3.1 Sol-Jel hazırlanması	24
2.3.2 Jel için uçucu küllerin hazırlanması.....	25
2.3.3 Uçucu kül tabanlı silika arojellerin hazırlanması	25
2.4 Analitik yöntemler.....	25
3. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
3.1 Genel Özellikler	44
3.2 Yıkama İşlemleri	30
3.3 Demir Oksit (Fe ₂ O ₃) Bileşiğinin Uçucu Külden Uzaklaştırılması.....	39
3.4 Hazırlanan Nano kompozitlerin SEM Görüntüsü	40
3.5 Elde Edilen Uçucu Kül Tabanlı Silika Aerojellerin Yüzey Alanı Analizleri..	52
3.6 Mikro Gözenekli Silika Aerojelde Gerçekleşen Isı Transferi	54
4. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	77



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Uçucu küllerin filtrelerde tutulması.....	2
Şekil 1.2. Bir termik santralin bacasından gaz çıkışı	5
Şekil 1.3. Silica parçacıklarının polisitran içinde yerinde polimerizasyon örneği.....	6
Şekil 1.4. Uçucu küle ait bir X Işınları kırınımı (XRD) grafiği.....	11
Şekil 1.5. Soma termik santrali uçucu küllü numunelerin kül oranı-ısı iletim katsayısı ilişkisi	12
Şekil 1.6. Uçucu kül yüzdelere karşı termal iletkenlik katsayısının değişimi	14
Şekil 1.7. XRD difraktogram ticari silika jel	18
Şekil 3.1. Taş kömüründen elde edilen uçucu küllerin sem görüntüsü.....	30
Şekil 3.2. Linyit kömüründen elde edilen uçucu küllerin sem görüntüsü.....	30
Şekil 3.3. a)4-7 µmlık filtre kumaşıyla filtrelenmiş b)7-12 µmlık filtre kumaşıyla filtrelenmiş c)12-25 µmlık filtre kumaşıyla filtrelenmiş.....	31
Şekil 3.4. Uçucu küllerin mikro yapısının SEM görüntüsü a)Manyetik ayrıştırma öncesi b) Manyetik ayrıştırma sonrası	40
Şekil 3.5. %5 Uçucu kül %95 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü..	41
Şekil 3.6. %2.5 Uçucu kül %97.5 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü.....	42
Şekil 3.7. %1 Uçucu kül %99 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü.....	43
Şekil 3.8. %0.5 Uçucu kül %99.5 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü.....	44
Şekil 3.9. %0.5 Uçucu kül %99.5 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü.....	45
Şekil 3.10. %1 Uçucu kül %99 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü.....	46
Şekil 3.11. %2.5 Uçucu kül %97.5 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü.....	47

Şekil 3.12. %5 Uçucu kül %95 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü.....	48
Şekil 3.13. Ön yıkamalı uçucu kül içeren nano kompozitin kül çapları	49
Şekil 3.14. ONP lerin çeşitli yüzey uygulamalarından sonraki yüzey alan analizleri	53
Şekil 3.15. Silika arojellerin yüzey alanları.....	53
Şekil 3.16. Sıcak sıkıştırmadan sonra ONP arojel peletleri.....	54
Şekil 3.17. Farklı malzemelerin aynı koşullar altında birim zamandaki ısı kayıpları.....	56



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Elementel kompozisyonların sınıflandırılması.	2
Çizelge 1.2 Uçucu küllerin ısı iletim katsayıları, poroziteleri, yoğunlukları.....	13
Çizelge 1.3 Farklı kömür çeşitlerinin ısı değerleri.....	20
Çizelge 2.1 Mikroskopların farklı özellikleri.....	27
Çizelge 3.1 Linyit ve taş kömürü için XRF sonuçları.....	29
Çizelge 3.2 Linyit ve taşkömürü boyut analizi (SEM analizi 20 μm^2 alan içinde)	29
Çizelge 3.3 Filtrelenmiş Uçucu külün NaOH ile yıkanmasından sonra XRF oksit bileşiklerinin yüzdesi	32
Çizelge 3.4 %85'lik Fosforik asit çözeltisiyle yıkama işleminden sonra elde edilen XRF sonuçları	33
Çizelge 3.5 %85'lik Fosforik asit çözeltisiyle yıkama işleminden sonra elde edilen XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır)	34
Çizelge 3.6 3M'lık NaOH Çözeltisiyle yıkma işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları	35
Çizelge 3.7 3M'lık NaOH Çözeltisiyle yıkma işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır)	36
Çizelge 3.8 6M'lık NaOH Çözeltisiyle yıkma işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları	37
Çizelge 3.9 6M'lık NaOH Çözeltisiyle yıkma işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır.)	38
Çizelge 3.10 Uçucu küllerin farklı yıkamalar sonucu elde edilen XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır.).....	38
Çizelge 3.11 Bileşiklerin farklı uygulamalar için karşılaştırılması.....	39

Çizelge 3.12 Manyetik ayrıştırma sonrasında EDX.....	40
Çizelge 3.13 Uçucu kül tabanlı polimer nano kompozitlerin mekanik testleri.....	51



KISALTMALAR

BET	: Branauer Emmet Teller
EDX	: Dispersif X-Işını Spektroskopisi
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
MA-g-PP	: Maleikanhidrit-graft-polipropilen
MTES	: Metiltri-etoksisilan
MTMS	: Metil-trimetoksi-silan
ONP	: Oksit Nanopartikül
PET	: Polietilen-tetrafitalat
PMMA	: Polimetil-metakrilat
PÇ	: Portland Çimento
PKÇ	: Portlan Kompoze Çimento
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
TEOS	: Tetraetil-ortosilikat
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopi
TG-DTA	: Termogravimetrik- Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-Işını Floresansı
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi



1. GİRİŞ

Günümüzde hammaddelerin verimli ve tekrar dönüştürülebilir bir şekilde kullanılması önem arz etmektedir. Ülkemizde enerji kaynağı olarak termik santraller geniş bir yer tutarlar. Termik santrallerde kullanılan kömür türleri ele alındığında genellikle düşük kalorili, yüksek kül oranına sahip kömür türlerinden yararlanılmaktadır. Kömürün yakılması sonucunda uçucu kül, cüruf, baca gazı gibi atıklar oluşmaktadır.

Türkiye'de bir yılda yaklaşık olarak 45 milyon ton kömür enerji elde etmek amacıyla yakılmakta ve ortalama 15 milyon ton uçucu kül oluşmaktadır [1]. Uçucu küllerin hammadde olarak kullanılmaması oldukça büyük bir ekonomik kayba sebebiyet vermektedir. Uçucu küller dünya çapında çeşitli sektörlerde hammadde olarak kullanılarak ülke ekonomisine ve teknolojik gelişmelere katkı sağlamaktadır. İnşaat teknolojilerinden, malzeme teknolojilerine, elektronik endüstrisine ve diğer çeşitli alanlarda önem arz etmektedir. Ayrıca çeşitli çevresel sorunlara da sebebiyet verdiği düşünülmektedir. Örneğin külün asidik doğasından dolayı bitki oluşumu ve büyümesinde azalma veya külde yetişen sebzelerin element bileşimlerinin değişimi sıklıkla karşılaşılan karasal problemlerdendir. Kül atımı sucul ekosistemleri de olumsuz etkileyebilir. Toprak ıslahlaştırıcı olarak kül kullanımı yine toprağın pH dengesini bozabilir ve toprakta elementel dengesizlik, toprağın büzülmesi ve çimentolaşması gibi sorunlar yaratabilir [39].

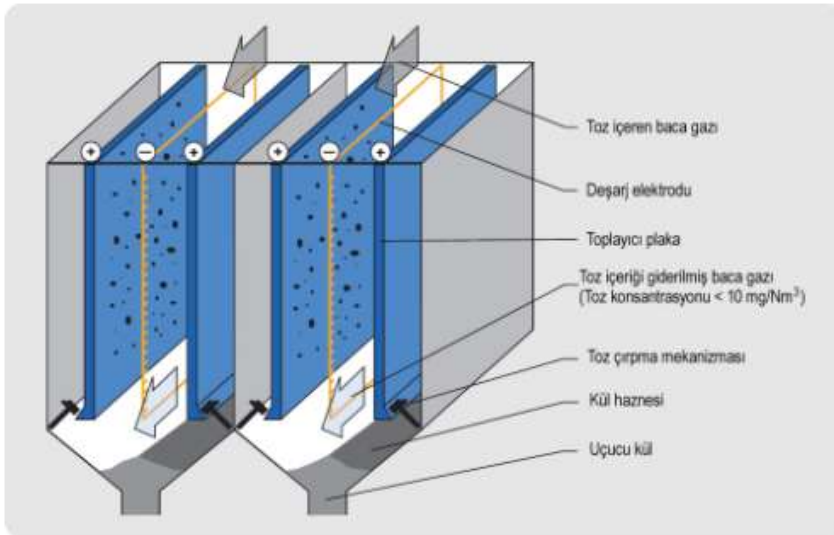
Uçucu küller, santrallerde enerji elde etmek amacıyla yakılan kömürlerden elde edilen baca külleridir. Küllerin içerisindeki mineral yoğunluğu, türü, kül büyüklüğü gibi parametreler; kömürün türüne (linyit ve ya taş kömürü gibi) , yanma sıcaklığına ve kül numunesinin alındığı lokasyona bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Genel olarak değerlendirme yapıldığında, termik santrallerde taş kömürünün yanması sonucu %10-%15 arasında yan ürün olarak kül elde edilmiştir, linyit kömürü yanması sonucunda ise yan ürün olarak külün %20-%50 oranında olduğu gözlemlenmiştir. Ortaya çıkan bu küllerin baca gazı vasıtasıyla belirli bir oranı

yaklaşık olarak %75 ila %85'i, yanma reaksiyonunun gerçekleştiği kazandan dışarı çıkmaktadır. (Şekil 1.2) Santrallerde bu küllerin etrafa dağılmaması için filtreler kullanılmaktadır (yüksek verimli elektro filtreler), filtrede tutulan ve belirli bir miktarı kazanda kalan bu küller uçucu kül olarak adlandırılmaktadır [2].(Şekil 1.1) Türkiye'deki bazı termik santrallerden elde edilen uçucu küllerin mineral kompozisyonu aşağıdaki Çizelgede verilmiştir. (Çizelge 1.1)

Çizelge 1.1. Elementel kompozisyonların sınıflandırılması [3].

Bileşim (%)	Afşin-Elbistan	Çatalağzı	Tunçbilek	Çayırhan	TS 639 Sınırları	ASTM C 618 Sınırları	
						F	C
SiO ₂	27.4	56.8	58.59	49.13	-	-	-
Al ₂ O ₃	12.8	24.1	21.89	15.04	-	-	-
Fe ₂ O ₃	5.5	6.8	9.31	8.25	-	-	-
S+A+F	45.7	87.7	89.79	72.42	>70	>70	>50



Şekil 1.1. Uçucu küllerin filtrelerde tutulması [23].

Genel olarak değerlendirildiğinde uçucu küller silisyum, alümina ve demir elementleri içerebildiği gibi aynı zamanda bunların oksitli bileşiklerini de içerebilmektedir. Örneğin; Silisyum oksit, demir oksit, alüminyum oksit gibi. Toz şekilleri daha çok küresel yapıdadır, ancak başka şekillerde toz şekillerinin tespiti de mümkündür (Silindirik, sünger veya gözenekli, yuvarlak, lifsi dendritik vb [4]). Çapları genellikle 1- 300 mikrometre arasında değişiklik göstermektedir [5]. Spesifik yüzey alanları, ortalama 1800-3800 cm²/ gr arasında değişmektedir. Uçucu küllerin yoğunluğu; inceliği ve minerolojik yapıya bağlı olarak değişiklik göstermektedir. İçi dolu küresel tanelerden oluşan uçucu küllerin mutlak yoğunluğu 2.2-2.7 gr/ cm³ tür [1]

1.1 Polimerik Nano-Kompozitlerde Dolgu Maddesi Olarak Uçucu Küller

Uçucu küller yaklaşık olarak 40 yıldır yapılarda aktif bir şekilde kullanılmaktadır. Kullanılma sebeplerinin başında, genel dolgu malzemesi olarak kullanımında düşük yoğunlukla beraberinde yüksek kayma mukavemeti göstermeleri olup bu durum dolgu malzemesi olarak kullanıldığında diğer malzeme ve malzemeler ile birleşme göstermeden tespit edilmiştir [6].

Uçucu küller ile saf polimerlerin birlikte karıştırılarak elde edilen malzeme, saf polimerlerle üretilen malzemeler ile karşılaştırıldığında mekanik, termal, manyetik, fiziksel-kimyasal olarak farklılık ve bir çok alanda üstünlük göstermektedir [7].

Örneğin; Recep Yurtseven ve arkadaşlarının yapmış oldukları “Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Farklı Uçucu Küllerin Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Mekanik Özellikleri ve Yanma Davranışları Üzerine Etkileri” isimli çalışmasında uçucu küllerin kullanıldığı takdirde polimer malzemelerin daha üstün olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmada farklı elementel kompozisyona sahip 2 tür uçucu kül kullanılmış olup sert poliüretan köpük malzeme ile 4 farklı oranda karıştırılmıştır. Elde edilen sert poliüretan köpüğün hücre yapısı elektron mikroskobu yardımı ile incelenmiştir. Ayrıca iki farklı uçucu külün oluşturduğu köpüğün ısı iletim katsayısı, basma dayanımı, alevlenebilirliği gibi özellikleri analiz edilmiştir. Deneysel verilerin ışığında uçucu küllerin sert poliüretan köpük malzemeye eklenmesinin ısı iletimine olumsuz etkilerinin olmadığı ve aynı zamanda basma dayanımının azalmasının normal sınırlar içerisinde kaldığını göstermiştir. Aynı

zamanda yüksek miktarlarda SiO₂ içeren küllerin ısıl bozunmaya, yanmaya karşı dayanımının arttığını göstermiştir [8].

Yapılan deneylerin sonucunda [8] ;

- Uygun parçacık boyutu tercih edilmek şartı ile sert poliüretan köpük üretiminde uçucu küllerin %20 oranında dolgu maddesi olarak kullanımında bir sakınca olmadığı tespit edilmiştir. Bu sayede çevreye zararlı olan uçucu küller ham madde olarak kullanılmış olup, sert poliüretan köpüklerin maliyetinde azalmaya yardımcı olacağı ortaya konulmuştur.
- Sert poliüretan köpük malzemelerine uçucu kül eklenmesi ile hücre boyutunun arttığı doğal olarak hücre duvarı sayısının azalması ve artan uçucu kül dolgusunun basma dayanımının azaldığı gözlemlenmiştir. Uçucu küllerin elementel kompozisyonlarının birbirinden farklı olmasının basma dayanımı üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Basma dayanımının önemli olduğu sistemlerde ucu kül kullanım oranı dikkatli seçilmelidir.
- Uçucu küllerin kullanımı sert poliüretan köpük malzemelerin kapalı hücre yapısına zarar vermemektedir. Çünkü uçucu küllerin boyutlarında, farklı elementel kompozisyonlardan oluşan uçucu küller yoğunluğu bilinen sert poliüretan köpük malzeme içerisinde hücre duvarlarına ve hücrelerin birleştiği yerlere yerleşmektedir ve ısı iletim katsayısında elde edilen gelişimden kapalı hücre yapısının zarar görmediği anlaşılmıştır. Elementel kompozisyonların farklı olması ısıl iletim katsayısını etkilememektedir.
- Uçucu kül kullanılarak elde edilen sert poliüretan köpük malzemeler, uçucu küllerin içerdiği yüksek miktardaki SiO₂ sayesinde ısıl bozunma ve yanmaya karşı direnç gösterdiği tespiti yapılmıştır. Çok yaygın kullanılan yalıtım malzemelerinden olan uçucu küllerin yanmaya karşı direnç göstermesi oluşabilecek yangınlarda can ve mal kayıplarının önüne geçmek için avantaj sağlayacaktır.



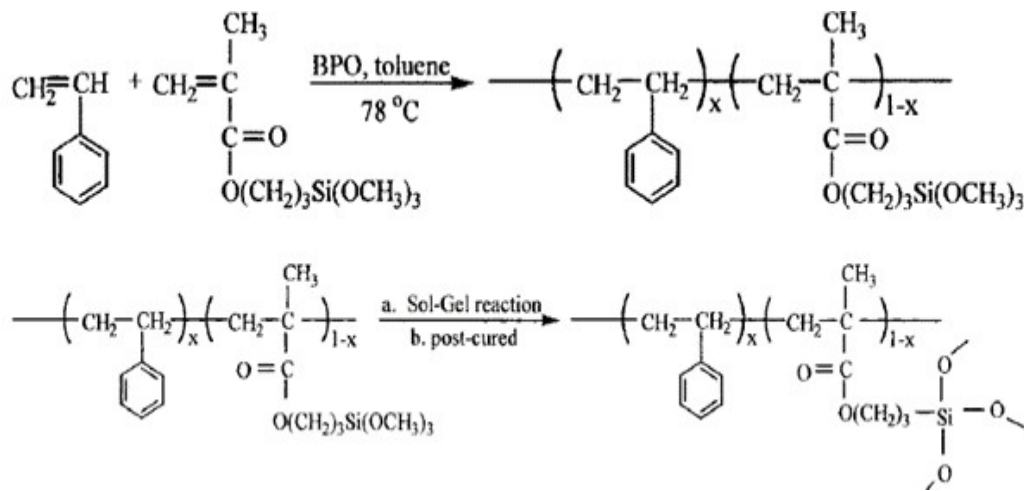
Şekil 1.2. Bir termik santralin bacasından gaz çıkışı [24]

Uçucu küller 3 tip şekilde bulunabilirler; uçucu kül gölcülerinde, istiflenmiş bir şekilde stoklanarak, koşullandırılmış ortamlarda / depolarda [7].

Polimerlerde nano-dolgu maddeleri dağıtmanın yaygın olarak kullanılan 3 metodu vardır. İlk olarak, doğrudan polimerin ve nano partiküllerin ayrı fazlar halinde veya çözelti halinde karıştırılması. İkincisi nano partiküllerin varlığında yerinde polimerizasyon ve üçüncü olarak hem yerinde polimerizasyon hem de nano partiküllerin yerinde oluşumu. Herhangi ikisi birleşerek hibrit nanokompozit adını alırlar. Çünkü 2 fazın sıkı sıkıya karışması söz konusudur [9].

Doğrudan karıştırma iyi bir polimer proses tekniklerinden birisidir. Örneğin polipropilen ile nano boyuttaki silika iki merdaneli karıştırıcı yardımıyla başarılı bir şekilde çekilebilir [10]. Fakat çekme esnasında %20 dolgu malzemesinden daha az malzeme kullanılmasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde bu methodu uygulamak avantajlı ve başarılı değildir. Nano ölçekli silika ve polipropilen kompozitler çift vidalı bir ekstruder yardımıyla işlenebilir, ancak silika arayüzeyinin kullanılacak matris ile uyumlu hale getirilmesinin ardından başarılı bir dağılım gerçekleşmiş olur [11]. Ayrıca, nano kompozit hazırlama esnasında, Brabender, yüksek kesme özellikli

karıştırıcı kullanımı yaygındır. Brabender, alumina ile PET (polietilen tereftalat) ve LDPE (düşük yoğunluklu polietilen) gibi polimerleri karıştırmada oldukça başarılıdır. Nanokompozit imalatı sırasında üretim methodlarına da has olarak bazı kısıtlamalar vardır. Hem polimerler hem de nano partiküller çözelti içinde çözülüyorsa veya dağılıyorsa, eriyik karıştırma ile ilgili sınırlamalardan bazılarının üstesinden gelinebilir. . Bu yöntem kurutma işlemi yapılmadan parçacık yüzeyinin modifikasyonuna izin verir bu parçacıkların aglomerasyonunu azaltır [12]. Nano partikül ve polimer solüsyonu bir katı kap içerisinde kalıplama işlemine tabi tutulabilir ya da karışım çözültiden solvent buharlaştırma ya da çöktürme methodu ile izole edilebilir. Yukarıda bahsedildiği gibi başka bir method ise yerinde polimerizasyon tekniğidir. Bu teknikte nano skalada ki parçacıklar bir monomer içerisinde ya da monomer çözeltisi içerisinde dağıtılır ve son elde edilen karışım standart polimerizasyon methodları ile polimerize edilir. Bu methodun güzel yanı polimeri parçacık yüzeyine aşılama potansiyelini sunmasıdır. Bir çok farklı çeşit nano kompozitler yerinde polimerizasyon tekniği kullanılarak elde edilirler. Örneğin, silica/Nylon6, silica/poly 2-hydroxyethylmethacrylate, alumina / polymethylmethacrylate, titania/PMMA. and CaCO₃ / PMMA [9]. Yerinde polimerizasyon can alıcı noktası dolgu maddesinin monomer içindeki uygun dağılımıdır. Bu genellikle parçacığın yüzeyinin modifikasyonunu gerektirir çünkü, dispersiyonun bir sıvı içerisinde oluşması viskoz bir eriyiğin içerisinde oluşmasından daha kolaydır ve dolgu malzemesinin matris içerisinde dağılımı daha hızlı gerçekleşir.



Şekil 1.3. Silica parçacıklarının polisitran içinde yerinde polimerizasyon örneği [12].

1.2 Aerojel Uçucu Küller

Aerojeller bir çeşit jel türüdür. Bileşenlerinin içerisindeki sıvı olan bileşenin yerine hava konulmuş katı halde bulunan maddelerdir. Uçucu küller aerojel yapımında da kullanılabilirler. Aerojellerin kullanımının artması ile birlikte oluşan ham madde ihtiyacı geri dönüştürülerek kullanılabilen ve ham madde ihtiyacını karşılayabilecek uçucu küllerin önemini arttırmaktadır. Silika aerojeller değerlendirildiğinde oldukça hafif yapılı olduğunu, nano boyutta parçacıklardan oluştuğunu gözlemlenir. Bu gözlemlerin neticesinde gözenekli bir yapıya sahip olduğundan bahsedilebilir. Bu özellikler oldukça özel özelliklerdir ve mühendisliğin bir çok alanında bu tarz özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek yalıtımlık gösteren bu malzemeler yalıtım malzemesi olarak ihtiyaçlar doğrultusunda kullanılabilirdiği gibi kütle- hacim parametreleri açısından değerlendirildiğinde oldukça hafif malzemeler oldukları rahatlıkla gözlemlenebilir. Bu özelliğinden dolayı diğer yalıtım malzemeleri açısından üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca, yüksek oranda gözenekli yapısından dolayı ses emici olarak kullanılabilirler. Bu durumda akustik açıdan özen istenilen sistemlerde rahatlıkla kullanılması açısından bir sebeptir. Ultra esnek polimer ile modifiye edilen silika aerojeller amaçlar doğrultusunda tercih edilen sektör ürünlerini oluşturabilir. Sentezlenen aerojellerin içerisindeki silika oranının yüksek oluşu, uçucu küller içerisindeki silika oranının yüksek oluşunun tespiti ile muhtemel kullanılabilir ham madde olarak ön plana çıkmasını sağlamaktadır. Bir selüloz metiltrioksosilan (MTES) öncüsü asit-baz katalizli soljel işleminde kullanılarak aerojel eldesi için kullanılabilir. Başka yaklaşımlarıda uygulamak mümkündür. Elde edilen ürünün çeşitli fiziksel testlerle özelliklerinin belirlenmesi mümkündür. Fiziksel özellikleri gözlemlenmek için termogravimetri, taramalı elektron mikroskopu, temas açısı, ısı iletkenliği, sıkıştırma testi, Fourier dönüşü kızılötesi spektroskopisi gibi teknikler uygundur. Genellikle aerojellerin Young's Modulusu oldukça yüksektir. Liyofobik yada liyofiliklik açısından bakıldığında hidrofobik özellik gösterdikleri bilinmektedir [13].

Genel olarak değerlendirildiğinde Silika Aerojellerin kullanıldığı alanlar [50];

- Termal ve ses yalıtım malzemesi
- Boyalar için dolgu malzemesi

- Kimya sektöründe adsorban, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı
- Katalizör desteği
- Zehirli organik bileşiklerin adsorbenti
- İnce filmler üzerinde nem sensörü
- Eczacılık ve tarımda taşıyıcı malzeme
- Akustik bariyer
- Süperkapasitör
- Elektronikte izolatör, sensör malzemeleri, pigment taşıyıcılar, çerenkov dedektörü, gerilim ayarlayıcılar
- Yüksek basınçta yapılan şok dalgaları çalışmaları şeklindedir.

1.3 Yapı Malzemesi Olarak Uçucu Küller

Yapı sektöründe de uçucu küllerden çeşitli alanlarda yararlanılmaktadır. Elektro filitreler yardımıyla havaya karışmasının önüne geçilen uçucu küller çimento ve betonda katkı maddesi olarak kullanım açısından uygundur. Elektro filitrelerde tutulan külün yoğunluğu yaklaşık olarak 800 kg/m^3 dür. Çimento üretimi için kullanılması uçucu küllerin inceliği ile doğru orantılıdır. 3500 Blaine (Özgül Yüzey-Blaine: Çimentonun bir tür incelik ifadesidir. Bir gram çimentoyu oluşturan tüm taneciklerinin kapladığı yüzey alanını ifade eder. TS EN 196-6 standartlarındaki metod ile tayin edilip cm^2/gr olarak gösterilir.) üzerindeki uçucu küller hiçbir işlem gerektirmeden çimento eldesi için direk olarak karıştırıcıya gönderilebilir. Herhangi bir öğütme veya kurutma maliyeti gerektirmeyen uçucu küller, öğütme ve kurutma süreçlerini ortadan kaldırarak çimentonun üretim maliyetini düşürmüş olur. Uçucu küllerin kullanımı ile elde edilen çimento çeşitleri ile yapılan betonlarda hidrasyon ısısında azalma gözlemlendiği gibi aynı zamanda da dayanıklılık ve işlenebilirlik gibi özelliklerinde önemli miktarlarda artışlar gözlemlenmiştir. Çimento üretiminde ek ham madde olarak uçucu kül kullanımı çimento üreten tesislerin dolaylı yoldan üretim kapasitelerini de etkileyerek olumlu bir artış göstermektedir. Hazır beton tesislerinde de uçucu kül kullanılması oldukça önemlidir ve bir çok özelliklerinde olumlu etki yapmaktadır.

Örneğin;

- a) Mukavemet PÇ'ye (pç: portland çimento, pkç: portland kompoze çimento) göre çok artar ve bu artım 400 güne kadar sürer

- b) Boşlukları doldurması sayesinde ortaya çıkabilecek olan donatı korozyonunu önler.
- c) Beton çatlakları için önemli olan hidrasyon ısını düşürerek çatlakların önlenmesini sağlar.
- d) Geçirimsizlik sağlar.
- e) Betonun ihtiyacı olan su miktarının azaltılmasına yardımcı olur.
- f) Yüksek etkisi olmasa bile betonun izolasyon özelliği kazanmasını sağlar.
- g) Betonun işlenebilirliğini oldukça artırır.
- h) İşletmelerde kullanılan beton pompalarının çalışmasını rahatlatarak aşman parçalarının ömrünü uzatır.
- i) Betondaki büzümeye engel olur.
- j) Betonda görülen kuma ve ayrışma gibi istenmeyen durumların engellenmesinde önemli rol oynar.

Nakliyesi, depolanması ve beton içine katılımı dahi aynı çimento gibidir. Belirli oranlar dahilinde çimento yerine kullanılabilirdiği, ince agrega yerine kullanımında mümkündür. Yapılan deneyler sonucunda uçucu küllerin hem çimento hem de ince agrega yerine kullanıldığında en iyi sonuçların alındığı tespit edilmiştir.

Ayrıca uçucu küller;

- a) Tuğla Üretiminde
- b) Gaz Beton Üretiminde
- c) Enjeksiyon Betonlarında
- d) Zemin Stabilizasyonunda
- e) Dolgu Malzemesi

olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Ülkemizde uçucu küllerin bu alanlarda kullanımı dünya çapında kullanımı ile karşılaştırıldığında ortalama seviyenin oldukça altındadır. Endüstriyel bir atığın bu alanlarda tekrar değerlendirilip ekonomiye dahil edilmesi, çimento üretiminde enerji tasarrufu sağlaması ve teknolojisinde gelişmelere olanak sağlaması, hazır betona getirdiği olumlu katkıları, bir deprem ülkesi olan ülkemizde beton sağlamlığını etkilemesi ile bizler için gözardı edilemeyecek kazançları sağlamaktadır [15].

Yapı sektöründe kullanımı sadece bu alanlarla da sınırlı değildir. Uçucu küllerin asfalt teknolojisinde uzun yıllardan beri kullanımı söz konusudur. Özellikle bitümlü sıcak karışımlarda mineral dolgu malzemesi olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Asfalt kaplamalarında dolgu malzemesi olarak kullanılmasının en başında, küresel toz tanecikli olup boyutlarının ince ve küçük olması sayesinde üstün dolgu özelliği taşıması, betonlarda da kullanıldığı gibi sıvı akışkanları kolay geçirmiyor olması ve aşınmalara karşı dayanıklılığı gibi konular kullanım konusunda tercih edilen malzeme olmasını sağlamıştır [16].

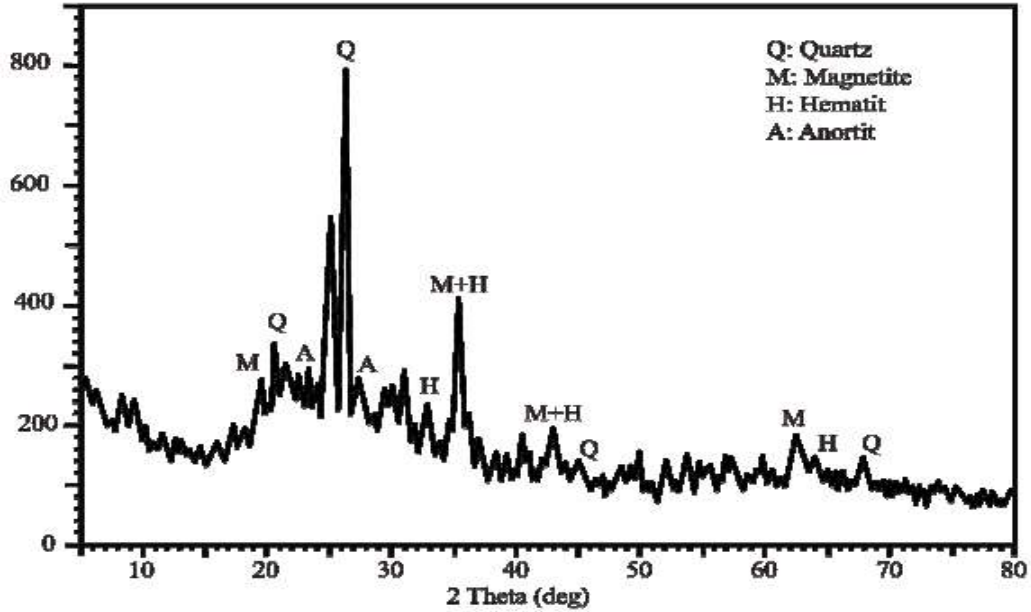
Bunun örneklerini ise şu şekilde görebiliriz; Avrupa Yanmış Kömür Ürünleri Kuruluşu'nun (European Coal Combustion Products Association-ECOBA) yapmış olduğu istatistik çalışmaları sonucunda 2010 yılından bu yana 59000 ton uçucu külün Avrupa Birliği ülkeleri tarafından kullanıldığını ortaya koymuştur. Özel olarak değerlendirme yapıldığı zaman 2000 yılında Danimarka sadece asfalt üretimi için 37000 ton uçucu kül kullandığını görebiliriz. Elbette uçucu küller aktif olarak değil fakat birer dolgu malzemesi olarak kullanılmışlardır [17].

Genel olarak değerlendirme yapıldığı zaman, yollarda oluşan tekerlek yüküne bağlı oluk oluşumunda azalma gösterdiği, plastik deformasyonunun uçucu kül kullanılmayan asfalt türlerine göre azalma gösterdiği, bununla beraber esneklik kabiliyetinin arttığı, yorulma dayanımının yükseldiği gözlemlenmiştir.

Uçucu küllerin içerisinde bulunan ağır metallerin çevre için birer tehdit olacağı düşünülebilir. Uçucu küllerin içerisinde bulunan ağır metalleri kullanım yeri ve çevresel faktörler düşünülerek ayrıştırılması mümkündür. Fakat, Eleni Vassiliadou Churchill and Serji N. Amirkhanian'nın yapmış olduğu çalışmada buna gerek olmadığı söylenebilir. Churchill ve Amirkhanian'a göre 3 aylık yapmış oldukları izole ortam gözleminde ortamda ağır metallerin artışı görülmemiştir [18]. Fakat, 3 aylık bir sızdırma çalışmasının bu maddelerden yapılan ürünlerin toplam kullanım ömürleri (>50 yıl) düşünüldüğünde çok kısıtlı olduğunu söyleyebiliriz. Biz yine de uzun vadede bu ağır metallerin hem çevre hem de insan sağlığı için bir tehdit teşkil etme potansiyelinin mevcut olduğunu düşünerek bu tez çalışmasında tüm ağır metallerin uçucu kül formülasyonundan tamamen uzaklaştırılmasına ayrıca önem verdik.

Ayrıca daha derin bir bakış açısıyla incelendiğinde uçucu küllerin sınıflarının olduğu ve aralarında bazı farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; C sınıfı uçucu küllerin yarı-bitümlü kömürler ile linyit kömürlerinden elde edildiğini söyleyebiliriz C sınıfı uçucu küllerin toplam SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 miktarı diğer oksit bileşiklerinin toplamı ile kıyaslandığında; oksit bileşiklerinin toplamının %50'sinden daha fazla olduğu gözlemlenebilir. Bu tip uçucu küllerde CaO yüzdesi ise toplam oksit

bileşiklerinin en %10'unu oluşturmaktadır. Bu sebepten dolayı bu küller “yüksek kireçli uçucu kül” olarak adlandırılırlar. C sınıfı uçucu küllerde bağlayıcı özellik vardır [19]. C sınıfı uçucu küllerde %1'den daha az oranda yanmamış karbon bulunmaktadır. F sınıfı uçucu küller ise, bitümlü kömürlerin yanması sonucunda ortaya çıkmaktadır. C sınıfı uçucu küller ile karşılaştırıldığında ise toplam SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ miktarı diğer oksit bileşiklerinin toplamı ile kıyaslandığında; oksit bileşiklerinin toplamının %70'inden daha fazla olduğu gözlemlenebilir. Bir diğer farklılığı ise CaO yüzdesinin diğer oksit bileşikleriyle kıyaslandığında %10'dan daha az olduğu tespit edilir. Dolayısıyla bu küller” düşük kireçli uçucu kül “olarak adlandırılırlar. Uçucu küller puzolanik özelliğe sahiptirler. Puzolanlar, silis ve silis-alümin kökenli malzemelerdir. Kendi başlarına bağlayıcılık özellikleri ya çok azdır ya da hiç yoktur. Ancak ve ancak çok ince iseler ve ortamda sönmüş kireç ve nem varsa kimyasal reaksiyona girerek bağlayıcılık özelliği olan C-S-H oluştururlar. SiO₂ + Ca(OH)₂ → CaO + SiO₂ + H₂O puzolonik reaksiyonunu gerçekleştirirler [20]. F sınıfı uçucu küller %2'den daha yüksek bir oranda yanmamış karbona sahiptirler [21]. Bu küllerde genel olarak Kuvartz (SiO₂), Mullite (Al₆Si₂O₁₃) ve hematite (Fe₂O₃) bulunmaktadır. XRD sonuçta elde edilen bir numuneye ait grafik aşağıda verilmiştir. (Şekil 1.4)



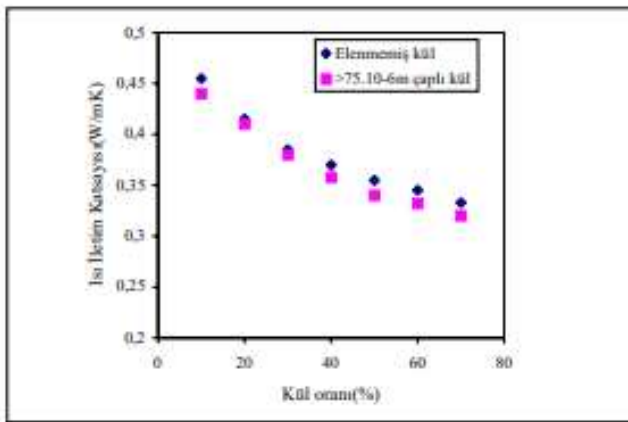
Şekil 1.4. Uçucu küle ait bir X Işınları kırınımı (XRD) grafiği [19].

Yukarıda bahsedilen uçucu küllerin sınıflandırılması; ASTM C 618 standardına göre yapılmıştır. Sonuç olarak yapı endüstrisinde C sınıfı uçucu küller bağlayıcı

özelliklerin yüksek olması nedeni ile F sınıfı uçucu küllere göre yapı sektöründe daha çok tercih edilmektedir.

1.4 Termal Yalıtkanlık Malzemesi Olarak Uçucu Küller

Uçucu küllerden termal olarak yalıtkan malzeme elde etmek mümkündür. Tülay Yıldız ve Cengiz Yıldız'ın yapmış oldukları çalışmada termal yalıtkanlığın arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada termik santrallerden elde edilen uçucu küller elenmemiş (ham) ve elenmiş sonrasında elekte kalanlar olarak 2 gruba ayrılmıştır ($> 75.10^{-6}$). Bağlayıcı olarak da atık propilen madde kullanımı tercih edilmiştir. Bu propilen maddelerin ağırlıkların uçucu küle göre ağırlıklarına göre oranı yüzde şeklinde 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 oranlarında olacak şekilde karıştırılmıştır. Polipropilen ortalama $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta eritilmiştir aynı zamanda karışımın akıcı bir hale gelmesi sağlanmıştır. Karışımın uygun kıvamı bu şekilde elde edilmiştir. Yukarıda bahsedilen oranlar kullanılarak uçucu küller ve polipropilen mikser kullanılarak karıştırılmış ve sonrasında metalden yapılan kalıplara dökülmüştür. Boşluksuz ve düzgün bir malzeme elde edilmesi amacıyla presleme yöntemi kullanılarak 5000 N 'luk basıncı uygulanmış ve istenilen düzgün malzeme elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin her birisine kodlama yapılarak numara verilmiştir [22]. Yapılan deneyde, malzemelerin ısı iletim kapasiteleri DIN51046'ya uygun olarak "Hot-Wire" yaklaşımına göre ölçüm yapan cihaz tarafından ölçülmüştür. Cihaz $0.02-10\text{ W/mK}$ aralığında ($\pm\%5$) basamak duyarlılıkla ölçme yapabilmektedir. Ölçülen ısı iletim kapasitelerinin elde edilen ortalama değeri aşağıdaki Çizelge ve grafikte gösterilmiştir. (Şekil 1.5) (Çizelge 1.2)



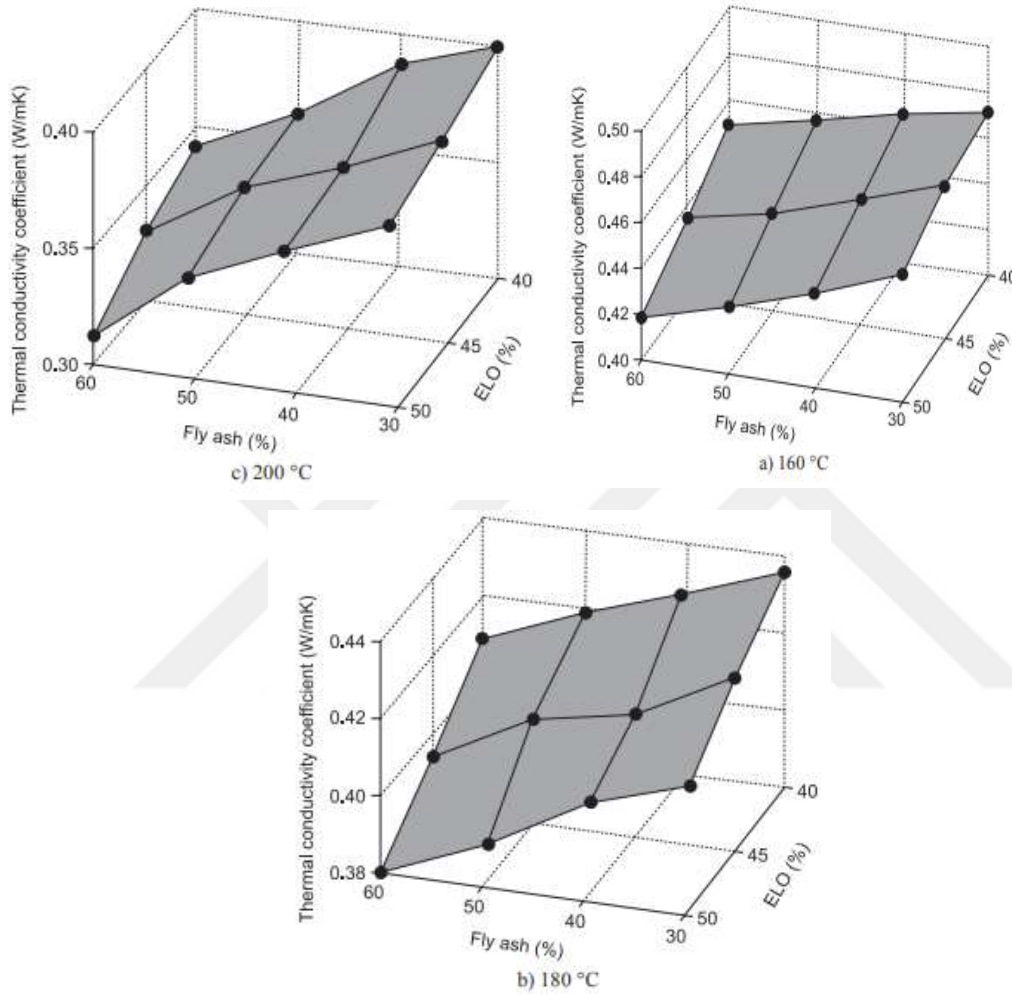
Şekil 1.5. Soma termik santrali uçucu küllü numunelerin kül oranı-ısı iletim katsayısı ilişkisi [15].

Çizelge 1.2. Uçucu küllerin ısı iletim katsayıları, poroziteleri, yoğunlukları [22].

ELENMEMİŞ UÇUCU KÜL + POLİPROPİLEN BAĞLAYICI NUMUNELER					
Sıra No	Malzeme Kodu	Ağır.Kül Oranı (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Porozite (%)	Isı İletim Katsayısı (W/mK)
1	SP0-1	10	1.310	4.8	0.455
2	SP0-2	20	1.430	9.1	0.415
3	SP0-3	30	1.394	13.1	0.385
4	SP0-4	40	1.418	16.7	0.370
5	SP0-5	50	1.450	20.1	0.355
6	SP0-6	60	1.494	23.2	0.345
7	SP0-7	70	1.527	26	0.333
>75. 10 ⁻⁶					
Sıra No	Malzeme Kodu	Ağır.Kül Oranı (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Porozite (%)	Isı İletim Katsayısı (W/mK)
1	SP1-1	10	1.110	5.4	0.440
2	SP1-2	20	1.230	10.2	0.410
3	SP1-3	30	1.344	14.6	0.380
4	SP1-4	40	1.388	18.6	0.358
5	SP1-5	50	1.410	22.3	0.343
6	SP1-6	60	1.454	25.6	0.332
7	SP1-7	70	1.487	28.6	0.330

Bu yapılan ölçümlerin sonunda, kül oranının artmasıyla birlikte ısı iletim katsayısının düştüğü görülmüştür. Aynı zamanda Çizelge 1.2 'de de görüleceği üzere elenmemiş külden elde edilen kompozitlerin, elenmiş külden elde edilen kompozitlere göre porozitelerinin daha yüksek olduğu ve bunun sonucunda da ham külden elde edilen malzemelerin ısı iletim katsayısının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Başka bir çalışma yine malzemelerde uçucu kül kullanımı ile yalıtımın arttığını göstermiştir. Yapılan çalışmada temel olarak uçucu küller ile epositleşmiş keten tohumu yağı ile arasındaki farklar taranmıştır. Epokstileşmiş keten tohumu yağı ile uçucu kül örneklerinin termal iletkenlik değişimi şekildeki gibidir.



Şekil 1.6. Uçucu kül yüzdelere karşı termal iletkenlik katsayısının değişimi [16].

Şekil 1.6'da gösterilen termal iletkenlik değişimi, epokstileşmiş keten tohumu yağı ile uçucu kül örneklerinin %60 C içeren numuneleri için test edilmiştir. Termal iletkenlik değerinin en yüksek değeri şekillerde gösterilmiştir. Uçucu küllerin artışı ile termal iletkenliğin azaldığı gözlemlenmiştir. En düşük termal iletkenlik uçucu küllerin oranın %60 olduğunda gözlemlenmiştir. %40, %50, %60 oranında uçucu kül içeren numuneler içinse iletkenlikteki azalma yüzdeleri sırasıyla %4.23, %8.99 ve %17.9 olarak tespit edilmiştir. %30 oranında uçucu külün %50 oranında

epoksitlemiş keten tohumu yağı ile yaklaşık olarak aynı termal iletkenliği yakaladığı sıcaklık 200 °C olarak gözlemlenmiştir. Yine termal yalıtkanlık malzemelerin ya da katkı ya da dolgu malzemelerinin sahip oldukları poroziteleriyle ilgili olduğu anlaşılmıştır [23].

1.5 Cam Üretiminde Uçucu Küller

Günümüzde çok değerli bir atık ürün olduğu anlaşılan uçucu küller sadece teknik alanlarda kullanılmamaktadır. Uçucu küllerin içeriğindeki silisyum ve alümina ve bunların oksit bileşikleri renk ve doku açısından kullanıldığında cam malzeme yüzeylerinde fark yaratacak etkiye sahiptir. Elbette içerisinde bulunan bileşenler kendisinin oluşmasına sebep olan kömürün kaynağına ve yapısına bağlı olarak bazı farklılıklar göstermektedir. Fakat genel bir değerlendirme yapıldığı takdirde hemen hemen bütün uçucu küllerde SiO₂ (hem amorf olarak hemde kristalin olarak), Al₂O₃ ve CO bileşikleri bulunmaktadır. Bunların dışında Si, Al, Fe, Ca, C, Mg, K, Na, S, Ti, P ve Mn gibi diğer elementlerde bulunabilirler. Yeşilay ve ark Çanakkale bölgesinde bulunan bir termik santralden alınan uçucu kül numunelerinin sıcak cam üretiminde dekor etkisi elde etmek amaçlı kullanmıştır. Kullanım esnasında uçucu külleri bilyeli öğütücüde 2 saat süre ile öğütmüş ardından 60 µm elekten geçirerek iri taneli küllerin uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Bu işlem esnasında hangi tür bilye kullanıldığı ve kullanılan bilyelerin küller ile bir aktivasyonunun olup olmadığı konusuna değinilmemiştir. Öğütme hızı hakkında herhangi bir bilgiden bahsedilmemiştir. Küllerin içeriğindeki bileşiklerin bilyeli öğütme sırasında oksitlenme ilişkileri değerlendirilmemiştir. Bu aşamanın ardından küller XRF (X-Işınları florensası) analizi ve sıcaklığa bağlı davranışlarını belirlemek için TG-DTA (Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz) analizleri yapılmıştır. Cam yüzeylere 4 farklı şekilde uygulanarak gözlemler yapılmıştır. Yapılan ilk çalışmada uçucu küller beyaz boya ile eşit oranda tartılarak ve homojen olarak karıştırılmıştır. Fırından alınan cam fiska üzerine sarıldıktan sonra trommelde bekletilerek cam yüzeyi ile uçucu kül ile homojen karıştırılan boyanın iç içe geçmesi sağlanmıştır. Sonrasında ikinci kez bir kat daha alınarak diğer tabaka elde edilmiş ve cam istenilen şekilde şekillendirilmiştir. Uçucu küllerin içeriğinde büyük bir oranda alüminyum oksit ve silisyumdioksit bulunması (plastikliği az olan bileşenler) cam yüzeyinde homojen dağılımın önüne geçmiştir. Ayrıca şekillendirme esnasında, uçucu küllerin

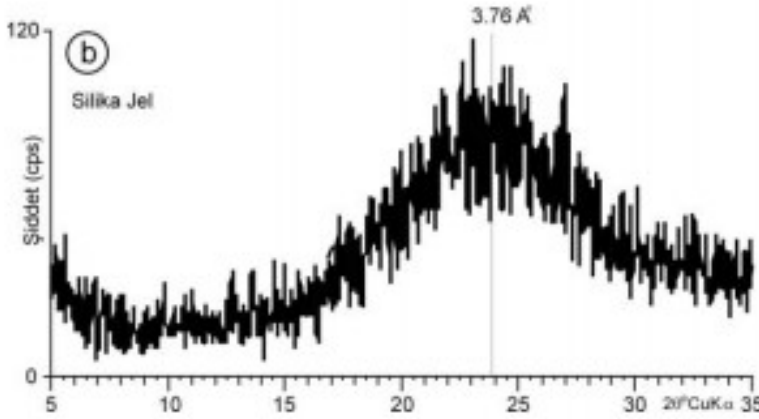
sıcaklığa göstermiş oldukları yüksek mukavemet cam yüzeyinde topaklanmaların oluşumuna sebebiyet vermiştir. Bu durumun önüne geçmek için çeşitli öğütme, fırınlama ve eleme methodlarından faydalanılmıştır. İkinci aşamada ise uçucu küllerin cam ile olan aktivitesini arttırmak amacı ile cam tozları ile ağırlıkça %10 oranında uçucu kül ilavesi ile karıştırılarak bir karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım ile kırmızı cam boyası karıştırılarak yukarıda anlatılan yöntem ile cam üretilmiştir. Karışma oranı %50 oranında kırmızı boya ve %50 oranında cam tozu ile uçucu küllerden oluşturulmuştur. Diğer denemede ise, firitleşmiş cam tozu ile ağırlıkça %20 oranında kül karıştırılarak sıcak cam yüzeyine uygulaması yapılmıştır. Uçucu kül oranının artması ile cam yüzeyinde farklı doku oluşumu gözlemlenmiştir. En son denemeye gelindiğinde ise cam tozu ile uçucu kül ağırlıkça %50 oranında homojen olarak karıştırılmıştır. Sonrasında beyaz renkli sıcak cam üzerindeki etkileri incelenmiştir. Beyaz cam eldesinde iki yönteme başvurulmuştur. Beyaz renkli bar çubuk kaplama ile toz ile yapılan çalışmaya göre farklılıklar göstererek daha homojen yapılı ve yüzeyi daha pürüzsüz kaplama elde edilmesi sağlanmıştır. Yapılan bu denemelerin ardından uçucu küllerin cam sanayisinde dekoratif amaçlı kullanılabilmesine de olanak sağlamıştır [24].

1.6 Uçucu Küllerin Diğer Kullanım Alanları

Yukarıdaki örneklerde görüldüğü gibi, uçucu küllerin yapı sektöründe ve sanayinin çeşitli alanlarında kullanımı oldukça yaygın ve faydalı olduğu bir çok çalışmadan tespit edilebilir. Bunların yanı sıra uçucu küller tarım amaçlı ve arazi koşullarının iyileştirilmesi içinde oldukça iyi bir seçenektir. Uçucu küllerin tarım arazilerine ve toprağa ilavesi ile ince yapılı toprakların ve kaba yapılı toprak dokusunun düzelmesini, kaba taneli topraklarda kullanıldığında su tutma kapasitesinde artış sağlaması, asidik topraklarda kullanımı ile pH arttırımına fayda sağlaması ve çeşitli besinlerin artması ile toprağın daha verimli hale gelmesi gibi unsurlarda fayda sağlamaktadır. Fakat, aşırı miktarda çözünebilir tuz içermesi, B ve toksik elementleri bulundurması, aşırı yüksek pH oluşturması elementel dengesizliklere sebebiyet vermektedir. Toprağı sıkıştırması ve çimentolaşmaya sebep olmasında olumsuz özellikleri arasındadır. Bu tez çalışmasında görüldüğü gibi külün içerisindeki istenmeyen elementleri elimine etmek ve ıslah edilerek görülmesi muhtemel olumsuz

etkileri azaltmak mümkündür. Uçucu küllerin toprağı etkilemesi gibi üzerinde yetişen bitkileride etkilemesi beklenen bir durumdur. Uçucu küllerin asidik ve bazik özellik gösterenleri mevcuttur. Bazik özelliğı yüksek olan uçucu küllerin ve aynı zamanda toprak alkali elementleri içermesiyle bu küllerin düşük pH seviyesine sahip olan asidik topraklarda kullanılarak toprağın pH'ını yükseltmek amacıyla kullanımı araştırmacılar tarafından çok çalışılan konular haline gelmesine neden olmuştur. Ayrıca, bitkilerin ve hayvansal besin kaynaklarının içerisinde yüksek oranlarda eser elementler bulunmaktadır ve bu kaynaklar topraktan kazanılarak bu canlılara aktarılmıştır. Bu aktarım sırasında toprakta azalan eser elementler uçucu küller kullanılarak geri kazandırılabilir. Bu da uçucu küllerin tarım için kullanılmasının oldukça önemli olduğunun bir ispatı niteliğindedir. Özellikle kumlu topraklarda, organik madde kaybına uğramış ve verimini yitirmiş olan topraklarda uçucu kül kullanılması ile birlikte alkalinite seviyesinde olumlu bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Verimli topraklarda uçucu kül kullanılmasıyla elde edilen pozitif etki ile verimini yitirmiş topraklarda uçucu kül kullanılmasıyla elde edilen pozitif etki kıyaslandığı zaman; verimsiz topraklardaki olumlu kazanımların daha yüksek olduğu bu sayede uçucu küllerin faydaları daha iyi gözlemlenmiştir. Uçucu küller nötralleşme yeteneğine sahiptirler. Bu nötralleşme kabiliyeti ile tarımsal kireç taşının en önemli bileşenlerinden olan CaCO_3 ile kıyas yapıldığında; uçucu külün toprak asitliğini nötrlemede CaCO_3 'ün %30'si kadar etkili olduğu ve aynı numune toprak üzerinde aynı PH değerine ulaşmak için gerekli olan CaCO_3 'ün 5 katı kadar uçucu kül kullanmak zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Uçucu kül takviyesi ile toprağın özelliklerinde değişimler meydana gelmiştir. Örnek vermek gerekirse; havalandırma, elektriksel iletkenlikte yüksek katyon değiştirme kapasitesi, hidrolik iletkenlik ve yığın yoğunluğunda yüksek değerler gösterdiği tespit edilmiştir. Elbette bu gelişmelerin ve olumlu etkilerin elde edilebilmesi için uygun dozlarda kullanılması gerekmektedir. Sonuç olarak, uçucu küller gibi atık maddelerin hem geri kazanımı ile ekonomik katkı sağlanması hemde tarımsal amaçlı olarak kullanılarak doğanın korunması sağlanabilmektedir. Böylelikle uçucu küllerin geri kazanılmasındaki önem bir kez daha anlaşılmıştır. Böylece uygun kullanım dozlarında toprak yapısını olumlu yönde iyileştirebileceği görülebilir. Atık bir madde ve çevresel bir problem oluşturmasına karşılık, uçucu küllerin tarımsal toprakların iyileştirilmesinde bir maliyetinin olmaması nedeniyle ekonomik bir kazanç olarak kullanılabilirliği önem taşımaktadır [25].

Uçucu küllerin içerdiği bileşiklerin elementel kompozisyon zenginliği ve küçük, gözenekli, tanecikli yapısı sayesinde savunma sanayisinde bazı ürünleri üretebileceği ihtimali üzerinde durulmalıdır. Silika jeller 1. Dünya Savaşı esnasında geliştirilmiş ve Allied gaz maskelerinde, sonraki dönemlerde ise yüksek miktarda penisilini kuru tutmak için kullanılmıştır. Günümüze gelindiğinde ise adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır. Silika jeli inceleme altına aldığımızda gözenekli yapısını tespit etmek mümkündür. Silika jel silikanın tanecikli halidir. Sentetik olarak temini mümkün olup beyaz, mavi, turuncu, N ve WS (N ve WS linyit ve taş kömürü türlerinin standartlara göre gösterimi) türleri yaygın olarak üretilmektedir. Silika jel üzerinde XRD çalışmaları yapılmış olup; bunların opal-A/amorfl ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) benzeri bir desende olduğu tespit edilmiştir. Semer şekilli bir pik yaparak yaklaşık $2\theta=25^\circ$ de en yüksek şiddete ulaşmakta ve sola doğru yayvan ve asimetrik bir görünüm çizmektedir [26]. (Şekil 1.7)



Şekil 1.7. XRD difraktogram ticari silika jel [18].

Silika mineralinin düzenlilik seviyesi yükseldikçe, pik genişliğinde daralma olmaktadır. Fakat pik şiddeti bu esnada artmaktadır. Bilindiği gibi silika jelin iç yapısı mikro gözeneklidir ve kendi içinde birbirine bağlı kılcal kanallardan oluşmaktadır. Özgül yüzel alanı $550\text{-}720 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek büyüklüğü $0.7\text{-}7.5 \text{ nm}$ arasında değişmektedir [27], [28]. Bir çay kaşığı miktarındaki silika jelin yüzel alanı yaklaşık olarak 7000 m^2 lik bir alanla eşdeğerdir. Bu gözenekli yapı sayesinde kılcal yoğunlaşma ile nem tutma kapasitesinde olağanüstü bir artış oluşmuş olur [26]. Bütün anlatılan silika jelin bu özelliklerinin uçucu küller ile temin edilmesi

mümkündür. Bu yüzden uçucu küller savunma sanayi alanında da kullanılabilir potansiyele sahiptir.

Uçucu küller günümüze gelindiğinde inorganik madde bulunduran atık suların arıtımı için yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle yeni bir yaklaşım olarak tercih edilmektedir. Farklı tane boyutlarına sahip uçucu küllerin, fabrikalarda oluşan (özellikle kağıt üretimi yapan tesislerde) atık sulardan amonyum, nitrit, nitrat ve fosfat gibi çevreye zararlı iyonların adsorpsiyonunu yaparak arıtılmasına katkıda bulunabilmesi mümkündür [26] , [29], [30].

Genel olarak değerlendirme sonucunda 2 tip uçucu küllerden bahsedilebilir. Termik santrallerde enerji eldesi olarak kullanılan kömürlerden ilk linyit kömürü diğeri ise taş kömürüdür. Bu tez çalışmasında hem silika içeriği daha fazla olduğu için hemde nano dolgu malzemesi olarak kullanılacak uçucu küller gerekli olduğundan dolayı, ham madde verimi yüksek olan linyit kömürünün termik santrallerde yanması sonucu elde edilen uçucu küller kullanılmıştır. Bütün analizler ve deneyler öncesinde uçucu küllere hiçbir işlem uygulanmamıştır. Linyit ve taşkömürü'nü tanımlamak gerekirse; bitkisel artıklardan geriye kalan maddeler veya direk olarak kalan bitki parçaları uygun bataklık ortamlarında birikip, çökelir ve çeşitli doğal hareketler ve koşulların etki etmesiyle yeraltına gömülürler. Bu gömülen organik kalıntı kütleler, gömüldükten sonra, başlangıçta gömülmenin oluşturduğu basınç altında , daha sonra da ortamın ısısal şartlarından etkilenirler. Bu etkiler sonucunda bu organik maddelerin iç yapısında doğal olarak fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Sıcaklık ve basınç şartlarının bu organik kütlelere etkisi sonucu, bu ortamdan, sırası ile önceleri(turbadan- taşkömürü aşamasına kadar) su ve su buharı, CO₂ , CO; (taşkömürü aşamasında) CH₄ , O₂ , ve en ileri aşamalarda H₂, (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Bu şartların dışında çeşitli unsurlar nedeniyle (ör: volkanik faaliyet, fay hareketleri, radyoaktif elementlerin bulunduğu ortamlarda) yerin ısısı olağanüstü bir şekilde ve normalden çok fazla bir şekilde artmaktadır. Isı ve basıncın artmasıyla birlikte önceleri “turba” olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce “liniyit” daha sonrada “ alt bitümlü kömür”, sonra “taşkömürü”, “ antrasit”, ve en sonunda uygun şartlar oluşmuşsa “grafit” e dönüşür. Bu prosesin tamamına “Kömürleşme” adı verilmektedir. Aynı zamanda bu kömürleşmenin her aşaması değerlendirilmekte ve her bir aşamaya ayrı derece (Rank) verilmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde kömürler 5 ana gruba ayrıldığı düşünülebilir [31] (Çizelge 1.3)

Çizelge 1.3. Farklı kömür çeşitlerinin ısı değerleri [31]

KÖMÜR ÇEŞİDİ	ISIL DEĞERİ
Turba	-
Linyit	4610 Kcal/kg'ın altında
Taşkömürü	5390-7700 Kcal/kg arasında
Antrasit	7000 Kcal/kg'ın üstünde
Grafit	-

Bu çalışmada uçucu küllerin bir polimer olan polipropilen içerisinde homojen olarak dağıtılarak elde edilen yapıların mekanik, termal ve manyetik özelliklerinin analizi yer almaktadır. Çalışmada geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Branauer Emmet Teller (BET), X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Termo Gravimetrik Analiz (TGA), X ışını floresans spektrometresi (XRF).

2. MALZEMELER ve DENEYSEL YÖNTEMLER

2.1 Malzemeler

2.1.1 Uçucu Küller

Bu çalışma esnasında 2 farklı uçucu kül kullanılmıştır. Bu uçucu küllerden biri linyit kömürü uçucu külü diğeri ise taş kömürü uçucu küldür. Öncelikli olarak uçucu küllerin kimyasal kompozisyon analizi EDX ve XRF kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal kompozisyonları diğeri bölümlerde detaylı olarak gösterilecektir. Kısaca EDX (Dispersif X-Işını Spektroskopisi) sonuçlarına göre; SiO₂, Fe₂O₃ ve Al₂O₃'ün miktarları linyit kömürü uçucu külleri sırasıyla %33.62, %10.85 ve %19.56 olmuştur. Taş kömürü uçucu küllünde SiO₂ Fe₂O₃ ve Al₂O₃ miktarları sırasıyla %30.43, 6.91 ve %9.04'tür.

2.1.2 Kimyasallar

%85'lik Fosforik asit çözeltisi (H₃PO₄), 3M ve 6M sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH), 3M ve 6M asetik asit (CH₃COOH), 6N 0.25 mol/L NaOH, hidrion tamponu (Na₂CO₃ / NaHCO₃) PH dengeleme amaçlı distile su (saf su), 125 20, 12, 7 mikronluk (µm) filtre kağıdı, süzme işlemi için Whatman No 41 (12-25µm), nanokompozit hazırlık işlemleri için polipropilen (pp) ve MA-g-PP kullanılmıştır. Polipropilen Arçelik firmasının kendi tedarikçilerinden tedarik edilmiştir. Deneyleerde kullanılan tüm asit ve bazlar, tampon çözelti Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Ayrıca aerojel hazırlama işlemi esnasında TEOS-(tetraetil ortosilikat), MTMS-(metiltrimetoksisilan), oksolik asit, metanol kullanılmıştır. Bu kimyasallarda diğeri kimyasallar gibi Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.2 Deneysel Yöntemler

2.2.1 Uçucu kül içerisindeki silika oranının arttırılması ve alüminanın uçucu küller içerisinde uzaklaştırılması

2.2.1.1 Asit çözeltisi (H_3PO_4) ile yıkama

Uçucu küllerin silika oranını arttırmak için işleme başlamadan önce uçucu küllerin boyutlarını kontrol etmek amacıyla 125 mikronluk filtreden geçirilmesi gerekmektedir. 10'ar gramlık 3 adet uçucu kül numunesi hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler %85'lik orana sahip fosforik asit çözeltisi içine atıldı. %85'lik fosforik asit çözeltisi 50 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Her 3 örnek içinde 100 ml'lik çözelti hazırlanmış olup uçucu küller bu çözeltilerin içerisine ayrı ayrı atılmıştır. Hazırlanan her 3 sistem sırasıyla 30, 60 dakikalık ve 1 günlük sürelerle ısıtılarak karıştıma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen bu sıvı katı çözeltinin sıvısıyla katısının ayrıştırılması için santrifüj cihazı kullanılmıştır. Santrifüj makinası dakikada 6000 dönüş hızı ile 5 dakika süre ile çözeltinin katısı ile sıvısını ayrıştırmak için kullanılmıştır. Sıvısıyla katısı ayrılmış olan çözelti karışımı süzölmüştür. Katının PH'ının dengelenmesi amacıyla içerisine saj su konularak basit yıkama işlemi santrifüjde gerçekleştirilmiştir. (işlem birkaç kez tekrar edilmiştir) Bu işlemin sonunda elde kalan küller çeker ocakta kurutulmaya bırakılmıştır.

2.2.1.2 Baz (NaOH) ile yıkama

2.2.1.2.2.a Tek aşamalı yıkama

Baz ile yapılan saflaştırma işlemi esnasında külden bulunan mineralleri uzaklaştırma amacıyla yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. 100 gram uçucu kül 125 um filtre kumaşı ile filtrelenmiştir. Üzerine damıtılmış su eklenmiştir. Karışım, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 4 saat boyunca 350-400 rpm'de 50 °C'de karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti, 20 µm'lik bir filtre kumaşı ile tekrar filtrelenmiştir. Bu işlem her uçucu kül için 3 kez tekrarlanmıştır. 120 °C'de, 2-3 saat boyunca bir vakumlu fırında (100 mbar) kurutulmuştur. Yıkama işleminden sonra, uçucu külden alüminyum çıkarmak için bir alkali solüsyon (NaOH) ve bir tampon çözeltisi ($Na_2CO_3/NaHCO_3$) hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 10.5'e ayarlanmıştır. Daha sonra çözelti 60 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Çözelti belirtilen sıcaklığa ulaştığında uçucu kül

solüsyona (5: 1) eklenmiştir. Kül 5 dakika çözünmede tutulmuştur. Çözeltiden kül çıkarılmıştır ve pH 8 olacak şekilde yıkanmıştır [32].

2.2.1.2.2.b İki basamaklı yıkama

Sodyum Silikat Karışımın Hazırlanması: 10 g Kül, 100 mL (3 mol/L) sulu NaOH ile karıştırılarak bir çözelti hazırlanır. Karışım 3 saat boyunca 100 °C'de karıştırılarak inkübe edilir. Bu işlemden sonra karışım filtrelenir (Whatman Number 41 kullanılarak) ve filtrelenmiş sıvı oda sıcaklığına soğutulup, saklanır.

Nanoparçacık Jel Hazırlanması: Sodyum Silikat karışımına 100mL saf su eklenir, karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 3mol/L lik asetik asitten pH 7 olana kadar damla damla katılır. pH 7 olduktan sonra karışım jelleşme olması için en az 20 saat oda sıcaklığında bekletilir. Oluşan jel destile suda birkaç kere yıkanır ve filtrelenir. Filtre üzerinde kalan katı kısım 24saat 80 ° C'de fırında bekletilerek kurutulur.

2.2.1.2.2.c Oda sıcaklığında tek basamaklı yıkama

Sodyum Silikat Karışımının Hazırlanması: 10 g Kül, 100 mL (6 mol/L) sulu NaOH ile karıştırılarak bir çözelti hazırlanır. Karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak inkübe edilir. Bu işlemden sonra karışım filtrelenir (Whatman Number 41 kullanılarak) ve filtrelenir.

Saf Silika Nanoparçacık Xerojel Hazırlanması: filtrelenmiş karışımına 100mL saf su eklenir, karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 6mol/L lik asetik asitten pH 7 olana kadar damla damla katılır. pH 7 olduktan sonra karışım süzülür. Oluşan jel destile suda birkaç kere yıkanır ve filtrelenir. Filtre üzerinde kalan katı kısım 24saat 80 ° C'de fırında bekletilerek kurutulur.

2.2.1.3 Demir oksitlerin uçucu kül içerisinden manyetizma ile ayrıştırılması

Demir oksidin uçucu külden ayrılması manyetik ayırıcı ve niyobyum mıknatıs ile gerçekleştirilmiştir. Çünkü manyetik ayırıcılar; manyetik farklılıkları kullanarak cevher mineralleri ile artık olan ve aynı zamanda manyetik olmayan kısımları bu farklılığı kullanarak ayırmaktadır. Temel olarak manyetit kuvars ayrımını, SnO₂, Fe₃O₄ veya [(Fe,Mn)-WO₄] gibi içerikleri manyetik ayrıştırma sistemi ile ayrıştırabilmektedir. Bu verilerden elde edilen bilgi neticesinde uçucu küller

içerisindeki demir oksit bileşikleri rahatlıkla ayrıştırılabilir. Sonuç olarak, elde edilen 3 kül numunesi ve aynı zamanda hiçbir işlem yapılmamış olan uçucu kül numunelerine manyetik ayrıştırma işlemi uygulandı ve 5 geçişte ayrılma sağlandı, daha sonra bu geçişlerin sonucunda kayda değer miktarda konsantr alınamadı. Fakat sonraki her geçişte manyetik materyal daha fazla olduğu gözlemlendi. İşlem tamamlandığında, elde edilen uçucu kül numuneleri demir oksitler elde edildi.

2.2.1.4 Nanokompozit hazırlama işlemi

Baz ile silisyumun oranının artırılması işleminin sonrasında ve asit ile silisyumun oranının artırılması işleminin sonrasında uçucu küllere aynı karakterizasyon analizi çalışmaları uygulanmıştır. Baz ile işlem yapılan küllerin nanokompozit oluşturma işlemleri aşağıda gibidir. Proje kapsamında, nanokompozit matrisi olarak polipropilen (PP) kullanılmıştır. PP ve uçucu küller, nemin yok edilmesi için 6 saat boyunca bir vakumlu fırın içinde 80 ° C'de kurutulmuştur, PP / uçucu kül masterbatch hazırlamak için çift vidalı bir ekstrüderde karıştırılmıştır ve uçucu kül, ağırlıkça% 25 ve MA konsantrasyonunda ilave edilmiştir. MA-g-PP, ağırlıkça% 10 konsantrasyonda ilave edilmiştir. MA-g-PP sadece bu projede bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Ardından, PP / uçucu kül masterbatchleri vakumlu fırında 6 saat 80 ° C'de kurutulmuştur. Bütün kurutulmuş bileşenler eşzamanlı olarak 250 rpm'de eriyik karışımı için bir ekstrüdere beslemesi yapılmıştır ve işlem sıcaklıkları sırasıyla haznedan kalıptan 150-230-210-200-230 ° C'ye ayarlanmıştır. PP / Masterbatch / MA-g-PP'nin ağırlık oranları sırasıyla 0.5 / 94.5 / 5, 1/94/5, 2.5 / 92.5 / 5 ve 5/90/5 olduğu tespit edilmiştir. Eriyik karıştırma işleminden sonra, tüm numuneler topak haline getirilmiş ve test numunesini hazırlamak için enjeksiyon kalıplama makinesi ile tabakalar halinde sıkıştırılarak kalıplanmıştır. Numune boyutları standartlara göre yapılmıştır.

2.3 Uçucu Kül İhtiva Eden Silika Aerojel Hazırlanması

2.3.1 Sol-Jel hazırlanması

Sol jel hazırlanması aşamasında %10 oranında TEOS (tetraetil ortosilikat) kimyasalı ve %90 oranında MTMS (Trimethoxymethylsilane) kimyasalı kullanılmıştır. 0.05ml TEOS ve 0.5 ml MTMS 4.87 ml metanol içerisinde çözünmüştür. Sonrasında 0.05

ml oranında ve 0.01 molariteye sahip oksalik asit 30 dakika boyunca karıştırma işlemine tabi tutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Bu iki karışım karıştırılmış ardından 24 saat boyunca hidroliz olması için dinlendirilmeye bırakılmıştır. Hidrolizin gerçekleşmesinin ardından 0.2 ml NH₄OH ve 0.105 ml saf su damla damla hirolize bırakılan karışımın içerisine eklenerek 15 dakika boyunca karıştırılmaya tabi tutulmuştur. 2 gün boyunca jelleşme olmasını sağlamak amacıyla dinlendirilmeye bırakılmıştır.

2.3.2 Jel için uçucu küllerin hazırlanması

100 gr uçucu kül saf su içerisine atılır. Oluşan karışım 350-400 rpm arasında 4 saat boyunca 50 °C de mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Sonrasında Whatman filtre kağıdı kullanılarak süzülür. Bu işlem 3 kez tekrar edilir. İşlemlerin sonunda uçucu küller 120°C 100mbar da vakumlu fırında 2- 3 saat kurutma işlemine tutulur. Nanoparçacıkların yüzey aktivasyonları ve ağır metallere ayrıştırılması için %85'lik H₃PO₄ (fosforik asit) çözeltisi kullanılarak 50°C de 60 dakika boyunca asit banyosunda yıkanır.

2.3.3 Uçucu kül tabanlı silika arojellerin hazırlanması

Yaklaşık olarak 15.85 gr soljeller sırasıyla 1 gr, 2 gr, 5 gr ve 7 gr uçucu küllerle karıştırılıp . 7.5 ml metanol eklenerek sonik karıştırıcı vasıtasıyla 20W 2000 rpm değerleri tespit edilerek 45- 75 saniye karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında oluşan jel dinlendirilerek Silika Aerojel oluşması sağlanmıştır.

2.4 Analitik yöntemler

Uçucu küllerin analizi için XRF, BET, EDX ve TEM gibi analiz sistemleri kullanılmıştır. XRF (X-Işını Floresans Spektrometresi) analizi için Rigaku model ZSX Primus II cihazı kullanılmıştır. XRF foton ve madde etkileşimi neticesinde sonucu oluşan X-ışınları ve aynı zamanda saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır [33]. XRF tekniği ile analiz yapmak hızlı, duyarlı ve güvenilir bir şekilde ölçüm yapmayı sağlar ve aynı zamanda malzemeye zarar vermeden, düşük bir maliyetle ölçüm yapılmayı sağlamaktadır. Bu sebeplerden

dolayı bilimsel ve teknolojik araştırmalarda ve projelerde sık olarak kullanılan bir yöntemdir [34].

Atomlar X ışınları tarafından uyarıldığında, X-ışınlarının sahip olmuş olduğu yüksek enerji radyasyonu en dış yörüngedeki elektronların enerjisini arttırır ve elektronları daha yüksek enerji seviyesine çıkarır. Uyarılmış bu elektronlar tekrar ilk enerji seviyelerine geri döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil tip ışın yayımı olan yani ikincil X ışınları yayımına **floresans** ışımaya adı verilir. Doğal olarak elementlerin türlerine bağlı olarak tespit edilen bu ışımaların her birisinin dalga boyu farklıdır ve aynı zamanda ayırt etmede kullanılan bir unsurdur. Başka bir değişle her ışımaya elemente özgü olup elementin kimlik tespiti için güvenilir bir yaklaşımdır. Işımadan tespit edilen dalga boyu elementin türünü tespit etmektedir. Element konsantrasyonu tespit edilmek istenildiğinde ise ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle belirlenmektedir. Nitel (elementin cinsi), nicel (element konsantrasyonu) bu şekilde belirlenmektedir.

Uygun standart malzemeler kullanıldığı takdirde niceliksel analiz ppm derecesinden % seviyesine kadar gerçekleştirmek mümkündür. Bu analizler sırasında örneğin yapısı oldukça önemlidir, örneğin yapısındaki analizi yapılacak toplam elementlerin niceliği ve niteliği önem arz etmektedir. Bizim analizini yapacağımız numuneler katı bir numune olan uçucu kül olduğundan dolayı uygun parçacık boyutlarında doğrudan analiz edilebilmektedir, fakat uygun parçacık boyutları yakalanmadığı takdirde bazı bağlayıcı maddelerin kullanılması bu durum yetersiz gelmesi halinde presleme işlemlerine başvurulması gerekebilmektedir. Analizimiz esnasında olumsuz ihtimallere karşı borik asit bağlayıcı madde olarak kullanılmış olup sıkıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Kısacası numunelerimizin yapısal analizi XRF kullanılarak rahatlıkla tespit edilebilir [35].

Deneyimiz esnasında XRF cihazından faydalanırken yaklaşık olarak 5'er gramlık peletler hazırlanmış olup uygun sıkıştırma koşulları altında sıkıştırılarak ölçüm yapmak üzere hazır hale getirilmiştir. Sonrasında XRF cihazı tarafından ölçümlerimiz tamamlanmıştır.

Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) ya da bilinen başka ismi ile EDS kullanımı oldukça fayda sağlamaktadır. Aşağıda genel prensipleriyle ele alınmıştır. EDS, lokalize kimyasal analiz elde etmek için odaklanmış elektron demeti ile bombalanan katı bir örnek tarafından yayılan X-ışını spektrumunu kullanır. Bu nitel analiz spektrum sınırlarının hatlarının tanımlanmasını ve sahip olduğu basit X- ışını

spektralarını içermektedir. Mevcut elementlerin konsantrasyonunun tanımlanması yani nitel analizi her bir element için alınan örneklerin ölçülebilen çizgilerin sınırlarının yoğunluğuna ve bilinen kompozisyonun elementel kalibrasyon standartlarını bilmeyi zorunlu kılmaktadır. Televizyondaki ışın demetlerinin X ışını çizgilerinin yoğunluğunun seçilmesi ve ekranda yansıtılması ve aynı zamanda görüntülerin dağıtılması ve haritalanması işlemi bir örnek olarak düşünülebilir.

Taramalı elektron mikroskobu elektronları kullanarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü almaya yarayan sistemdir. SEM, numune yüzeyinin üç boyutlu görüntülerin elde edilmesinde kullanılır. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM: Scanning Electron Microscopy) görüntü elde etmek için yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronlardan faydalanılmaktadır. Hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanması sağlanır. Oluşan elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler olur. Bu girişimler sonucunda meydana gelen etkiler uygun algılayıcılar kullanılarak toplanır. Sonrasında sinyal güçlendiricilerinden geçirilir sonrasında bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu son aşamayı tercih etmek yerine algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevriliğ bilgisayar monitörüne yansıtılır. Taramalı elektron mikroskobunun rezolasyon gücü (ayırım yapabilitesi), odak derinliği ve görüntü analizi birleştirebilme gibi özellikleri çeşitli alanlarda kullanılabilmesi için olanak sağlamaktadır. Optik mikroskobun 1000X büyütmede odak derinliği yalnızca 0.1 μm 'dir. Taramalı elektron mikroskobunda bu oran 1000X büyütmede odak derinliğinin 30 μm olmasını sağlamaktadır. Aşağıdaki Çizelgede verilen sayısal değerler elektron mikroskobunun görüntüleme teknolojisinde tercih sebebi olmasını gözler önüne sermektedir [36].

Çizelge 2.1. Mikroskopların farklı özellikleri [36].

	Işık Mikroskobu	Elektron Mikroskobu
Aydınlatma Kaynağı	Görünür Işımlar ($\lambda=550\text{nm}$)	Elektron Demeti ($\lambda=0.005\text{nm}$)
Çözünürlük	0.25 μm	0.05 μm
Max Büyütme	1400X	300000X

BET (Brunauer-Emmett-Teller) diğer bilinen ismiyle yzney alanı ve mikro gzenek boyutu analiz cihaz katı yada toz numunelerden kolaylıkla olçüm yapabilen, fiziksel adsorpsiyon yöntemini kullanan yzney alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gzenek boyutunu ve aynı zamanda gzenek boyutu dağılımını düşük basınçlarda ve oldukça yüksek çözünürlükte tespitini sağlayan bir cihazdır. Degas süresi ve sıcaklığı BET kullanımını için oldukça önemli unsurlardır. Numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemleri için vakumlu ısıtma yapan degas ünitesine mutlaka yerleştirilmelidirler. Sonrasında numuneler sıvı azot sıcaklığında adsorbant olarak kullanılması gereken azot gazıyla işleme tabi tutulur. Temel olarak deneyi yapılan numunenin belirli bir basınçta ne kadar azot adsorbe ettiğinin analizi sonucunda izoterm elde edilir. Bu izoterm Adsorpsiyon İzotermi adı verilir. Bu izoterm kullanılarak tek yada çok noktalı BET yzney alanı, gzeneklerin boyut dağılımı mikro ve mezo gzenek ayrı ayrı tespit edilir. Boyut dağılımı mikro gzenekler için 0.5-2 nm arasında, mezo gzenekler için ise 2-50 nm arasında olmaktadır. Ayrıca, adsorbsiyon izotermi ile toplam gzenek hacmi, ortalama gzenek boyutu da tespit edilebilmektedir [37].

Deneyler için kullanılan cihazlar elementel kompozisyon için Rigaku model ZSX Primus II XRF ve morfoloji için FEI Quanta 200 FEG SEM (4nm çözünürlük) cihazı kullanılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

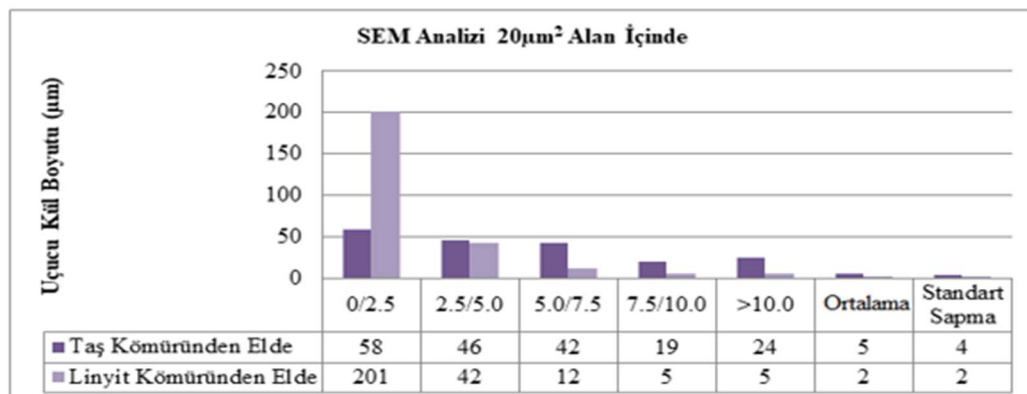
3.1 Genel Özellikler

Uçucu kül parçacıklarının boyutları 0.5-120 μm arasında olup Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Tespit edilen değerler yapılan literatür taramalarındaki değer aralıklarıyla tutarlı olduğu tespit edilmiştir. Uçucu kül kompozisyonunun tespiti için XRF kullanılmıştır. Numunelerin kompozisyonları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Uçucu küller yüksek oranda Al_2O_3 ve SiO_2 içerdiği tespit edilmiştir.

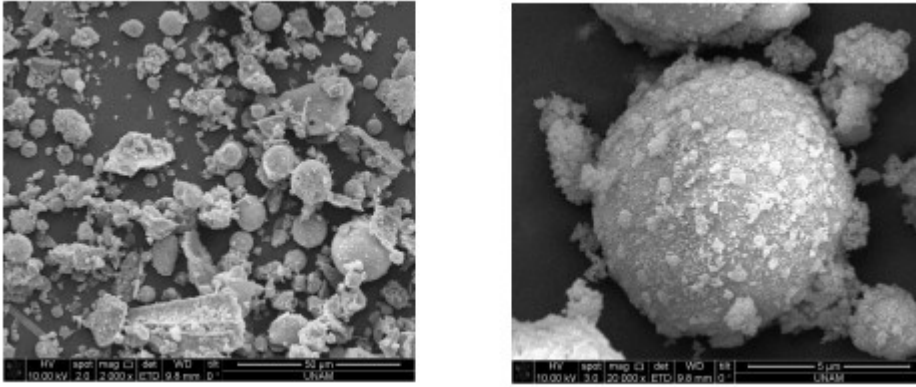
Çizelge 3.1. Linyit ve taş kömürü için XRF sonuçları

Uçucu Kül	C	O	Mg	Al	Si	K	Fe	Ca	Na
Linyit Kömüründen Elde Edilen Uçucu Kül	2.95	22.85	1.26	19.56	33.62	6.77	10.85	2.14	-
Taş Kömüründen Elde Edilen Uçucu Kül	2.73	20.00	6.29	9.04	30.43	13.24	6.91	9.96	1.42

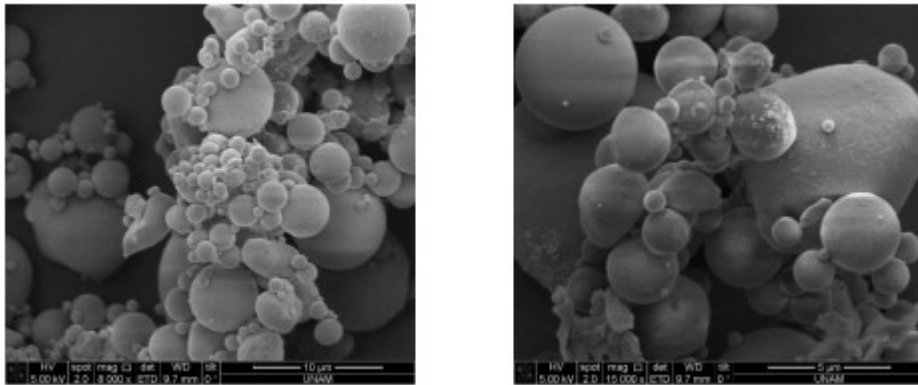
Çizelge 3.2. Linyit ve taşkömürü boyut analizi (SEM analizi $20\mu\text{m}^2$ alan içinde)



Şekil 3.1- 3.2 uçucu küllerin SEM görüntülerini göstermektedir. XRF sonuçları analiz edildiğinde elementel kompozisyon olarak taş kömürünün linyit kömürüne göre daha saf olduğu anlaşılabilir. Linyit kömürü külleri ise daha pürüzsüz ve küresel tanecikli bir yapı sergilemektedir. (Şekil 3.1- 3.2). Taş kömüründe ise yüzeyin tanecikli ve daha pürüzlü olarak görüldüğünü söyleyebiliriz. Linyit kömürü daha yüksek oranda Si, Fe ve Al içermektedir ve kirletme oranı daha düşüktür. Bu sebeple ilerideki işlemler linyit kömüründen elde edilen uçucu küller ile devam etmiştir [40]



Şekil 3.1. Taş kömüründen elde edilen uçucu küllerin SEM görüntüsü



Şekil 3.2. Linyit kömüründen elde edilen uçucu küllerin SEM görüntüsü

3.2 Yıkama İşlemleri

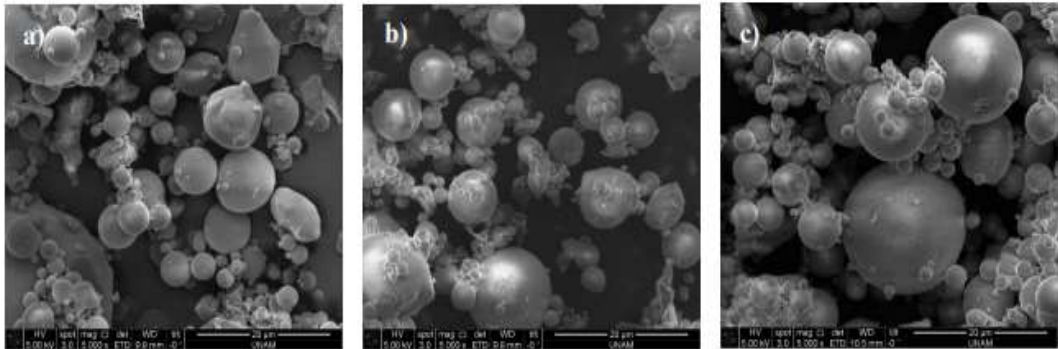
Şekil 3.3’de görüldüğü üzere filtreleme prosesi uçucu kül parçacıklarının katışıklığının azaltılmasını ve büyük kül parçacıklarının numuneden uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Aynı zamanda tek tipe indirgenmesini sağlamıştır.

Çizelge 3.2-3.9 oksitlenmiş bileşenlerin yüzdelerini göstermektedir. Yıkama işlemi farklı boyutlara sahip filtrelerden filtrelenmiş uçucu küllere uygulanmıştır. Kumaş gözenek boyutu ve sıcaklık bazı bileşiklerin ayrıştırılmasında birer unsur olarak rol oynamıştır. Gözenek büyüklüğüne bağlı olarak farklı ayrışmalar gözlemlenmiştir. Yıkama işlemleri sonucunda SiO₂ oranının arttığı gözlemlenmiştir.

%85'lik Fosforik asit çözeltisi ile ham uçucu küller 50 °C derecede aynı karıştırma hızları ile farklı sürelerde manyetik karıştırıcı ile karıştırarak işleme tabi tutulmuştur. Karıştırma işleminin tamamlanma sürelerinin ardından karışım süzölmüştür. Ardından saf su ile birkaç kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutmanın ardından XRF deneyi yapılarak Çizelge 3.4'deki değerler elde edilmiştir.

3Mlık NaOH ile uçucu küller yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Sürelerin etkisini ölçmek amacı ile 100°C'de 3, 5 ve 7 saat sıvı kaybının olmaması hedeflenerek reflux yapılarak yıkama işlemi yapılmıştır. pH 7'ye getirilmiştir. Sonrasında külün tutmuş olduğu nemin atılması amacıyla 80° sıcaklıkta 24 saat boyunca fırında bekletilerek kurutma işlemi tamamlanmıştır. Sonrasında XRF deneyi yapılarak Çizelge 3.6'daki değerler elde edilmiştir.

6Mlık NaOH ile uçucu küller yıkama işlemine tabi tutulmuştur. 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. PH 7'ye getirilmiştir. Sonrasında Whatman No41 ile filtrelenerek uçucu küller elde edilmiştir. İçerisindeki nemi uzaklaştırmak için 80°C'de 24 saat boyunca fırında bekletilmiştir. Ardından XRF deneyleri yapılarak Çizelge 3.8'deki değerler elde edilmiştir.



Şekil 3.3. a) 4-7 µmlik filtre kumaşıyla filtrelenmiş b) 7-12 µmlik filtre kumaşıyla filtrelenmiş c) 12-25 µmlik filtre kumaşıyla filtrelenmiş

Çizelge 3.3. Filtrelenmiş uçucu külün NaOH ile yıkanmasından sonra XRF oksit bileşiklerinin yüzdesi

Oksit Ağırlığı %	Ham Uçucu Kül	Filtrasyon (4-7 µm) @ 50°C ve 6N 0.25 mol/L (NaOH)	Yıkama İşlemi 1 (4-7µm) @ 50°C ve 6N 0.25 mol/L (NaOH)	Yıkama İşlemi 2 (12-25 µm) @ 50°C ve 6N 0.25 mol/L (NaOH)
SiO₂	53.392	54.710	53.571	55.021
Al₂O₃	27.860	28.268	28.377	28.289
Fe₂O₃	7.4372	5.9442	6.400	6.2488
K₂O	4.5006	4.8449	5.3465	5.1300
MgO	2.0683	2.0275	1.9250	1.9201
Na₂O	0.4283	0.4037	0.4635	-
P₂O₅	0.2379	0.2263	0.2100	0.2113
SO₃	0.4018	0.1017	0.0789	0.0892
CaO	1.8909	1.6144	1.9138	1.6317
TiO₂	1.2322	1.3457	1.4120	1.2182
Cr₂O₃	0.0346	0.0257	-	-
MnO	0.1422	0.0831	0.0878	0.0647
NiO	0.0209	0.0197	0.0359	-
CuO	0.0216	0.0179	-	-
ZnO	0.0357	0.0309	0.0298	0.0392
Ga₂O₃	0.0101	0.0064	-	-
SrO	0.0701	0.0574	0.0689	0.0611
ZrO₂	0.0341	0.0313	0.0431	0.0428
BaO	0.1298	0.1426	-	-
PbO	0.0170	0.0155	-	-

Çizelge 3.4. %85lik fosforik asit çözeltisiyle yıkama işleminden sonra elde edilen XRF sonuçları

Oksit Ağırlığı %	Ham Uçucu Kül	30 Dakikalık Yıkama İşlemi (50 °C) Fosforik Asit Kullanılarak	60 Dakikalık Yıkama İşlemi (50 °C) Fosforik Asit Kullanılarak	1 Günlük Yıkama İşlemi (50 °C) Fosforik Asit Kullanılarak
F	0.1641	-	-	-
Na₂O	0.4313	-	0.3669	0.2562
MgO	2.1226	1.3492	1.9090	1.7583
Al₂ O₃	27.794	17.488	26.771	26.479
SiO₃	53.234	36.142	53.092	51.632
P₂O₅	0.2340	29.180	3.4028	4.9389
SO₃	0.3705	-	0.0681	0.0488
K₂O	4.8073	4.3838	4.9374	5.1389
CaO	2.0292	1.0254	1.0193	1.1004
TiO₂	1.2941	1.3031	1.3637	1.4751
Cr₂O₃	0.0326	-	0.0283	-
MnO	0.1388	-	0.0833	0.0924
Fe₂O₃	6.9606	8.8519	6.5745	6.7892
NiO	0.0207	-	0.0217	-
CuO	0.0187	-	0.0187	-
ZnO	0.0331	0.0720	0.0356	0.0453
Ga₂O₃	0.0089	-	0.0083	-
Rb₂O	0.0301	0.0539	0.0355	0.0312
SrO	0.0612	0.0909	0.0604	0.0660
Y₂O₃	0.0160	-	-	-
ZrO₂	0.0360	0.0598	0.0302	0.0421
BaO	0.1465	-	0.1494	-
PbO	0.0161	-	0.0184	-

Çizelge 3.5. %85lik Fosforik asit çözeltisiyle yıkama işleminden sonra elde edilen XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır)

Oksit Ağırlığı % (%1.5 altındaki oksit bileşikleri hariç)	Ham Uçucu Kül	30 Dakikalık Yıkama İşlemi (50 °C) Fosforik Asit Kullanılarak	60 Dakikalık Yıkama İşlemi (50 °C) Fosforik Asit Kullanılarak	1 Günlük Yıkama İşlemi (50 °C) Fosforik Asit Kullanılarak
MgO	2.1894	-	1.9743	1.8176
Al₂O₃	28.6691	18.2079	27.6883	27.3672
SiO₂	54.9101	37.6300	54.9115	53.1932
P₂O₅	-	30.3814	3.5193	5.1055
K₂O	4.9585	4.5642	5.1066	5.3122
CaO	2.0930	-	-	-
Fe₂O₃	7.1797	9.2161	6.7997	7.0182

Çizelge 3.6. 3Mlık NaOH çözeltisiyle yıkama işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları

Oksit Ağırlığı %	Ham Uçucu Kül	3 Saat @ 100° C NaOH ile Yıkama	5 Saat @ °100 C NaOH ile Yıkama	7 Saat @ 100°C NaOH ile Yıkama
NaO ₂	0.4313	11.532	4.3974	5.5587
MgO	2.1226	2.3914	2.5472	2.5700
Al ₂ O ₃	27.7940	33.331	32.337	31.712
SiO ₂	53.2340	41.283	46.279	46.304
P ₂ O ₅	0.2340	0.1040	0.1947	0.1241
SO ₃	0.3705	0.3265	0.1054	0.0883
K ₂ O	4.8073	0.6106	2.4878	2.5176
CaO	2.0292	2.2823	2.3473	2.3262
TiO ₂	1.2941	1.5700	1.3698	1.4094
MnO	0.1388	0.1185	0.0751	0.0808
Fe ₂ O ₃	6.9606	6.3457	7.5274	7.1263
ZnO	0.0331	0.0247	0.0254	0.0305
SrO	0.0612	0.0493	0.0647	0.0579
ZrO ₂	0.0360	0.0310	0.0393	0.0351
BaO	0.1465	-	0.1607	-
Cr ₂ O ₃	0.0236	-	-	0.0592
F	0.1641	-	-	-
NiO	0.0207	-	-	-
CuO	0.0187	-	-	-
Y ₂ O ₃	0.0160	-	-	-
G ₂ O ₃	0.0089	-	-	-
BaO	0.1465	-	-	-
PbO	0.0161	-	-	-
Rb ₂ O	0.0301	-	-	-

Çizelge 3.7. 3Mlık NaOH çözeltisiyle yıkama işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır.)

Oksit Ağırlığı % (%1.5 altındaki oksit bileşikleri hariç)	Ham Uçucu Kül	3 Saat @100° C NaOH ile Yıkama	5 Saat @ 100°C NaOH ile Yıkama	7 Saat @ 100°C NaOH ile Yıkama
NaO ₂	-	11.86	4.4910	6.5342
MgO	2.18	2.4611	2.6013	-
Al ₂ O ₃	28.6581	34.3033	33.0259	24.97
SiO ₂	54.8891	42.4873	47.2651	54.4276
K ₂ O	4.9566	-	2.5407	2.9592
CaO	2.0922	2.3488	2.3972	2.7342
Fe ₂ O ₃	7.1769	6.5308	7.6877	8.3776

Çizelge 3.8. 6Mlık NaOH çözeltisiyle yıkama işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları

Oksit Ağırlığı %	Ham Uçucu Kül	24 Saat @ Oda Sıcaklığı 6M NaOH ile Yıkama
NaO₂	0.4313	3.1547
MgO	2.1226	1.9939
Al₂O₃	27.7940	27.6070
SiO₂	53.2340	51.5750
P₂O₅	0.2340	0.2492
SO₃	0.3705	0.0638
K₂O	4.8073	4.7567
CaO	2.0292	1.5825
TiO₂	1.2941	1.5975
MnO	0.1388	0.1284
Fe₂O₃	6.9606	7.1336
ZnO	0.0331	0.0356
SrO	0.0612	0.0558
ZrO₂	0.0360	0.0342
BaO	0.1465	-
Cr₂O₃	0.0236	-
F	0.1641	-
NiO	0.0207	-
CuO	0.0187	-
Y₂O₃	0.0160	-
Ga₂O₃	0.0089	-
BaO	0.1465	-
PbO	0.0161	-
Rb₂O	0.0301	0.0318

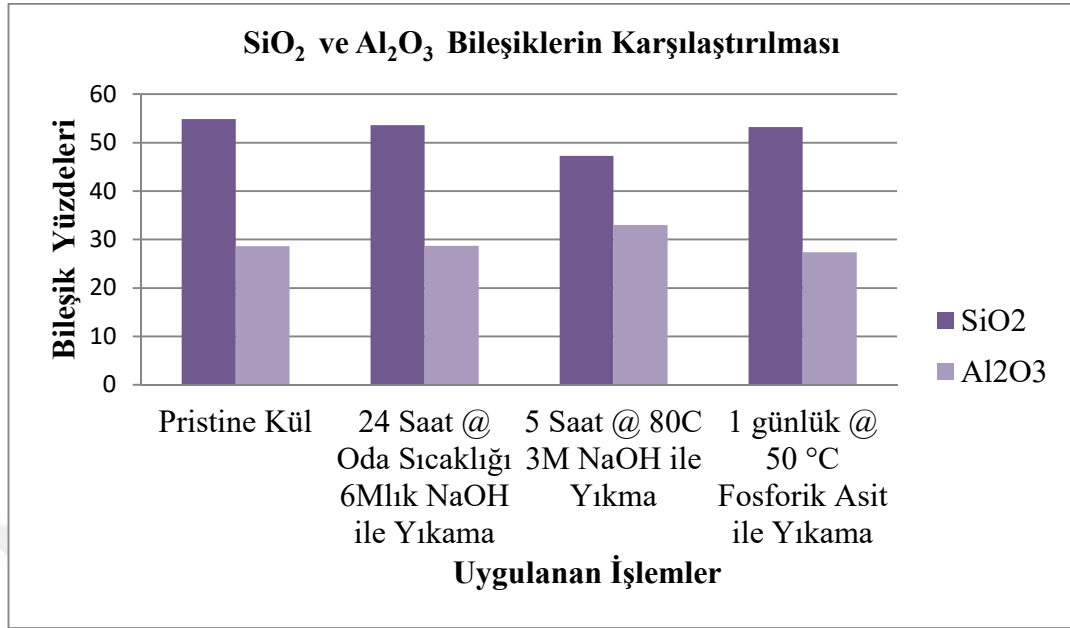
Çizelge 3.9. 6Mlık NaOH çözeltisiyle yıkma işlemine tabi tutulan uçucu küllerin XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır.)

Oksit Ağırlığı % (%1.5 altındaki oksit bileşikleri hariç)	Ham Uçucu Kül	24 Saat @ Oda Sıcaklığında 6Mlık NaOH ile Yıkama
NaO ₂	-	3.2786
MgO	2.18	2.0721
Al ₂ O ₃	28.6581	28.6913
SiO ₂	54.8891	53.6006
K ₂ O	4.9566	4.9434
CaO	2.0922	-
Fe ₂ O ₃	7.1769	7.4137

Çizelge 3.10. Uçucu küllerin farklı yıkamalar sonucu elde edilen XRF sonuçları (%1.5 altındaki elementler elenerek yeniden yüzde hesaplanmıştır.)

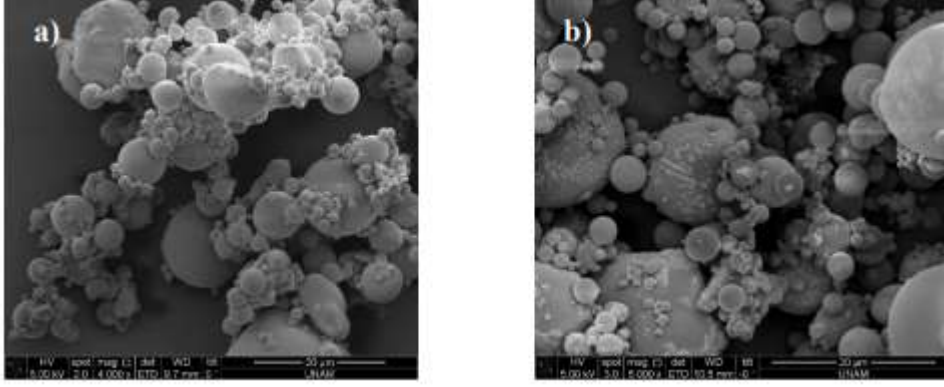
Oksit Ağırlığı Karşılaştırma % (%1.5 altındaki oksit bileşikleri hariç)	Ham Uçucu Kül	24 Saat @ Oda Sıcaklığı 6Mlık NaOH ile Yıkama	5 Saat @ 80C 3Mlık NaOH ile Yıkama	1 günlük @ 50 °C Fosforik Asit ile Yıkama
NaO ₂	-	3.2786	4.4910	-
MgO	2.18	2.0721	2.6013	1.8176
Al ₂ O ₃	28.6581	28.6913	33.0259	27.3672
SiO ₃	54.8891	53.6006	47.2651	53.1932
P ₂ O ₅	-	-	-	5.1055
K ₂ O	4.9566	4.9434	2.5407	5.3122
CaO	2.0922	-	2.3972	-
Fe ₂ O ₃	7.1769	7.4137	8.3776	7.0182

Çizelge 3.11 Bileşiklerin farklı uygulamalar için karşılaştırılması



3.3 Demir Oksit (Fe₂O₃) Bileşiğinin Uçucu Külden Uzaklaştırılması

Uçucu küllerin içerisindeki demir oksitinin ayrıştırılması bu malzemelerin nanotıp alanındaki uygulamaları göz önüne alındığında büyük öneme sahiptir. Fe₂O₃ nanoparçacıkları süperparamanyetik özellik gösterirler. Yüzeylerine özel reseptörler yerleştirildiklerinde hem spesifik olarak istenilen kimyasal gruba bağlanma hem de çok ufak bir manyetik alanla hareketlerinin kontrol edilmesi sağlanabilir. Ayrıca periyodik olarak uygulanan manyetizma-demanyetizma sayesinde lokal ısınma sağladıkları için tıpta hipertermik çalışmalarda kullanım potansiyelleri vardır. Fonskiyonlandırılmış demir oksit nanoparçacıkların manyetik alanla hareket kabiliyetlerinin kontrol edilebilmesinden dolayı su arıtma (özellikle tekstil boya ve ağır metallerin uzaklaştırılması gibi) uygulamalarına literatürde sıklıkla karşılaşılmaktadır [40]. Şekil 3.4'de ayrıştırılan Fe₂O₃ nanopartiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.4. Uçucu küllerin mikro yapısının SEM görüntüsü a) Manyetik ayırıştırma öncesi b) Manyetik ayırıştırma sonrası

Toplanma işlemi parçacık boyutundan bağımsız olarak gerçekleşmiştir. %10.85 demir oksit içeren uçucu külden bir manyetik alan uygulanarak 1. manyetik ayırıştırma ile %39 oranında, 2. manyetik ayırıştırma ile %53.46 oranında Fe_2O_3 nanopartiküllerin ayırıştırıldığı tespit edilmiştir. Sonuçlar EDX analizi ile de teyit edilmiştir (Çizelge 3.11) Ram Singh ve ark yapmış olduğu çalışmalarla benzer sonuçlar elde edilmiştir [41].

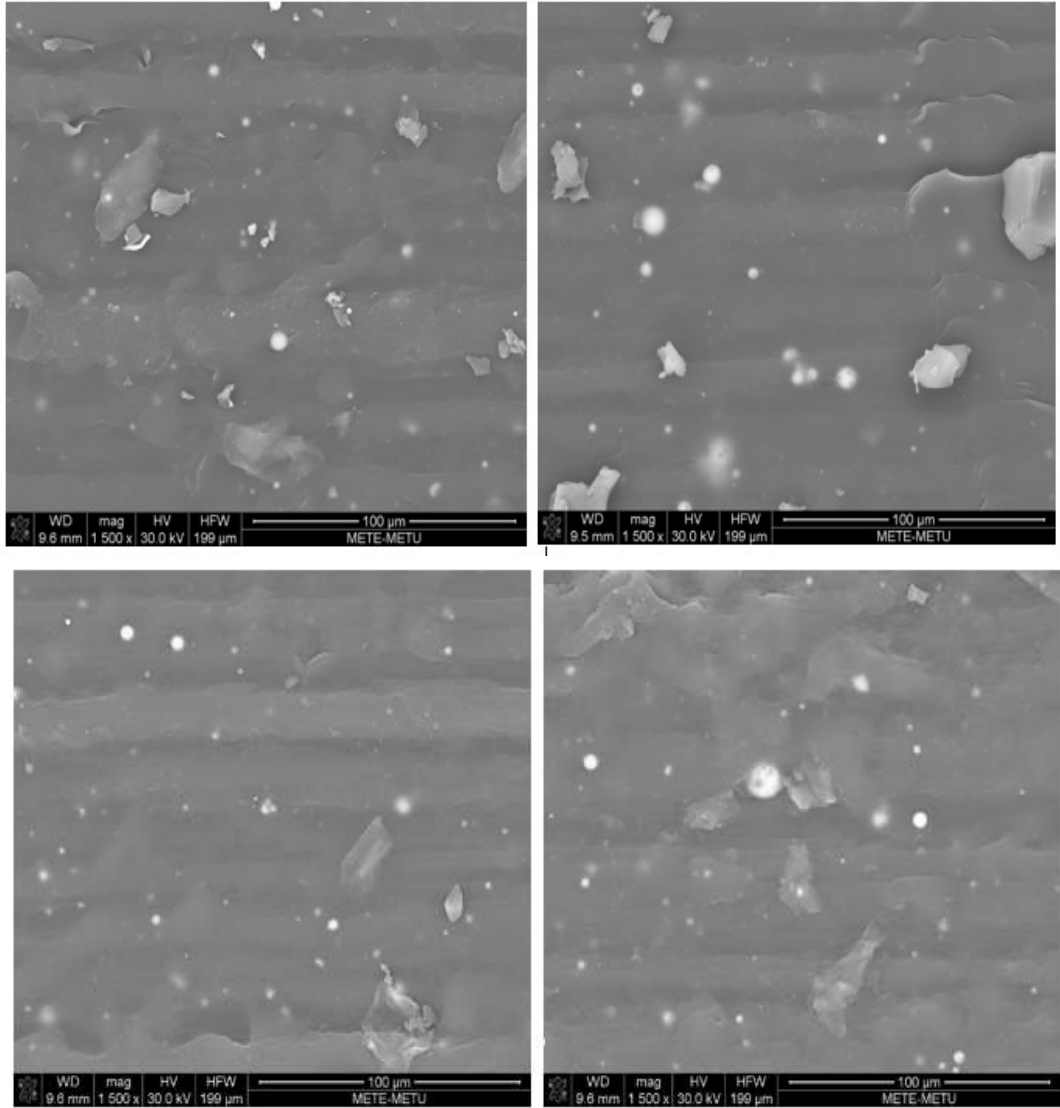
Çizelge 3.12. Manyetik ayırıştırma sonrasında EDX

Uçucu Kül	Si	O	Al	Fe	K	C	Ca	Mg
Ham Uçucu Kül	33.62	22.85	19.56	10.85	6.77	2.95	2.14	1.26
Manyetik Ayırıştırma 1	15.35	18.43	10.13	39.03	2.7	10.64	2.43	1.28
Manyetik Ayırıştırma 2	8.56	17.53	9.3	53.46	2.4	7.12	1.63	-

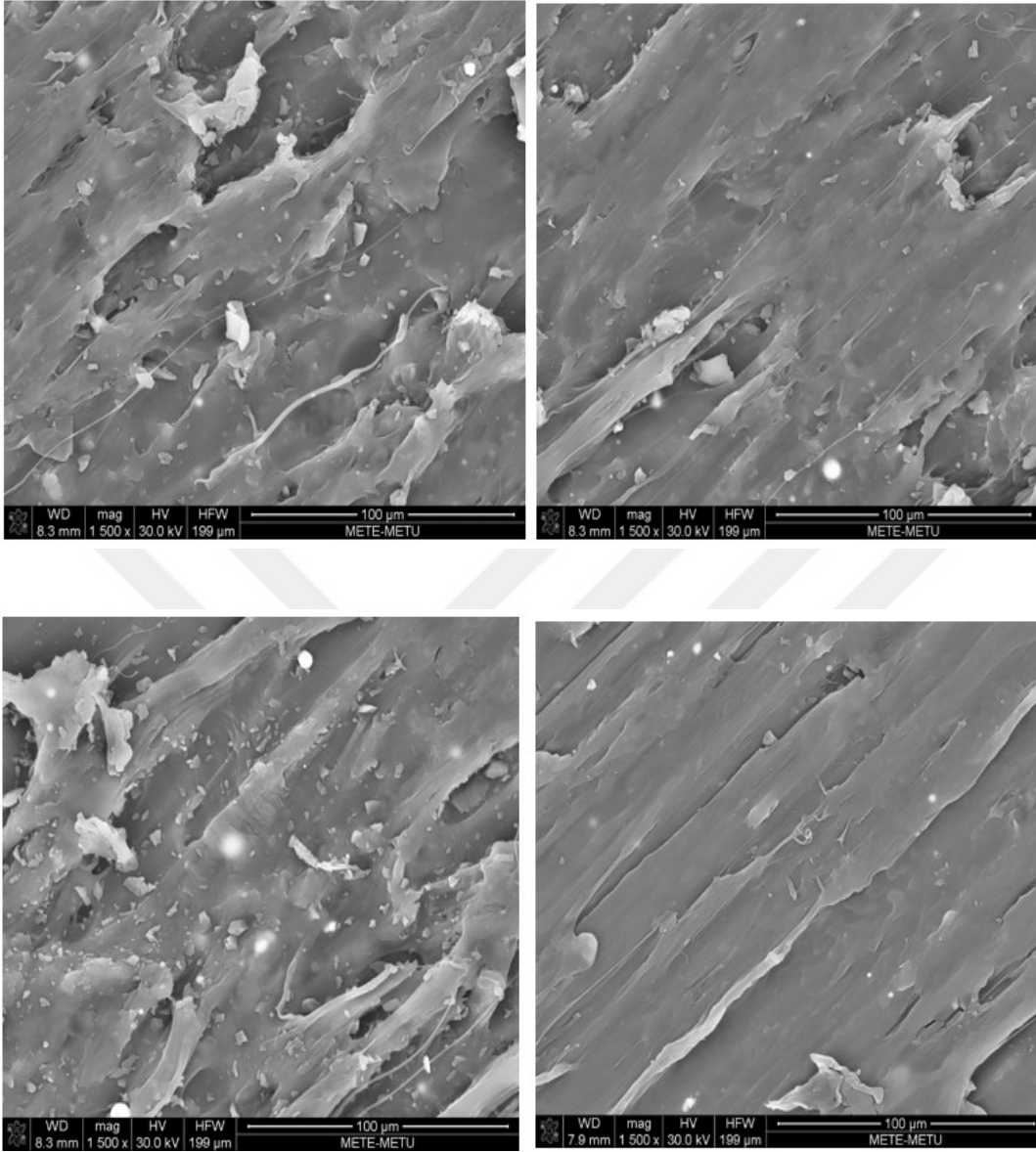
3.4 Hazırlanan Nano kompozitlerin SEM Görüntüsü

%5 uçucu kül %95 Polipropilen içeren nano kompozitin farklı bölgelerinden SEM görüntüleri Şekil 3.5’ de gösterilmektedir. Görüntülerde beyaz parlak ve dairesel bölgeler ONP’lara aittir. Yüzey tarama işlemi temsili görüntüyü alabilmek için tüm yüzey boyunca farklı büyüklüklerde hem ikincil (secondary) elektronlar hem de

geri-saçımlı (backscatter) elektronlar kullanılarak farklı magnifikasyonlarda en az 10 farklı bölgeden alınmıştır. Yapılan değerlendirmeler neticesinde ONP'lerin polipropilen matrisin içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Bir diğer önemli sonuç ise ONP'lerin aşı-metakrilat ile muameleri sonucu partiküllerin kompozitin içinde çok yüksek kalitede dağılmaları yani topaklanmanın kontrol edilmesi olmuştur.



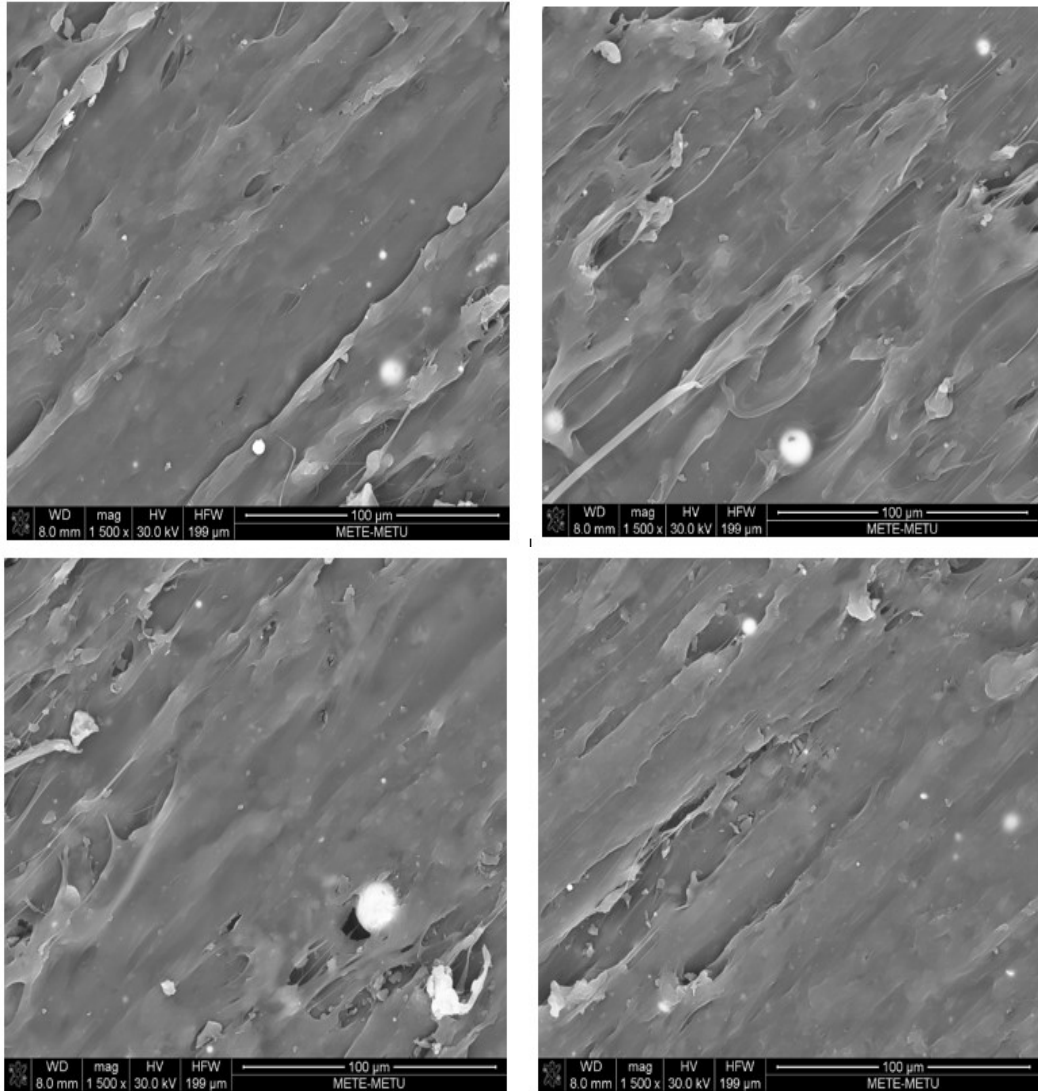
Şekil 3.5. %5 Uçucu kül %95 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü



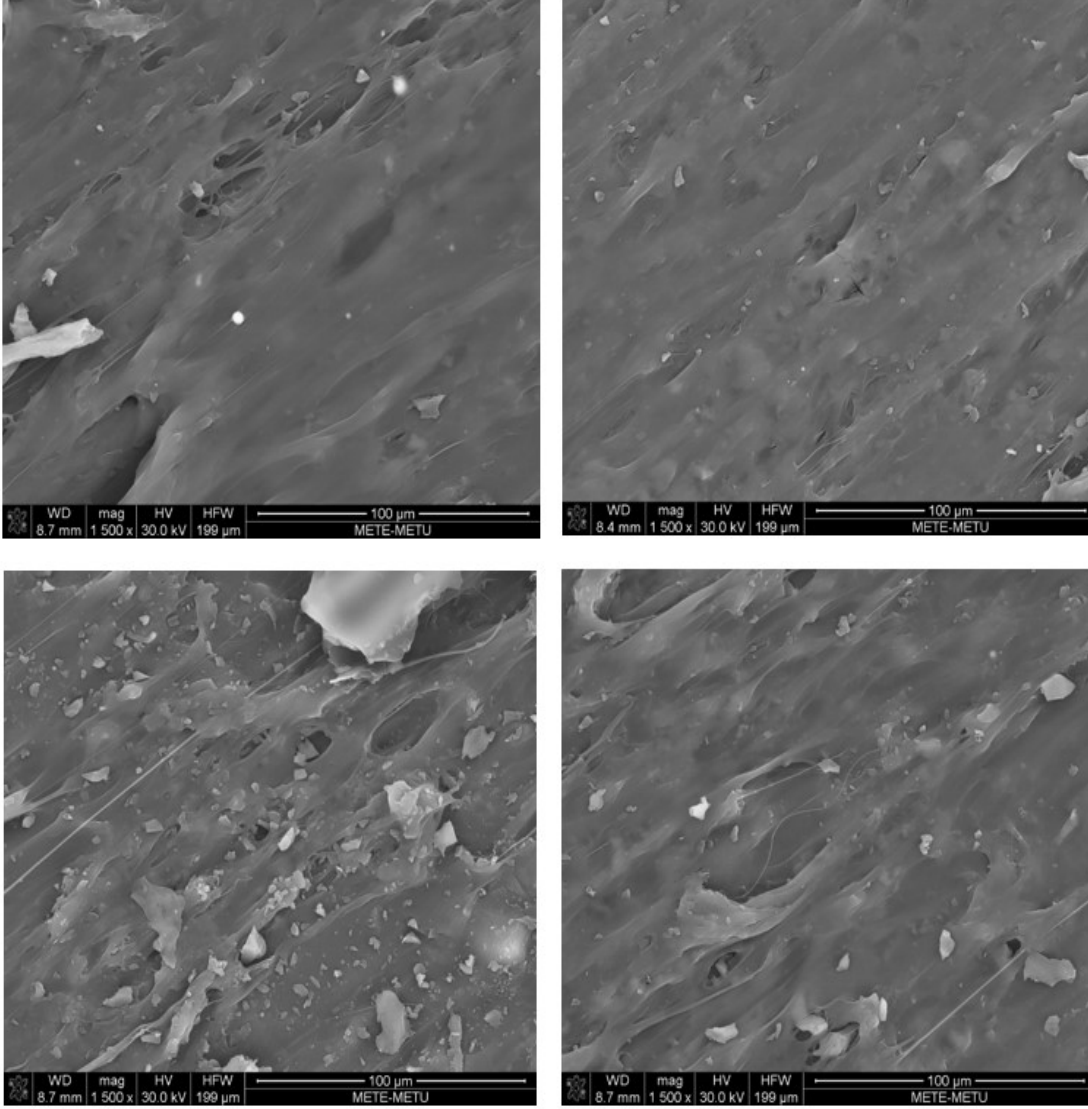
Şekil 3.6. %2.5 uçucu kül içeren %97.5 polipropilen polimeri içeren nano kompozitin SEM görüntüsü.

%2.5 uçucu kül içeren %97.5 polipropilen polimeri içeren nano kompozitin SEM görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir. Alınan görüntülerden anlaşılacağı üzere uçucu kül yüzdesi azalan nano kompozitin değişik bölgelerindeki uçucu kül dağılımının daha büyük yüzdelerde kül içeren kompozit ile büyük farklar içermediği görülmüştür. Benze durum %1 ve daha altında uçucu kül içeren nanokompozitler için de geçerlidir (Şekil 3.8).

Şekil 3.5-3.8'den anlaşılacağı üzere çift vidalı ekstrüder ile elde edilen nano kompozit yapısında uçucu küller küresel şekillerini korumuştur. Polimer içerisinde yer alan uçucu küllerin hemen hemen hepsi küresel tanecik modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Taneciklerin boyutları yaklaşık olarak 1.50 ile 11 µm arasında değişmektedir. Şekil 3.7'deki SEM görüntüleri %1 uçucu kül %99 polipropilen polimeri içeren nano kompozite aittir. Uçucu kül yüzdesinin oldukça düşük olması nedeniyle %5 ve %2.5 oranında uçucu kül içeren nano kompozitlere göre uçucüküllerin polimer matrisi içerisinde dağılımının homojenliğinin düşük olduğu görülmüştür. Farklı bölgelerden görüntüleme yapılarak durum teyit edilmiştir.



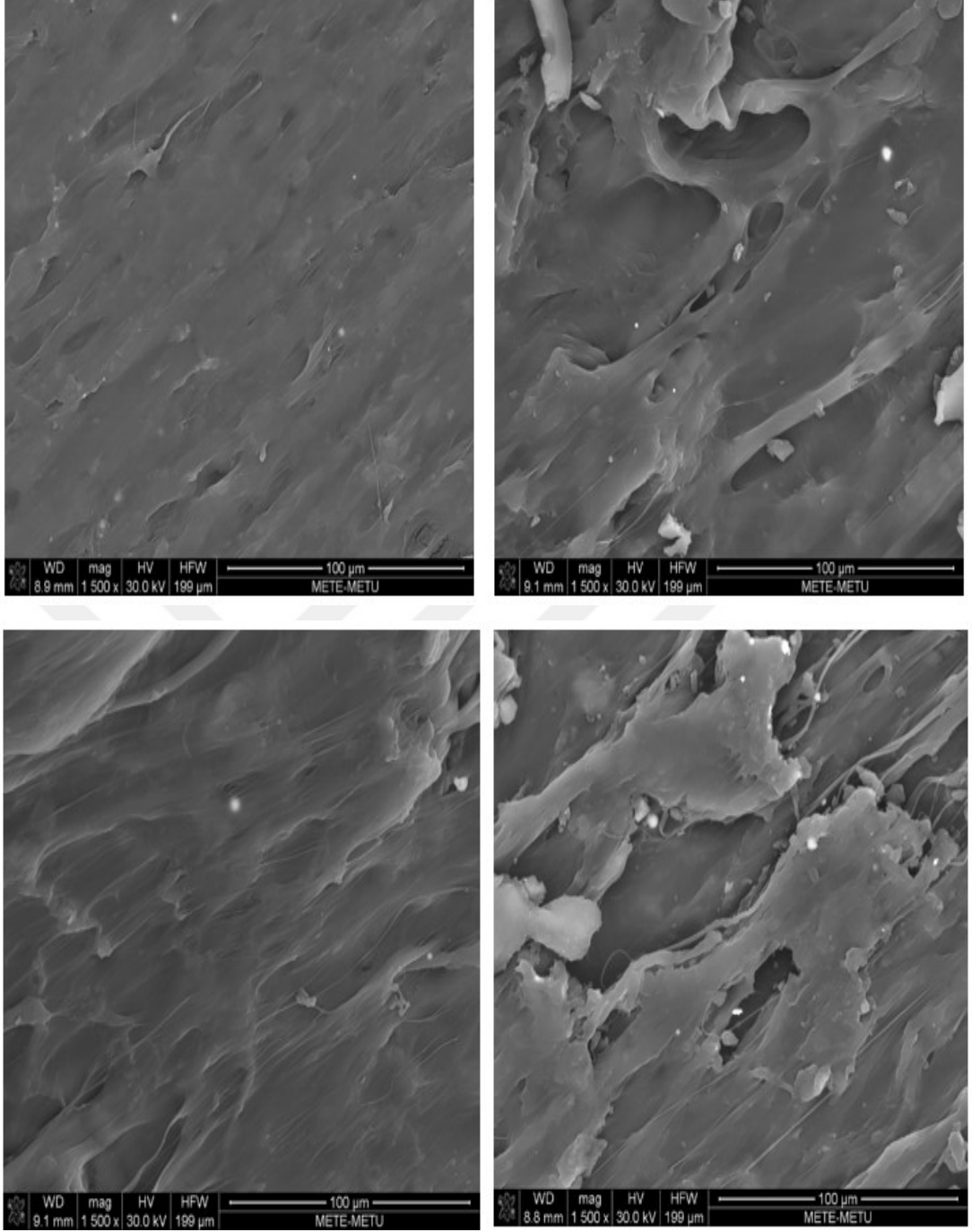
Şekil 3.7. %1 Uçucu kül %99 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü



Şekil 3.8. %0.5 Uçucu kül %99.5 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü

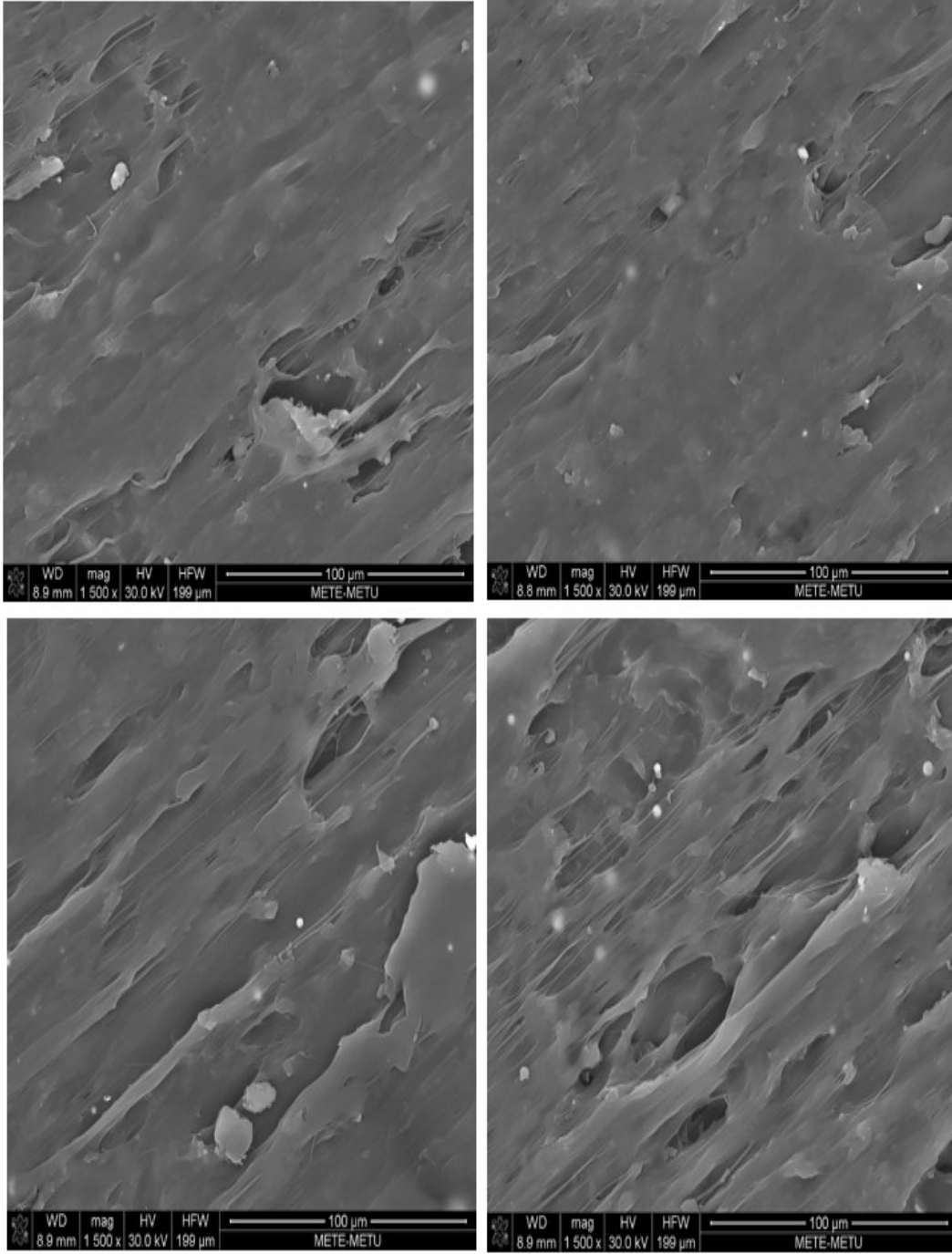
Şekil 3.8 'de görülen SEM görüntülerinde %0.5 uçucu kül içeren nano kompozitin yüzde oranının azlığından dolayı küllerin diğerlerindeki gibi dağılmadığı gözlemlenmiştir. Farklı bölgelerden alınan görüntüler durumu güvenilir kılmaktadır.

Ön yıkama yapılmayan uçucu küllerden elde edilen farklı konsantrasyon içeren nano kompozitlerin SEM görüntüleri aşağıda gibidir;



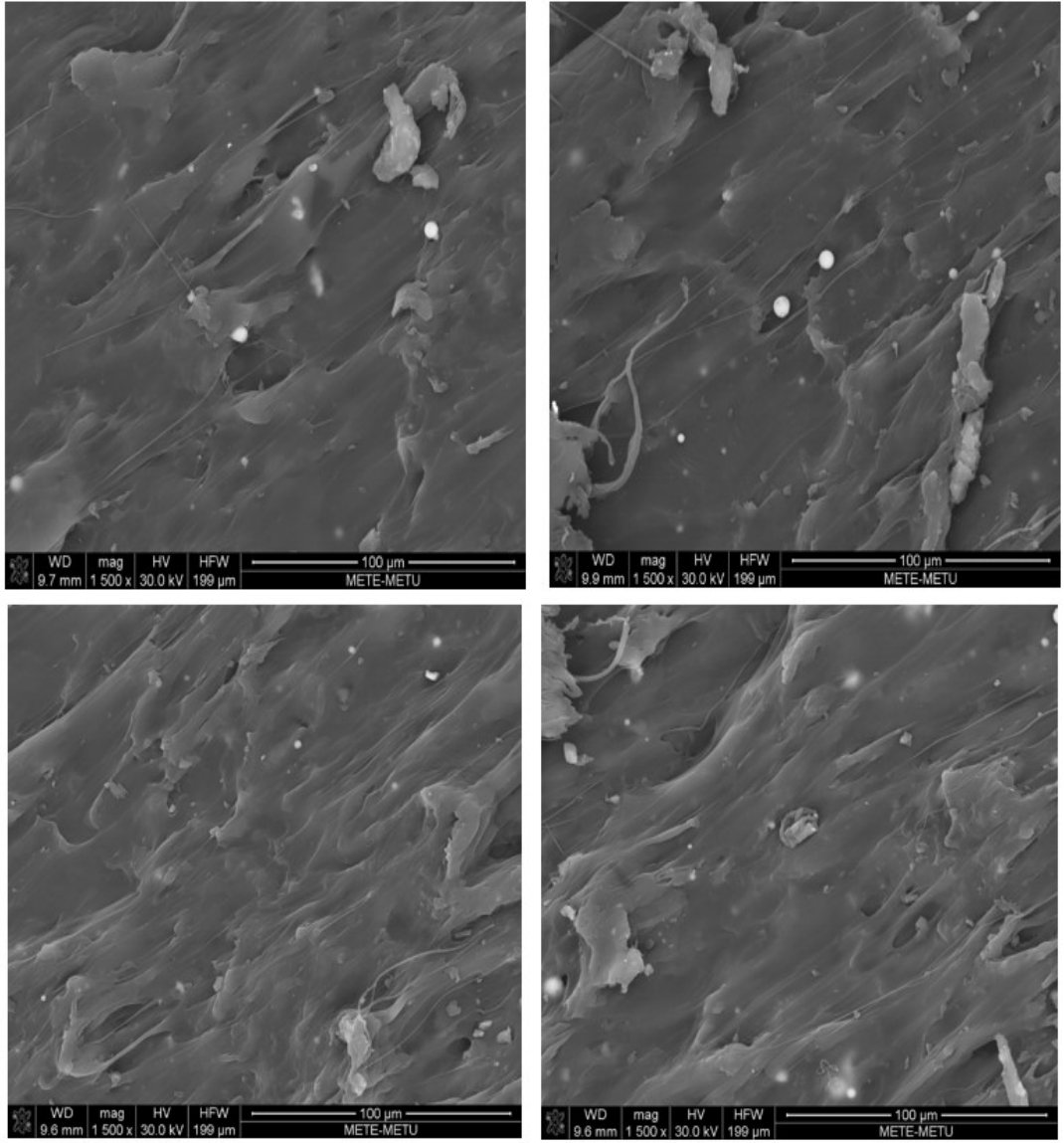
Şekil 3.9. %0.5Uçucu kül %99.5 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü

Şekil 3.9’da elde edilen SEM görüntüleri sonucunda uçucu külün homojen dağılmadığı bazı bölgelerde ise uçucu küle hemen hemen hiç rastlanmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.10. %1 Uçucu kül %99 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü

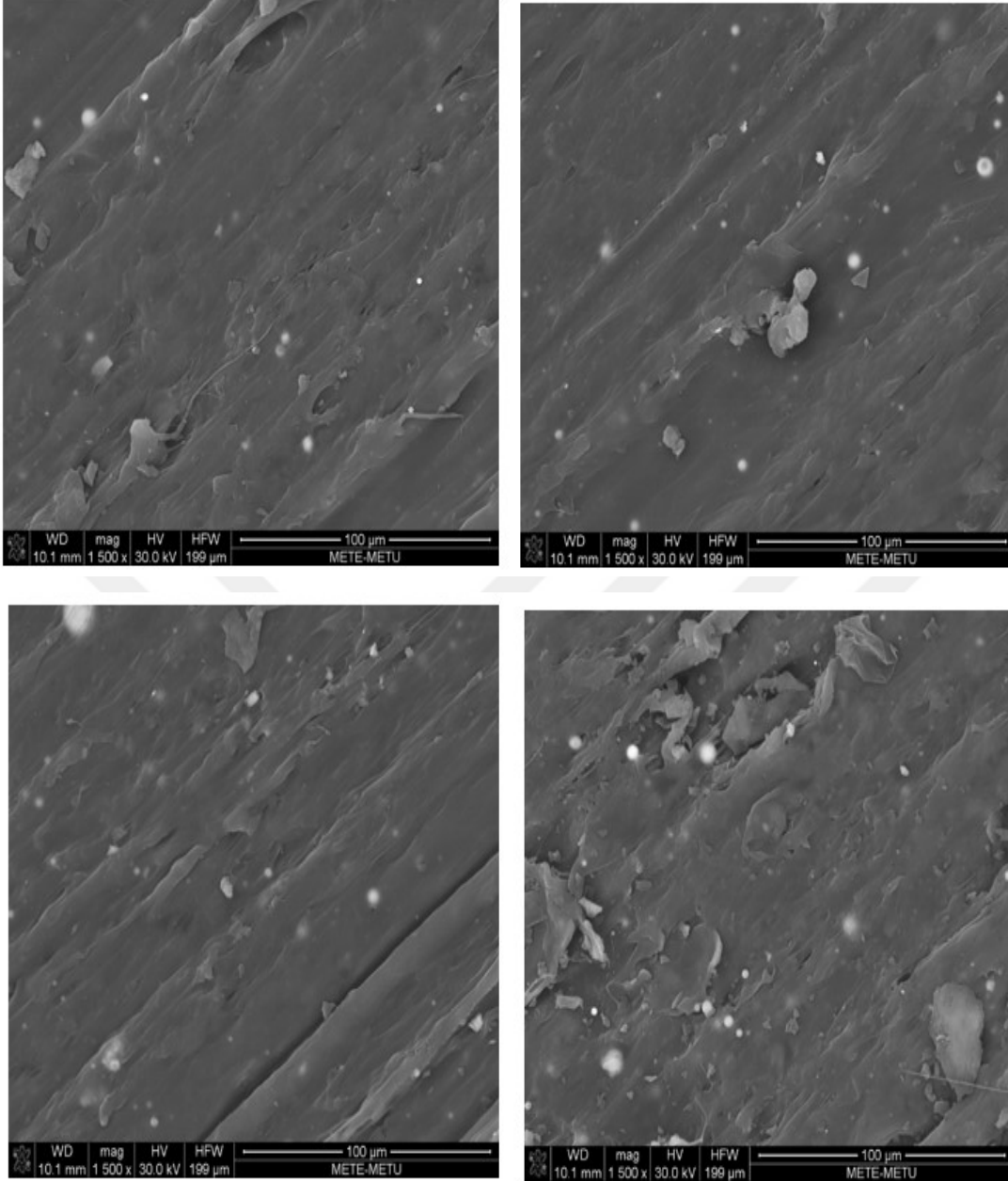
Şekil 3.10'da gösterilen SEM görüntülerine göre ön yıkamasız %1 uçucu kül içeren nano kompozitte uçucu kül dağılımının homojen olmadığı görülmüştür.



Şekil 3.11 %2.5 Uçucu kül %97.5 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü

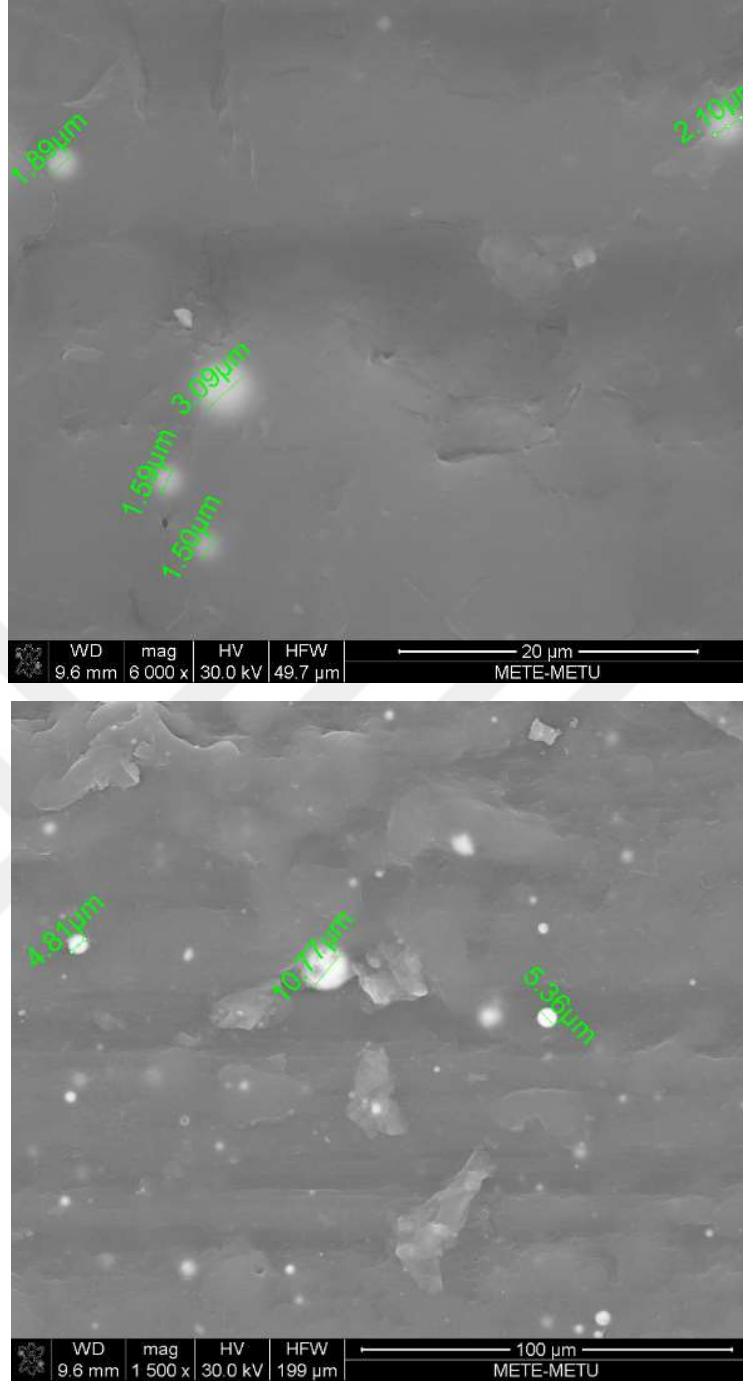
2.5 uçucu kül ve %97.5 polimerden oluşan kompozitin SEM görüntüleri şekil 3.11’ de verilmiştir. Uçucu kül kompozitin içerisinde homojen dağılmıştır. Uçucu kül yüzdesinin artmasıyla beraber taranan her bölgede uçucu kül rastlanmıştır.

%5 uçucu kül ve %95 polimerden oluşan kompozitin SEM görüntüleri şekil 3.12’de verilmiştir. Uçucu kül polipropilen polimer matrisi içerisinde homojen dağılmıştır. Ön yıkama yapılmayan uçucu küllerden hazırlanan en yüksek kül oranlı örnek olması nedeniyle hem homojen hem de sık bir kül dağılımı gözlemlenmiştir



Şekil 3.12 %5 Uçucu kül %95 polipropilen içeren nano kompozit SEM görüntüsü

Ön yıkama işlemi uygulanmayan nanokompozitler de homojen bir nanopartikül dağılımı gözlemlenmiştir. Homojen ONP dağılımı elde edilmesinde kül içerisindeki bileşenlerden çok partiküller ile polipropilen arasında bağlayıcı olarak kullanılan MA-g-PP bileşeninin ve çift vidali ekstrüder karıştırma metodunun daha etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.13 Ön yıkamalı uçucu kül içeren nano kompozitin kül çapları

Nano kompozitler diğer bölümlerde anlatıldığı gibi elde edilmeden önce ihtiva ettikleri uçucu küller ön yıkama, asit- baz banyosu, filtrasyon, manyetik ayrıştırma gibi süreçlerden geçirilip elde edilmiştir. Bu işlemler sırasında farklı işlemler uygulanmış ve 8 farklı işleme tabi tutulmuş kül elde edilmiştir. Bu küllerle

polipropilenler çift vidalı ekstrüder ile karıştırılarak. Nano kompozitler oluşturulmuştur.

Yapılan mekanik testlerle birlikte alınan SEM görüntülerinin dağılımının homojen olmasının pozitif etkisi olduğu anlaşılmıştır. Kısacası uçucu kül konsantrasyonunun artması mekanik özelliklere olumlu etki etmiştir. Yapılan ön yıkamaların uçucu küllerin içerisinde yabancı olan bazı tuzlardan ayrıştırılmayı sağlaması ve bu sayede ön yıkama yapılmayan fakat aynı konsantrasyonda uçucu kül içeren kompozitlere göre daha iyileştirilmiş mekanik özellik gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 3.12’de görüldüğü üzere ön yıkamalı uçucu küllerle elde edilen nano kompozitler ve ön yıkamasız uçucu küllerle elde edilen nano kompozitler arasında mekanik özellikleri arasında bir fark olmadığı görülmüştür. Fakat her iki örnekte de görüldüğü gibi saf polipropilen malzeme ile kıyas yapıldığında uçucu kül ihtiva eden kompozit malzemelerinin, bükme modülü, bükme dayanımı, elastik modülü, akma uzaması, akma dayanımı gibi mekanik özelliklerinin iyileştirilebildiği görülmüştür. Sadece çentikli darbe dayanımında bir azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 3.13’de görüldüğü gibi oksit nanopartikül içeren kompozit malzemelerin saf polipropilenden elde edilen test numunelerine göre birçok mekanik özellikte gelişme göstermesinde içerdiği homojen dağılan ONP’lerin olduğu anlaşılmıştır. Test numunesinin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç akma dayanımının seviyesini arttırmıştır. Kuvvetin uygulandığı doğrultusu değiştirilmeden yapılan deney esnasında malzemenin içerisine sünekliliği az olan uçucu kül eklenmesi ile şekil değiştirmeden kopmalar meydana gelmiştir. Bu durum malzemenin sünekliliğinin azalarak kırılma dayanımının arttığı bir göstergesi olmuştur. Kısacası, polimer bir malzeme olan polipropilenin içeriğine ONP’lerin eklenmesi ile kırılma dayanımı artmıştır. Akma uzamasındaki azalma kırılma dayanımının artması ile beklenen bir sonuç olmuştur. Polimer zincirler arasına ONP’ler girerek düzenli ve çok tabakalı bir yapı meydana gelmiştir. Bu sayede, bükme dayanımında ki artma malzemenin bükülme esnasında gösterdiği direnç kaynaklı, artış gözlemlenmiştir. Bu artışta yine ONP’lerin hem homojen, hem topaklanma olmadan, hem de bütün kompozit yapıyı bir arada tutan aşının etkisi olduğu görülmektedir. Üretilen nanokompozitin içeriğinde katkı maddesi olması ile elastik modülünde bir gelişim görülmüştür. Uygulanan strese göre malzemenin şekil değiştirmeye karşı gösterdiği direnç artmıştır. Çentikli darbe dayanım testi gevrek kırılmanın oluşması ihtimalinin tespiti için yapılmıştır. Dinamik

zorlanma altında malzemenin kırılması sağlanmıştır. Malzemenin sünekliğinin azalması, kırılabilirliğinin artması sonucunda bu testte çıkabileceği maksimum değerde bir azalma meydana gelmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda, polimerlerin sürtünmesi ile oluşan aşınma mekanizmaları abrasiv, adheziv ve yorulma aşınmaları olduğunu düşündürmüştür. Bu aşınma türlerinin, içerisine ONP eklenmesi ile ortadan kaldırıldığı, sürtünme kuvvetinin ve normal kuvvetin malzeme üzerine etkisinin azaldığı düşünülmüştür. İlk olarak içeriğine ONP katılması ile sürtünme katsayısını öncelikli olarak arttığı, ardından kararlı hale geldiği, sonrasında ise içerdiği inorganik parçacık miktarının artışı ile sürtünme katsayısının azaldığı görülmüştür. Üretilen nanokompozit yapıda, artan ONP miktarı ile kristallenme oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sebeplerden dolayı, mekanik özelliklerinin arttığı düşünülmektedir.

(Distile su ile önyıkama işlemine maruz bırakılan ONP ve Baz ile yıkama ise 6N 0.25 mol/L NaOH baz ile kimyasal aşındırılmış ONP'ler ile hazırlanmış nanokompozit için kullanılan kısaltmalardır.)

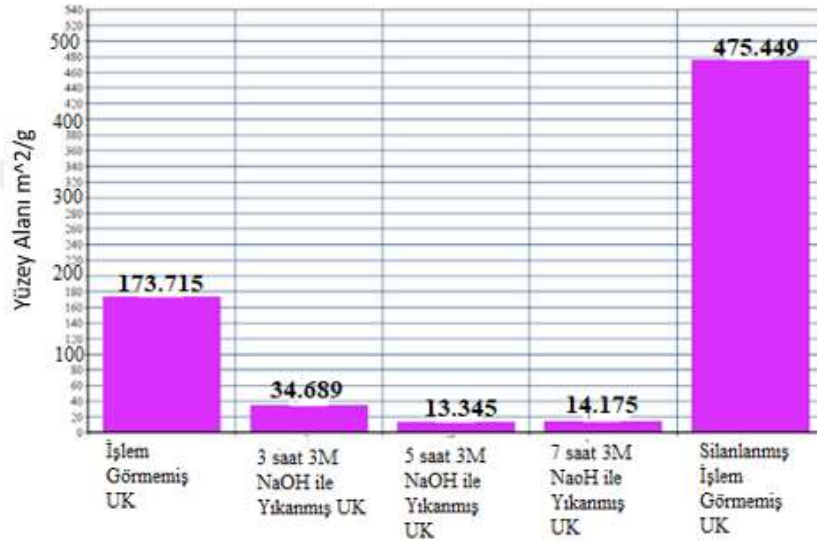
Çizelge 3.13 Uçucu kül tabanlı polimer nano kompozitlerin mekanik testleri

Test		Ön Yıkama	Baz Yıkama	Polipropilen	Standartlar
Akma Dayanımı (MPa)	50 mm/min, @ +23°C	35	34	32	9 - DT - 0038 (ISO 527)
Akma Uzaması (%)	50 mm/min, @ +23°C	6.6	7.3	9.6	9 - DT - 0038 (ISO 527)
Elastik Modülü (MPa)	50 mm/min, @ +23°C	1899	1805	1326	
Çentikli Darbe Dayanımı (kJ/m ²)	Notched, @ +23°C	2.7	3	3.4	9-DT-0037(ISO 180/1A)
Bükme Dayanımı (MPa)	50 mm/min, @ +23°C	41	40	36	9-DT-0052 (ISO 178)
Bükme Modülü (MPa)	50 mm/min, @ +23°C	1403	1290	1176	9-DT-0052 (ISO 178)

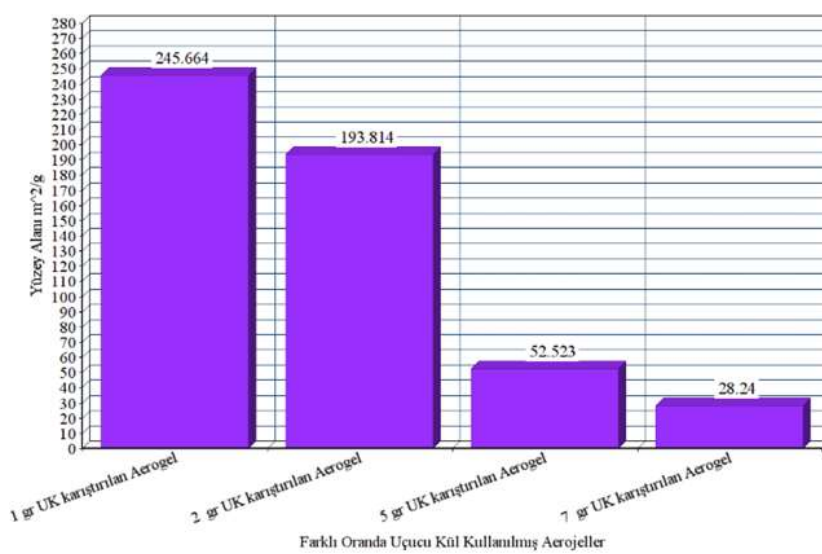
3.5 Elde Edilen Uçucu Kül Tabanlı Silika Aerojellerin Yüzey Alanı Analizleri

Uçucu küllerin yüksek oranda mezo gözenekli silika içeriğinden dolayı yalıtım malzemesi olarak kullanılma potansiyelleri oldukça yüksektir. Bu tez çalışmasında uçucu küllere uyguladığımız tüm yüzey modifikasyonu işlemleri (ön yıkama, asit ve baz ile yıkama v.b.) sonrasında ana hedeflerimizden birisi ham uçucu külün toplam yüzey alanını daha da arttırmaktır. Bu amaçla her işlem sonrası uçucu kül örneklerine

BET ile yüzey alanı analizi uygulanmıştır (Şekil 3.14). Ham uçucu külün toplam yüzey alanı yaklaşık olarak 174 m²/g dır. İdeal bir termal yalıtım malzemesi için yüzey alanının 200 m²/g'in altında olması istenilmez. Sadece yüzeyine silan gurub bağlanmış uçucu küllerde yüzey alanının oldukça artarak 400 m²/g in üzerine çıktığı gözlemlenmiştir. BET analizi aerogel örneklerine de uygulanmıştır. Şekil 3.15 de görüldüğü üzere uçucu kül aerojellerin oldukça büyük yüzey alanı oluşumunu sağlamıştır. Aejellerin hem gözenekli olması hem de ONP'lerin tanecik boyutlarının küçük olması nedeniyle yüzey alanındaki artış oldukça fazla olmuştur.

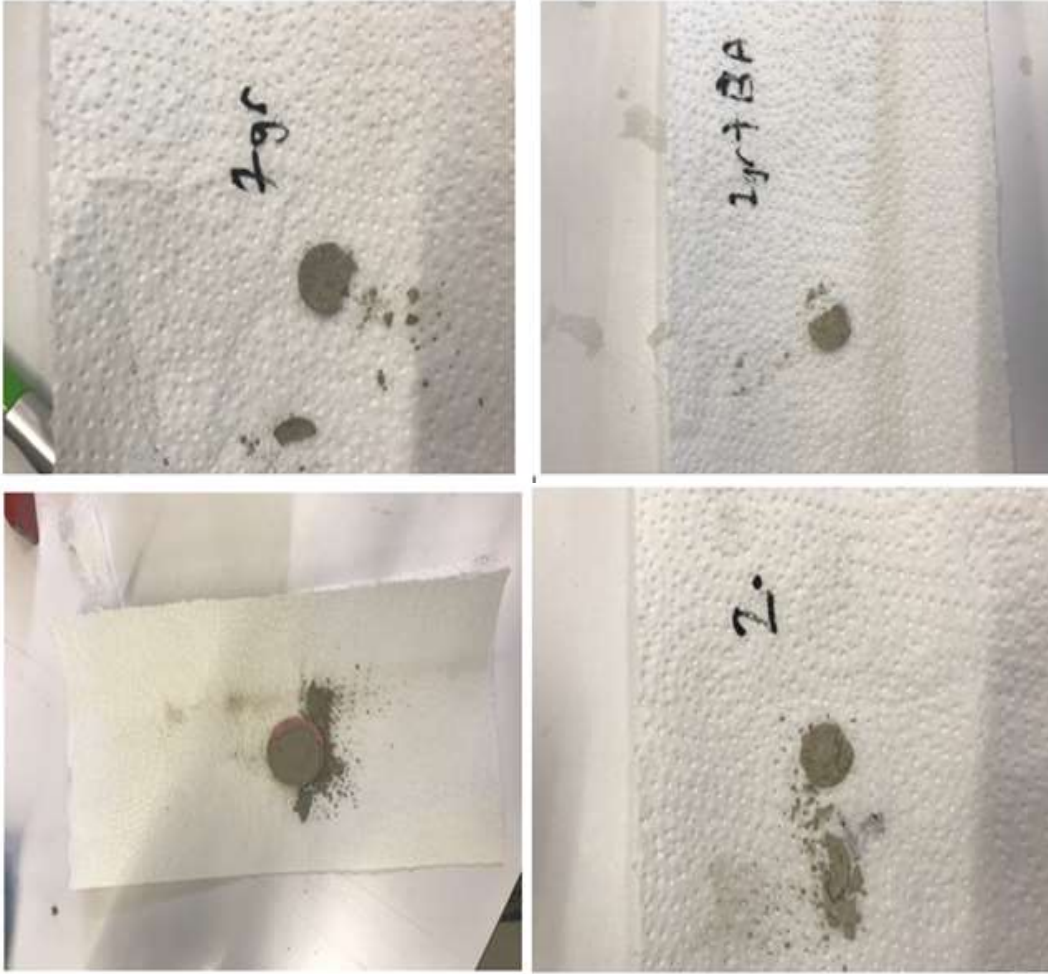


Şekil 3.14. ONP lerin çeşitli yüzey uygulamalarından sonraki yüzey alan analizleri



Şekil 3.15. Silika aerojellerin yüzey alanları

Elde edilen ONP aerogeller ısı transfer karakteristiklerini ölçmek için levhalar haline getirilmek için 5MPa ve 20 MPa altında sıkıştırılma işlemine tabi tutulmuştur. Sıkıştırma işlemi esnasında sıcak press yapılmak istenmiştir. Fakat sıkıştırma işlemi yapılan presin sıkıştırma bloklarının (dişlerinin) kalınlığı nedeniyle ısıtma işlemi hem homojen dağılması hem de ısının uygulanması esnasında başarısız olmuştur. Bu sebeplerden dolayı aerogel peletlerinin oluşması sonrasında stabil plakalar elde edilememiştir. (Şekil 3.16)

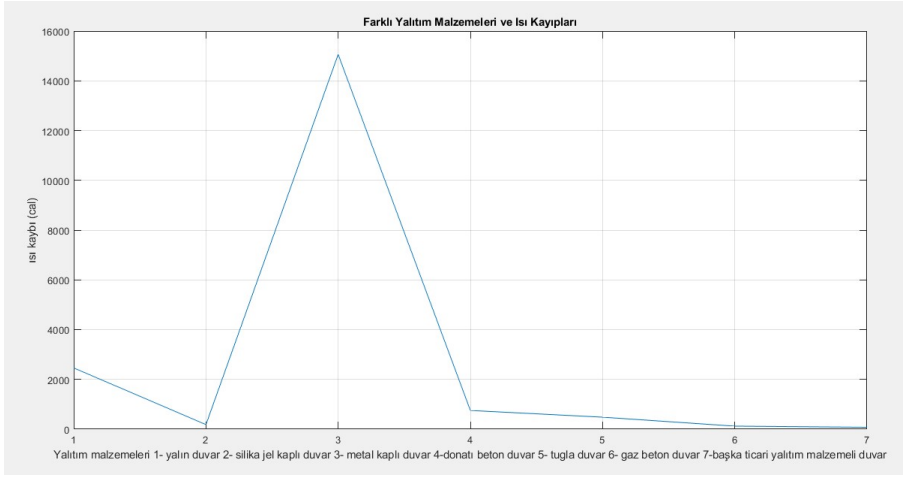


Şekil 3.16. Sıcak sıkıştırmadan sonra ONP aerogel peletleri

3.6 Mikro Gözenekli Silika Aerogelde Gerçekleşen Isı Transferi

Uçucu kül tabanlı silika aerogeller oldukça gözenekli yapılara sahiptir. Şekil 3.15’de silika aerogellerin BET analizleri sunulmuştur. Yapılan BET analizi sonucunda

numunenin hacimsel yüzey alanında bir değişiklik olmamasına rağmen yüzey alanının olabildiğince arttığını göstermiştir. Bu artışın nedini test edilen numunenin mikro gözenek içermesinden kaynaklanmaktadır. Silika aerojellerin tanecikli yapıya sahip olması içerisinde hava boşlukları bulundurmasını sağlamıştır. Tahmin edileceği üzere tanecik dağılımı düzenli değildir bu nedenle malzeme içerisindeki hava hareketlerinin oldukça az olduğunu söyleyebiliriz. Hava hareketlerinin azlığı ısı iletimi esnasında bir ara akışkana ihtiyaç duyan konveksiyonla ısı iletimini en aza indirmektedir. Bu kinetik özelliğe sahip olmasından dolayı kullanılabilen potansiyel yalıtım malzemesi olarak kullanılabilmesinin önünde hiçbir engel bulunmamaktadır. Isı yalıtım malzemelerinin yapım ya da tercih aşamasında malzemelerin hücrelerinin mümkün oldukça küçük olması şartı aranmaktadır. Silika aerojellerin sıkıştırılabilirliği ve plaka halinde şekil verilebiliyor olması malzemenin iç yapısındaki hücrelerin istenilen şekilde küçük olabilmesine olanak sağlamaktadır. Elde edilen uçucu kül bazlı silika aerojellerin ısı iletkenlik konusunda göstermiş olduğu özelliğin haricinde ekonomik bir malzeme olması, mekanik dayanımının başarılı sonuçlar vermesi, yanmaya karşı direnç göstermesi, ve yapılan asit- baz banyoları sonucunda ağır metallere ayrıştırılması neticesinde insan sağlığına zararlı bileşikler içermemesi gibi hususlar ekstra bir tercih sebebi olarak düşünülmelidir. Ayrıca malzemeyi sınıflandırma amacıyla yapılmış olan ISO ve CEN standartlarına göre, malzememize ısı yalıtım malzemesi diyebilmemiz için, λ (Isı iletkenlik katsayısı) $< 0,065 \text{ W/mK}$, şartını sağlaması gereklidir. λ (Isı iletkenlik katsayısı) $> 0,065 \text{ W/mK}$ şartını sağladığı durumlarda ise yapı malzemesi olarak isimlendirme yapılmaktadır [38]. Elde edilen aerjel ısı yalıtım malzemesi koşulunu karşılamaktadır. Silika aerojeller için tespit edilen termal sabitler kondüksiyon ve konveksiyon için sırasıyla $k=0.013 \text{ W/mK}$ ve $h= 0.4 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ şeklindedir. Metal, donatılı beton, donatısız beton, tuğla, gaz beton, MW, EPS, XPS, PUR/PIR vb. ısı yalıtım malzemeleri ile karşılatılmıştır. Yalıtımsız bir evin duvar ölçütlerini 3 m yükseklik, 10 m uzunluk, 30 cm kalınlık olarak aldığımızda ısı iletim katsayısı olarak $k=10 \text{ W/mK}$, dış duvardan yama oranı $\epsilon=0.75$, dış duvar için ısı transfer katsayısı $h= 8 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ olarak alınarak diğer malzemelerle birlikte kıyaslama yapılmıştır.



Şekil 3.17. Farklı malzemelerin aynı koşullar altında birim zamandaki ısı kayıpları



4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması esnasında iki farklı yenilikçi ürün elde edilmeye çalışılmıştır: nanokompozit ve uçucu kül tabanlı ONP içeren aerogeller elde edilmiştir. Fe_2O_3 ve SiO_2 oksitlenmiş nano parçacıkların uçucu kül içerisindeki ihtiva yüzdesinin fazla olduğu görülmüştür. Uçucu küller içerisindeki ONP'lerin zenginleştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalara başlamadan önce denek grubu uçucu küllerin bir kısmı ön yıkamaya tabi tutularak içerisindeki tuzlardan kurtulmak istenmiştir. Ön yıkama işlemleri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ derecede ve manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırarak (300rpm) uygulanmıştır. Demir oksitlerin özellikle nanotüp gibi alanlarda kullanılabilirliği hedef alınarak bir yan kazanım niteliğinde geri kazanılmaya çalışılmış ve %54'lere varan oranda demir kazanımı sağlanmıştır. Uçucu küller asit ve baz banyosuna tabi tutulmuştur. Kullanılan asit ve bazlar farklı türlerde ve molaritede denenmiştir. %85'lik Fosforik asit çözeltisi (H_3PO_4), 3M ve 6M sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH), 3M ve 6M asetik asit (CH_3COOH) kullanılarak ağır metallere kurtulmada etkileri gözlemlenmiştir. Bu aşamada uçucu küllerin içerdiği ağır metallere kurtulmak istenmiş ve sonuçta başarılı olunmuştur. Sonucunda, F, NiO, CuO, BaO, PbO, Rb_2O , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , ZrO_2 gibi ağır metal içeren oksit bileşiklerinin hepsi yapılan bütün asit baz banyosunda ayrıştırılmıştır. Bu sayede istenilen alanda, canlı sağlığını tehdit etmeden kullanılabilme ihtimali görülmüş ve nano kompozit eldesi için gerekli çalışmalara başlanmıştır. Çalışmalar sonucunda polimer bazlı bir nano kompozit elde edilmek istenmiştir ve polimer olarak polipropilen seçilmiştir. Ağır metallere ayrıştırılmış uçucu küller, polipropilen ile farklı oranlarda çift vidalı ekstrüder yardımıyla karıştırılıp nano kompozit elde edilmiştir. PP ve uçucu küller işleme başlamadan önce içerdikleri nemin yok edilmesi için 6 saat boyunca vakumlu fırın kullanılarak $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kurutulma işlemine tabi tutulmuştur. Uçucu küller ile polipropilenin kaynaşması amacıyla MA-g-PP bağlayıcı olarak kullanılmıştır. MA-g-PP, ağırlıkça % 10 konsantrasyonda ilave edilmiştir. Bütün bu kurutulmuş bileşenler eşzamanlı olarak 250 rpm'de eriyik karışımı için çift vidalı bir ekstrüdere beslemesi yapılmıştır ve işlem sıcaklıkları

sırasıyla hazneden kalıptan 150-230-210-200-230 ° C'ye ayarlanmıştır. PP / Masterbatch / MA-g-PP'nin ağırlık oranları sırasıyla 0.5 / 94.5 / 5, 1/94/5, 2.5 / 92.5 / 5 ve 5/90/5 olduğu tespit edilmiştir. Bu oranlarla istenilen nanokompozitler elde edilmiştir. Eriyik karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, numunelerin topak haline gelmesi sağlanıp test numunesi için enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak tabakalar şeklinde sıkıştırılmış ve kalıplama işlemi tamamlanmıştır. Numune boyutlarının tercihinde geleneksel standartlar kullanılmıştır. Elde edilen numunelere mekanik testler uygulanmıştır. Yapılan mekanik testler sonucunda nano kompozitin saf polimer polipropilenlere göre mekanik özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. 23°C'de yapılan testler sonucunda; akma dayanımı, akma uzaması, elastik modülü, bükme dayanımı gibi mukavemet elemanlarında iyileşme gözlemlenirken, sadece çentikli darbe dayanımında bir azalma gözlemlenmiştir. Yapılan deneyler ISO-527 standartları baz alınarak verilerin toplanması sağlanmıştır. Sonrasında nano kompozitlerden kesitler alınmış ve SEM görüntülerine bakılmıştır. Elde edilen görüntüler neticesinde, polipropilen içerisindeki uçucu küllerin karakteristik şekil özellikleri olan küresel yapının korunduğu gözlemlendiği gibi polimer matrisi içerisinde homojen dağıldığı da gözlemlenmiştir. Bu gözlem ve yapılan testler neticesinde elde edilen ONP içeren polipropilen nano kompozitin başarılı bir şekilde elde edildiği tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmanın ikinci kısmında yalıtım malzemesi olarak uçucu küllerin kullanılabileceği araştırılmış ve sonucunda uçucu kül ONP'leri içeren aerojel yapılmak istenmiştir. Karar verme esnasında konvensiyonel olarak kullanılan yalıtım malzemeleri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda yalıtım mekanizmasının, taşınım ile ısı transferi için ortam görevi gören havanın malzeme gözenekleri arasında akışının sağlanamaması olarak tespit edilmiştir. Bu amaçla yalıtım malzemesi olarak kullanılmak istenilen uçucu küllerin yüzey alanlarını tespit etme ihtiyacı oluşmuştur ve BET analizi yapılmıştır. Yapılan BET analizi sonucunda banyo yaptırılan uçucu küllerin yüzey alanlarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu sonucun istenmeyen bir durum olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden asit ve baz banyoları sonucunda yüzey alanının azalmasının etkileri ortadan kaldırılmak istenmiştir. Aerojel yapım fikrine bu yüzden karar verilmiştir. Uçucu küllerin gözeneklerinden de faydalanılmak istenilmiş olup yüzeyinin silanlanması fikri doğmuştur. Sonrasında Sol-Jel, aerojel yapımı için hazırlanmıştır. Sol jel hazırlamak için %10 oranında TEOS kimyasalı ve %90 oranında MTMS kimyasalı kullanılmıştır. 1, 2, 5,

7 gramlık uçucu küller sol-jellerle karıştırılarak aerogeller elde edilmiştir. Elde edilen ONP içeren aerogellerin BET analizi yapılarak yüzey alanlarının tespiti sağlanmıştır. Yapılan analiz sonucunda asit ve baz banyolarının yüzey alanına yaptığı olumsuz etkiler ortadan kaldırılmıştır. En iyi sonuç 1 gr uçucu kül içeren aerogelde görülmüştür. Sol-jel methodu kullanılarak elde edilen uçucu kül içeren aerogellerin gözenek yapılarının yalıtım malzemesi olarak kullanılabilceği anlaşılmıştır. Elde edilen ONP içeren aerogeller pelet haline ya da plakalar haline getirilmek istenilmiştir. Bunun için sıcak preslemeye başvurulmuştur. Farklı basınçlar uygulanarak ONP içeren aerogeller plaka haline getirilmek istenilmiş fakat bu aşamada başarı sağlanamamıştır. Bu aşamada başarılı olunamamasının nedeninin deneysel bir hata olduğu, sıcak presleme esnasında kalıp limitlerinden dolayı gereken basıncın uygulanmadığı ve presleme esnasında basınç kalıbının ısıyı dağıtamayıp hedeflenen ısıya çıkamadığından dolayı olduğu düşünülmektedir. Pelet ya da plaka haline getirilememesinden dolayı termal iletkenlik katsayısı tespit edilememiştir. Aerogellerin yalıtkan malzeme olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bu sebeple uçucu kül içeren aerogellerin ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılmasının ısı yalıtımı için verimli olabileceği düşünülmektedir.

Gelecek çalışmalarda, çalışmanın ilk aşaması olan nano kompozitlerin uçucu küllerin farklı miktarlarda ve kompozisyonlarda kullanılmasıyla birlikte mekanik özelliklerinde daha çok iyileştirmeye gidilmesi planlanmaktadır. Ayrıca, plaka haline getirilemeyen uçucu kül içeren aerogellerin, plaka haline getirilmesi ve ardından termal katsayısının tespiti için çalışmalar yapılması planlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **Güler, G., Güler, E., İpekoğlu, Ü. and Mordoğan, H.**
“Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları,” *Türkiye*, vol. 19, pp. 419–423, 2005.
- [2] **Morrison, R. E.** “A review of ash specifications,” 1970.
- [3] **Aruntaş, H. Y.** “Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli,” *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Derg.*, vol. 21, no. 1, 2006.
- [4] **German, R. M.** “Toz metalurjisi ve parçacıklı malzeme işlemleri, Sarıtaş-Türker-Durlu,” *Türk Toz Met. Derneği*, pp. 150–151, 2007.
- [5] **Özbayoğlu, U. F.** “No Title,” in *Uçucu Küllerin Betonit, Kireç Ve Çimento Katkılarıyla Kumlu Zeminlerin Stabilizasyonlarında Kullanımı, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması*, 1993, pp. 103–120.
- [6] **Sear, L. K. A.** *Properties and use of coal fly ash: a valuable industrial by-product*. Thomas Telford, 2001.
- [7] **Park, J. H. and Jana, S. C.** “The relationship between nano-and micro-structures and mechanical properties in PMMA–epoxy–nanoclay composites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 7, pp. 2091–2100, 2003.
- [8] **Yurtseven, R., Tarakçılar, A. R. and Topçu, M.**
“Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Farklı Uçucu Küllerin Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Mekanik Özellikleri İle Isıl Ve Yanma Davranışları Üzerine Etkileri,” *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Derg.*, vol. 28, no. 4, 2013.
- [9] **Schadler, L. S.** “Polymer-based and polymer-filled nanocomposites,” *Nanocomposite Sci. Technol.*, pp. 77–153, 2003.
- [10] **Sumita, M., Tsukumo, Y., Miyasaka, K. and Ishikawa, K.** “Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles,” *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 6, pp. 1758–1764, 1983.
- [11] **Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Zheng, Y. X., Zeng, H. M. and Friedrich, K.**
“Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 7,

pp. 3301–3304, 2001.

- [12] **Carotenuto, G., Her, Y.-S. and Matijević, E.** “Preparation and characterization of nanocomposite thin films for optical devices,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 2929–2932, 1996.
- [13] **Lu, Y., Li, X., Yin, X., Utomo, H. D., Tao, N. F. and Huang, H.** “Silica Aerogel as Super Thermal and Acoustic Insulation Materials,” *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)*, vol. 9, no. 04, p. 295, 2018.
- [14] **Yılmaz, Y.** “Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerogel ve silika aerogel sentezi ve karakterizasyonu.” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.
- [15] **Çil, İ.** “Uçucu Küllerin Beton Yapımında Kullanımı,” 2003, pp. 1–9.
- [16] **Zimmer, F. V.** “Fly ash as a bituminous filler,” 1970.
- [17] **Bech, N.** “Use of Fly Ash for Asphalt.” .
- [18] **Churchill, E. V. and Amirkhanian, S. N.** “Coal ash utilization in asphalt concrete mixtures,” *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 11, no. 4, pp. 295–301, 1999.
- [19] **Görhan, G. and Kahraman, İ., Başpınar, .E., Demir, M. S.** “Uçucu Kül Bölüm II: Kimyasal, Mineralojik ve Morfolojik Özellikler,” 2009.
- [20] **Tosun, K.** “Bağlayıcı Maddeler.”
- [21] **Gikunoo, E.** *Effect of fly ash particles on the mechanical properties and microstructure of aluminium casting alloy A535*, vol. 56. Citeseer, 2004.
- [22] **Yıldız, T. and Yıldız, C.** “soma termik santrali uçucu kül ve polipropilen atıklarının yeni bir malzeme üretiminde değerlendirilmesi,” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg.*, vol. 9, no. 2, pp. 163–169, 2003.
- [23] **Balo, F., Ucar, A. and Yucel, H. L.** “Development of the insulation materials from coal fly ash, perlite, clay and linseed oil,” *Ceramics-Silikaty*, vol. 54, no. 2, pp. 182–191, 2010.
- [24] **Yeşilay, S. and Akbey, U.** “Cam Dekorasyonunda Alternatif Bir Malzeme Olarak Uçucu Kül Kullanımının Araştırılması,” *Sanat ve Tasarım Derg.*, no. 20, pp. 301–313.

- [25] **Şengül, B.** “Tarımsal Toprakların Uçucu Küllerle Islahı,” 2009.
- [26] **Demir, E. and Yalçın, H.** “Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler,” *Türk Bilim. Derlemeler Derg.*, no. 2, pp. 70–79, 2014.
- [27] **Hepşen, T.** “Muğla Yatağan Linyitlerinde Uranyum Değerlendirilmesi,” *Bilim. Madencilik Derg.*, vol. 16, no. 3, pp. 1–19.
- [28] **Chua, H. T., Ng, K. C., Chakraborty, A., Oo, N. M. and Othman, M. A.** “Adsorption characteristics of silica gel+ water systems,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, no. 5, pp. 1177–1181, 2002.
- [29] **Uğurlu, A. and Salman, B.** “Phosphorus removal by fly ash,” *Environ. Int.*, vol. 24, no. 8, pp. 911–918, 1998.
- [30] **Uğurlu, M. Gürses, A. and Yalçın, M.** “Uçucu kül kullanılarak bazı inorganik iyonların kağıt atık sularından giderimi,” *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilim. Derg.*, vol. 15, pp. 223–231, 2003.
- [31] “Kömür Sektör Raporu (Linyit),” 2009.
- [32] **Sun, K. G., Li, Y. V., Saint John, D. B. and Jackson, T. N.** “pH-controlled selective etching of Al₂O₃ over ZnO,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 10, pp. 7028–7031, 2014.
- [33] “X-Işınları (XRD ve XRF) Analiz Birimi,” 2018. [Online].
URL1:Available:<https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/19/x-isinlari-xrd-ve-xrf-analiz-birimi>. Alındığı tarih:2018
- [34] **Uyanık, C.** “X-Işınları Kristalografisi.”
- [35] “X-Işını Floresans Spektrometresi.” [Online].
URL2:Available:<http://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-floresans-spektrometresi>. Alındığı tarih:2018
- [36] *Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)*. pp. 1–24.
- [37] “Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET).” [Online].
URL3:Available:<http://merlab.kastamonu.edu.tr/cihaz/bet-yuzey-alani-olcum-cihazi/>. Alındığı tarih: 2018
- [38] “Yapılarda Isı Yalıtımı ve Isı Yalıtım Malzemeleri.” [Online].
URL4:Available:<http://www.imo.org.tr/resimler/ekutuphane/pdf/10781.pdf>. Alındığı tarih:2018
- [39] **Şengül, Ümit** “Uçucu Kül ve Çevresel Etkileri” Afyonkocatepe Üni.

Fen Bilimleri Dergisi 7(1):89-104, 2007

- [40] **Butt, A., Farrukh A., Ghaffar, A., Duran, H., Oluz, Z., ur Rehman, H., Hussain, T., Ahmad, R., Tahir, A. and Yameen, B.** RSC Advances, 5, 77682–77688 (2015) ve Aleeza Farrukh, Attia Akram, Abdul Ghaffar, Sara Hanif, Almas Hamid, Hatice Duran, and Basit Yameen, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5(9), 3784–3793,201
- [41] **India Ram Singh, Laxman Singh , Satya Vir Singh** A Beneficiation of iron and aluminium oxides from fly ash at lab scale A Department of Chemical Engineering and Technology, Indian Institute of Technology (Banaras Hindu University), Varanasi 221005, India b Department of Chemistry, Faculty of Science, Banaras Hindu University, Varanasi 221005

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Kaan BİTİRİM
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 03/04/1990-Ankara
E-posta : kaan_bitirim@hotmail.com
Askerlik Durumu : Yapıldı

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2016, Bilkent Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Makine Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2018-2019	Samsun Makine Sanayi A.Ş	Makine Mühendisi
Ocak-Nisan 2017	Yalçın Patent	Patent Mühendisi
Şubat-Mayıs 2016	Bilkent Üniversitesi	CS-121 DersAsistanlığı
2015	TEGA Mühendislik	Stajyer
2014	EMEK Boru	Stajyer

YABANCI DİL: İngilizce, Almanca

KONFERANSLAR

- **Bitirim K.** (2018) NanoTR-14 (Nanoscience and Nanotechnology Conference, 22-25 September 2018, Çeşme, İzmir-Turkey)
- **Bitirim K.** (2018) International Eurasian Conferance On Science, Engineering and Technology (EURASIANSCIENTECH 2018, 22-23 November, Ankara-Turkey)